

RUBBER



Rekbare polymeerketens

Al duizenden jaren geleden gebruikten mensen in Centraal- en Zuid-Amerika natuurrubber voor hun kleding en gebruiksvoorwerpen. Als basis diende latex, het sap van de rubberboom. Sinds de negentiende eeuw kunnen chemici ook synthetisch rubber maken uit olieproducten.

Karakteristieke eigenschap van rubber is de elasticiteit – denk maar aan het elastiekje dat wordt gemaakt van natuurrubber. Onbehandeld zijn rubberpolymeren echter helemaal niet elastisch. Daarvoor moet het materiaal eerst ge vulkaniseerd worden: een proces waarbij zwavelbruggen *crosslinks* vormen tussen de polymeerketens.

Meer dan tweederde van al het rubber dat wereldwijd wordt geproduceerd is nodig om (auto)banden te maken. In elk onderdeel van een band zitten twee of drie verschillende

rubbersoorten. De precieze eigenschappen van deze rubbers worden bepaald door chemische toevoegingen, waaronder vulstoffen (zoals roet en silica) en hulpstoffen voor het vulkaniseren. Bandenmakers ontwikkelen ieder hun eigen geheime mengsel voor vulkanisatie. Onderzoekers breken zich ondertussen het hoofd over het goed mengen van de vulstoffen met het polymeer. Dat blijkt nog een hele opgave.

In deze Chemische Feitelijkeid

- De Context: Waar komt natuurrubber vandaan? En wat is eigenlijk het verschil met synthetisch rubber?
- De Basis: Waardoor is rubber zo elastisch? Hoe kun je de eigenschappen bijsturen met chemie?
- De Diepte: Autobanden worden steeds zwaarder belast. Welke eisen stelt dat aan de fabricage?

Al duizenden jaren geleden gebruikten mensen natuurrubber, maar pas sinds anderhalve eeuw lukt het om het **elastische polymeer** ook na te maken in het lab. Sindsdien is rubber niet meer te stuiten.

Onmisbaar natuurproduct

Rubber valt nauwelijks weg te denken uit onze moderne maatschappij. Ga maar na: auto's en fietsen kunnen niet rijden zonder banden met de elastische polymeren. Fabrieken draaien niet zonder lopende band. De Deltawerken hadden niet gebouwd kunnen worden zonder rubber blokken. Talloze blikken, potjes en containers zouden niet goed worden afgesloten zonder rubberen ringen en niet in elkaar gezet kunnen worden zonder lijm op basis van rubber. Speelgoed, kleding, schoenen, zadels en elektriciteitskabels bestaan niet zonder rubber. En niet te vergeten: waar zouden we zijn zonder elastiekjes?

HUILEND HOUT

Al zo'n drieduizend jaar geleden speelden Indianen uit zuidelijk Mexico met een massief rubberen bal, gemaakt uit het gedroogde latex (sap) van de rubberboom *Hevea brasiliensis*. De Spaanse veroveraars die het balspel eeuwen later zagen waren verbaasd over de hoog stuitende bal en dachten dat die was behekst. Dit was de eerste kennismaking van westerlingen met natuurrubber. De kolonisten brachten twee van die rubberballen mee terug naar Europa. Het materiaal



Latex uit de rubberboom is een emulsie, een witte melkachtige vloeistof van rubberdeeltjes in water. De biologische rol van latex is bescherming van de boom en opslag van voedingsstoffen.

heette destijds *caoutchouk*, volgens de overlevering naar het Indiaanse woord *cahuchu* dat 'hulend hout' betekent. De naam leeft in het Duits en Frans nog voort. In 1770 ontdekte de Brit Joseph Priestly per ongeluk dat het spul potloodstrepen kon wegwrijven. Hij noemde het materiaal daarom naar het Engelse woord voor wrijven of uitgummen: *to rub*.

Eind negentiende eeuw smokkelden Britse handelsreizigers een groot aantal zaden van de Heveaboom naar Europa om de rubberproductie ook in onze contreien op te starten. Het grootste deel van de zaadjes overleefde de reis niet, een klein deel werd verder getransporteerd naar de koloniën Sri Lanka (Ceylon) en Singapore. Pas tegen het begin van de twintigste eeuw hadden de Britten succesvolle rubberplantages aangelegd in Maleisië. Al snel waren die efficiënter en productiever dan oudere plantages in Zuid-Amerika. In 1920 telde Maleisië zo'n 175.000 hectare plantages. Natuurrubber wordt tegenwoordig voor-

namelijk geproduceerd door zogenaamde *smallholders*, boeren die zelf latex tappen uit hun bomen. De bulk van het latex komt uit Azië (Thailand, Indonesië en Maleisië), die tekenen voor ruim negentig procent van de totale wereldproductie.

CHEMISCHE BRUGGEN

Latex die uit de rubberboom wordt gewonnen is een emulsie, een witte melkachtige vloeistof van vaste rubberdeeltjes in water. Om van latex natuurrubber te maken laat men het eerst uitvlokken onder invloed van zuur – vaak mierenzuur. De vlokken worden door een wringer geleid tot vellen ruwe natuurrubber en vervolgens gedroogd. Daarna gaan de vellen naar de fabriek. Dit onbehandelde rubber heeft ook enkele toepassingen – onder andere als lijm. Voor het vervaardigen van een natuurrubbermengsel wordt eerst door masticeren/plasticeren



Foto: Margreet Frowijn, www.rmf.nl

Er zijn ook planten die latex geven. De ficus is een bekende, maar ook euphorbia's (de wolfsmelkfamilie) en de gewone paardenbloem. Het witte sap uit de steel is latex waaruit je in principe rubber zou kunnen maken. Deze planten geven echter zo weinig latex dat het commercieel niet interessant is.

LATEX ONTLEED

polyisopreen	36%
aminozuren en stikstofbasen	0,3%
neutrale lipiden	1%
eiwitten (meer dan 200 soorten)	1,6%
fosfolipiden	0,6%
inositol-koolwaterstoffen	1,5%
zouten (K,P en Mn)	0,5%
water	58,5%

RUBBERALLERGIE

Een klein deel van de bevolking is allergisch voor natuurrubber. Oorzaak zijn bepaalde eiwitten die voorkomen in de latex van de Hevea-rubberboom. Deze eiwitten kunnen uit de latex gewassen worden – een proces dat heel nauwkeurig moet verlopen. Het levert hypoallergeen rubber op, dat wordt gebruikt in operatiehandschoenen, catheters en condooms. Het is veel duurder dan gewoon rubber. Om tijd en geld te sparen wassen producenten soms niet vaak genoeg, of wordt het waswater niet voldoende verschoond. Dat kan rubber opleveren met een te hoog eiwitgehalte. Een alternatieve bron voor latex is de Guayuleplant (*Parthenium argentatum*), die geen allergene eiwitten produceert. Het winnen van latex is bij deze plant echter veel bewerklijker dan bij de Heveaboom: de Guayulestruik moet eerst in z'n geheel vermalen worden, waarna het latex uit het haksel wordt geëxtraheerd.



de ketenlengte verkort. De rubber krijgt hierdoor een plastisch karakter, zodat vulstoffen en hulpstoffen kunnen worden ingemengd. Voor de meeste toepassingen is dat niet bepaald handig. Daarom wordt het ruwe rubber ge vulkaniseerd, een proces waarbij de polymeerketens aan elkaar worden geknoopt met chemische bruggen ofwel *crosslinks*. Ook het ruwe polymeermengsel van synthetisch rubber moet worden ge vulkaniseerd.

Vulkanisatie is vaak de laatste stap bij het maken van een rubberproduct. Afhankelijk van de gewenste eigenschappen mengt men het rubber eerst met vulstoffen en hulpstoffen, zoals roet en silica. Vervolgens wordt het in een vorm geperst (bijvoorbeeld bij banden) of wordt een mal ondergedompeld in vloeibare latex (zoals bij condooms en handschoe-

nen). Wanneer die mal wordt verhit gaat het rubber vulkaniseren. Daarna is het product klaar voor gebruik.

CONCURRENTIE

Wetenschappers wilden graag weten uit welke chemische verbinding natuurrubber bestaat, zodat ze het in het lab konden namaken. In 1860 stelde de Britse chemicus Charles Williams voor het eerst vast dat de bouwsteen van natuurrubber het molecuul isopreen was. Een paar jaar later lukte het hem om isopreen in het laboratorium te polymeriseren. Deze synthetische variant was echter veel te duur om te concurreren met natuurrubber.

Dat veranderde door het tekort aan natuurrubber als gevolg van de Eerste Wereldoorlog. De aanvoer van natuurrub-

NITROSAMINEN

In de jaren tachtig kwam synthetisch rubber in opspraak vanwege het vrijkomen van kankerverwekkende nitrosaminen uit fopspenen voor baby's. Nitrosaminen zijn vluchtige stoffen die bijvoorbeeld ontstaan bij het roken van sigaretten of het grillen van vlees. Ze worden gevormd via de volgende reacties:



Onder bepaalde omstandigheden blijken de bestanddelen van rubbermengsels eveneens nitrosaminen te kunnen vormen. Ze ontstaan tijdens de verwerking van rubber wanneer secundaire stabiele aminen zoals versnellers en antioxidanten reageren met nitroseerbare stoffen (NO_x -vormers). Vooral synthetische rubbers bevatten dergelijke secundaire aminen, maar tegenwoordig worden hulpstoffen die nitrosaminen kunnen vormen niet meer gebruikt. |

ber uit zuid-oost Azië viel weg door de Japanse bezetting. Onder andere Duits onderzoek naar synthetische rubbers was succesvol. In 1933 werd Buna S uitgevonden: een hard, sterk maar flexibel rubber van butadiëen en styreen. Nog steeds bestaat de helft van de wereldproductie uit dit materiaal, dat nu bekend staat als SBR (Styreen Butadiëen Rubber). Het zit voornamelijk in banden. Na de wereldoorlogen ging de ontwikkeling van synthetisch rubber door. Sinds 1960 is het productievolume van kunst rubber hoger dan dat van natuurrubber. Tegenwoordig bestaat zo'n zestig procent van de wereldwijde productie uit synthetisch rubber. |

VAN BOOM TOT ELASTIEKJE



Latex zit onder de bast van de *Hevea brasiliensis* in aders die als een spiraal om de stam heendraaien onder een hoek van zo'n dertig graden. Zo weet een rubber tapper altijd waar de latex zit.



De rubber tapper maakt dan een snee in de lengte van de ader en hangt er een bakje onder – vaak een halve kokosnoot. Na één nacht is dat bakje gevuld met circa vijftig gram latex.



Het verzamelde latex wordt verdund met water, gefilterd en gemengd met een zuur waardoor de rubberdeeltjes samenklonteren. Na enkele uren worden de natte vellen rubber uitgewrongen.



De vellen ruw natuurrubber worden gedroogd, gestapeld en geperst tot balen. Tegenwoordig worden de droge brokken ook wel vermalen en bij 140 °C tot balen geperst.



Vóór verwerking wordt het ruwe rubber gemasticeerd om het zacht en plastisch te maken. Daarna wordt het gemengd met vulstoffen en vulkanisatiemiddelen.



Het ongevulkaniseerde rubber wordt over cilinders geperst tot holle buizen. Daar vulkaniseert het onder hoge temperatuur en druk. Uit de holle buizen worden plakjes gesneden: de elastiekjes.

Rubber dankt zijn elasticiteit aan de dwarsverbindingen tussen de polymeerketens. Die worden aangelegd door het materiaal te **vulkaniseren** met zwavel. Maar ook andere factoren bepalen de eigenschappen van rubber.

Flexibel dankzij dwarsliggers

Het belangrijkste kenmerk van rubber is de elasticiteit: het materiaal veert na vervorming weer terug in zijn oorspronkelijke vorm. Vandaar ook de naam elastiekje. Die veerkracht is te danken aan de polymeerketens waaruit rubber bestaat. Ze liggen in een elastiekje als spaghetti door elkaar: rek je zo'n elastiekje uit, dan moeten de ketens netjes langs elkaar gaan liggen en dat kost kracht.

Er is echter meer aan de hand. Als de polymeren alleen maar losse spaghetti zouden zijn, zou je de kluwen makkelijk uiteen trekken en zouden de slierten niet zomaar terugveren naar hun oorspronkelijke vorm. Het materiaal is dan niet elastisch, maar plastisch ofwel vervormbaar. Het bevat geen bruggetjes (*crosslinks*) tussen de polymeerketens. Deze bruggetjes

zorgen ervoor dat de ketens na het uitrekken teruggetrokken worden naar hun oorspronkelijke vorm. Het aanleggen van de crosslinks heet vulkaniseren – naar de Romeinse vuurgod Vulcanus.

ZWAVEL

Waarschijnlijk was de Amerikaan Charles Goodyear (naar wie de bekende autobandenfabriek is vernoemd) de eerste die een polymeermengsel vulkaniseerde. Het verhaal gaat dat Goodyear ooit een klodder natuurrubberlatex, waarin zwavel was gebruikt als antikleefmiddel, op een kachel liet vallen. Toen hij het weer oppakte was het materiaal niet gesmolten, maar hard en elastisch geworden. Er waren, zoals pas veel later uit onderzoek bleek, crosslinks gevormd van zwavelbruggen.

Goodyear ontdekte dat het bijzondere materiaal ontstond wanneer hij de latex vier uur lang onder druk verhitte bij 130 °C, in aanwezigheid van stoom plus een paar procent zwavel. Deze methode wordt nog steeds toegepast, want vulkaniseren met zwavel is goedkoop en geeft rubber goede mechanische en elastische eigenschappen. Wel hebben rubberproducenten het proces inmiddels sterk verbeterd. Zo gebruikt iedere fabrikant zijn eigen mengsel van versnellers voor de vulkanisatiereactie, waardoor het proces tegenwoordig in enkele minuten verloopt.

CONDOOMS

Het vulkanisatieproces bepaalt voor een belangrijk deel de eigenschappen van rubber, maar er zijn meer factoren. Bijvoorbeeld de moleculen waar-



Charles Goodyear ontdekte dat vulkaniseren met 30 à 40 procent zwavel een keihard plastic oplevert. Het werd eboniet genoemd, omdat het als vervanger van ebenhout moest dienen. Tegenwoordig worden er nog bowlingballen van gemaakt.

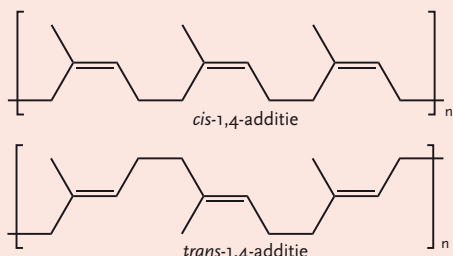
uit het polymeer is opgebouwd. Toen van natuurrubber eenmaal de chemische bouwsteen isopreen ontdekt was, dacht men dat het materiaal makkelijk in het lab na te maken zou zijn. Synthetisch polyisopreen bleek echter net even andere eigenschappen te bezitten dan de natuurlijke variant.

Natuurrubber heeft bijvoorbeeld een heel hoge trek- en scheursterkte. Je kunt er moeiteloos heel dunne (latex)films van maken die niet snel scheuren – bijvoorbeeld voor condooms en catheters. Dat komt niet alleen door de structuur van het natuurlijke polymeer, maar ook door het kristalliseren onder rek.

GEVOELIG

Het materiaal heeft echter ook nadelen. Natuurrubber verouderd bijvoorbeeld vrij snel: in de loop der tijd worden steeds meer polymeerketens afgebroken, waardoor het materiaal bros wordt. Een oud elastiekje is daarom soms hard en brokkelig.

NATUURRUBBER

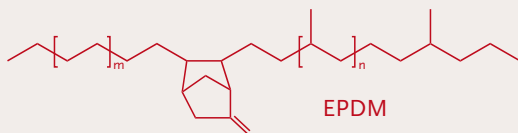


In natuurrubber zitten de afzonderlijke isopreenbouwstenen allemaal in een zogeheten *cis*-1,4-configuratie. Hierdoor zijn de ketens erg recht.

Een *trans*-1,4-configuratie (waaruit 1,5 procent van synthetisch polyisopreen bestaat) zorgt voor een knik in de keten. Als natuurrubber wordt uitgerekt kunnen de rechte ketens heel netjes dicht tegen elkaar aan gaan liggen, waardoor ze veel interactie met elkaar hebben. Dit proces heet stress-kristallisatie.

VEROUDERING

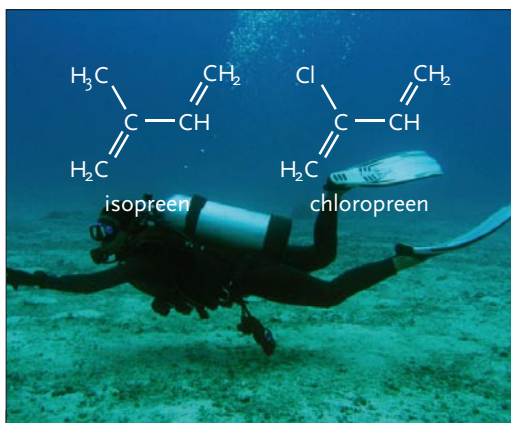
Een groot probleem van rubber is de veroudering. Synthetische varianten zonder dubbele bindingen in de hoofdketen, zoals EPDM (ethyleen-propyleen-dieen-monomeer rubber) verouderen veel langzamer dan onverzadigde rubbers. EPDM wordt gebruikt in bijvoorbeeld raamprofielen en dakbedekking. Om de veroudering door ozon tegen te gaan kan natuurrubber (NR) en SBR (onverzadigd rubber) worden gemengd met verzadigde rubbers, zoals EPDM. Dat is niet zo eenvoudig, want vergeleken met rubbers met veel dubbele bindingen in de hoofdketen is de verbinding minder polair en minder reactief tijdens de vulkanisatie. Bovendien mengt EPDM slechter met de vulstoffen en vulkanisatiemiddelen, waardoor die voornamelijk in het deel



met natuurrubber gaan zitten. Een ongelijkmatig gevulkaniseerd rubbermengsel met slechte eigenschappen is het resultaat.

Onderzoekers van het Dutch Polymer Institute koppelden daarom een vulkanisatieversneller aan EPDM. Daarna mengde men dit materiaal met bijvoorbeeld natuurrubber of SBR. De vulkanisatie van dit mengsel verliep veel gelijkmatiger en de vulkanisatiegraad was evenredig verdeeld over het hele netwerk. Ook aan de Universiteit Twente koppelden onderzoekers zijgroepen aan EPDM. Zij deden dat juist om de polariteit van het polymeer te veranderen. Daardoor mengt het veel beter met SBR. Een optimale zijgroep is echter nog niet gevonden. |

Oorzaak is het grote aantal dubbele bindingen, die heel gevoelig zijn voor UV-straling en voor ozon en zuurstof. Daarnaast kunnen bruggen van drie of meer zwavelatomen ook breken. Daardoor veranderen de eigenschappen van het rubber. Een andere manier van crosslinken zou dan ook welkom zijn, maar is in de praktijk niet zo eenvoudig te vinden. Peroxide is een veelgebruikt alternatief voor zwavel als vulkanisatiemiddel. Hierbij ontstaan geen zwavelbruggen, maar worden de koolstofatomen rechtstreeks met elkaar verbonden. Deze methode is duurder, maar levert wel rubber op dat minder gevoelig is voor veroudering. Een nadeel is dat de mechanische eigenschappen zoals treksterkte en scheursterkte veel lager zijn.



Duikpakken en wetsuits zijn gemaakt van de synthetische rubber neopreen. Dit is opgebouwd uit chloropreen. Dankzij een chlooratoom in de bouwsteen verschilt neopreen qua eigenschappen sterk van natuurrubber, dat is opgebouwd uit isopreen.

Ook warmte en vervorming zijn funest voor rubber. Dit zorgt namelijk voor stress op de polymeerketens, waardoor bindingen kunnen breken en het rubber zijn sterkte verliest. Maar ook kou kan slecht uitpakken. Rubbers kristalliseren als de temperatuur lager is dan hun glas-temperatuur – een proces dat bij kamertemperatuur heel langzaam plaatsvindt. Als rubber verouderd is door kristallisatie kan het door verwarmen echter weer elastisch gemaakt worden.

OLIEPRODUCT

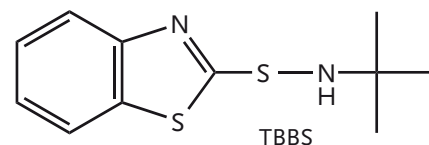
Dankzij de uitvinding van synthetisch rubber kregen chemici veel meer invloed op de eigenschappen van het materiaal. Producenten kunnen sindsdien kiezen uit verschillende bouwstenen. Kunst rubber is namelijk een olieproduct, dat wordt opgebouwd uit monomeren zoals styreen, butadien of synthetisch isopreen. Een groot verschil met natuurrubber, want de latex waaruit dat gemaakt wordt is zelf al een polymeer. De monomeren worden uit aardgas en gekraakte olie (nafta) gewonnen en vervolgens aan elkaar geknoopt via een polymerisatiereactie. Afhankelijk van de rubbersoort wordt bijvoorbeeld een condensatiereactie, radicaalreactie of een zogenaamde Ziegler-Natta polymerisatie gebruikt.

Door andere monomeren toe te passen kan men heel precies de eigenschappen van het eindproduct bepalen. Zo zijn sommige synthetische rubbers inert gemaakt. Een voorbeeld is neopreen, het materiaal waar surf- en duikpakken van

VULKANISEREN

Vulkaniseren is de laatste stap bij het maken van (auto)banden; producenten gebruiken hierbij vrijwel uitsluitend zwavel als vulkanisatiemiddel. De zwavelbruggen die gevormd worden tijdens het proces kunnen uit één of meerdere zwavelatomen bestaan. Het type en de hoeveelheid bruggen bepalen voor een belangrijk deel de eigenschappen van het uiteindelijke product.

Om de vulkanisatiereactie te starten is zinkoxide nodig als activator – meestal in combinatie met stearinezuur als ligand. Vulkaniseren door alleen te verhitten met zwavel duurt echter uren. Daar willen de bandenfabrikanten natuurlijk niet op wachten. Daarom voegen ze naast een activator een cocktail van versnellers toe. Welke mix dat is, is het geheim van de producent en valt niet meer te achterhalen als de band eenmaal gereed is. Vaak heeft een versneller een amine- en zwavelgroep. Een verbinding die vaak gebruikt wordt is N-tert-butyl-2-benzothiazool sulfenamide (TBBS). Onduidelijk



is hoe de activator en versnellers precies werken. Wetenschappers zijn het namelijk niet eens over het mechanisme van de vulkanisatie: sommigen stellen een radicalair mechanisme voor, anderen denken aan een ionisch mechanisme.

Een modern vulkanisatieproces vindt bij circa 180 °C plaats en duurt daardoor slechts enkele minuten tot een kwartier. Daarna koelt de 'verse' band rustig af, waarbij de reactie nog doorloopt. De tijd van verhitten en afkoelen is precies berekend. Want zou de band te lang worden verhit, dan worden de gevormde zwavelbruggen weer verbroken en veranderen de eigenschappen van de band. |

worden gemaakt. De bouwsteen van neopreen is chloropreen (2-chloor-1,3 butadien). Chemisch gezien lijkt die erg veel op isopreen (2-methyl-1,3 butadien) dat de bouwsteen is van natuurrubber. Het enkele chlooratoom zorgt ervoor dat neopreen veel bestendiger is tegen koolwaterstoffen dan natuurrubber. Daardoor is het ook bruikbaar als grondstof voor lijm en in slangen en afdichtingen voor auto's. Een ander voorbeeld is het polymeer EPDM, dat geen dubbele bindingen bevat en gebruikt wordt in rubbers die minder snel verouderen. |

De band vormt één van de belangrijkste onderdelen van een auto. Bepalend voor de veiligheid is vooral het loopvlak, het deel dat de weg raakt. Daar gaat dan ook het meeste **onderzoek** in zitten.

Een complexe band

Je zou het misschien niet verwachten, maar rubberbanden behoren tot de belangrijkste producten van onze gemotoriseerde tijd. Zo'n 70 procent van al het rubber dat wereldwijd wordt geproduceerd zit in de banden van auto's, motoren, vrachtwagens, fietsen en vliegtuigen. In totaal gaat het om zeventien miljoen ton rubber per jaar.

Autobanden zijn bovendien niet zomaar een stukje rubber. Ze zijn opgebouwd uit tientallen onderdelen, die ieder weer uit tientallen materialen zijn samengesteld. Grofweg kun je zeggen dat elk onderdeel voor de helft uit rubber bestaat, meestal een mengsel van twee of drie soorten. De andere helft bestaat uit vulstoffen zoals roet en silica, weekmakers en hulpstoffen zoals zwavel en de versnellers en activatoren voor de vulkanisatie van het rubber. Het maken van het juiste mengsel van al deze verbindingen is een ware kunst, die *compounden* wordt genoemd. Goed uitgevoerd levert dit proces rubbers op met de gewenste eigenschappen.

Bandenfabrikanten doen veel research op dit terrein. Het meeste onderzoek wordt gedaan aan het loopvlak van de band – het deel dat de weg raakt en waar het profiel in zit. Belangrijkste eigenschappen zijn een goede grip op een droog en nat wegdek, weinig slijtage en een lage 'warmteopbouw'. Bij de wrijving die ontstaat als gevolg van de rolweerstand van de band kan het rubber de hitte niet meer kwijt en wordt het steeds warmer – het materiaal bouwt letterlijk warmte op.

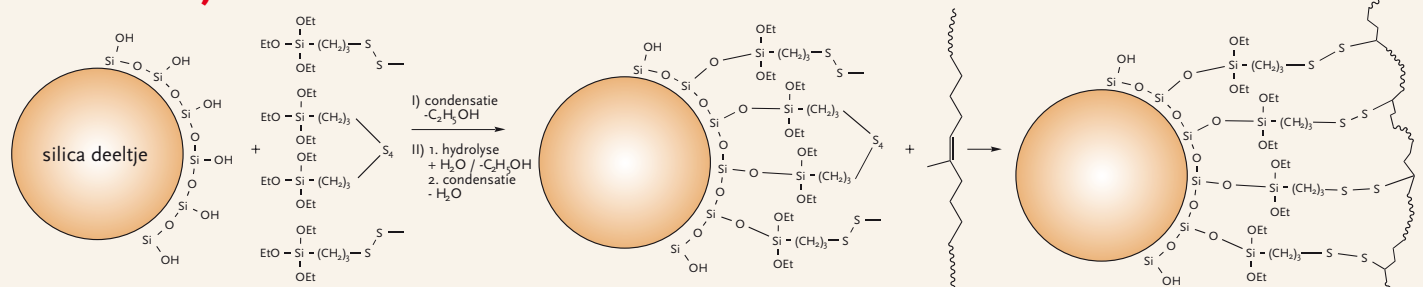
LASTIG DILEMMA

In het loopvlakmengsel zit doorgaans ISBR (Styreen Butadien Rubber), een copolymeer van styreen en butadien. De verhouding tussen deze twee componenten bepaalt het glaspunt van het polymeer: de temperatuur waaronder het polymeer niet meer elastisch maar hard en glasachtig is. Hoe lager het glaspunt, des te lager de warmteopbouw in de band. De grip op nat wegdek wordt echter slechter bij een lager glaspunt. Door één eigenschap te

grondstof	functie
SBR	polymeer
ISAF	roet
olie	weekmaker
zinkoxide	activator
stearinezuur	activator
IPPD	antiozonant
TMG	antioxidant
TBBS	versneller
TMTD	secundaire versneller
zwavel	vulkanisatiemiddel

verbeteren, verslechtert helaas de andere. Een lastig dilemma voor bandenmakers. Bij toeval vonden onderzoekers een oplossing voor dit dilemma. Chemiebedrijf Degussa testte allerlei versnellers uit voor het vulkaniseren van rubber. Eén van de stoffen, de silaanverbinding bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide, bleek een verbinding aan te gaan met de silicadeeltjes die als vulstof in het rubbermengsel zitten. Normaal gesproken zitten die deeltjes als gehaktballetjes tussen spaghettislierten.

SILICABOLLETJES

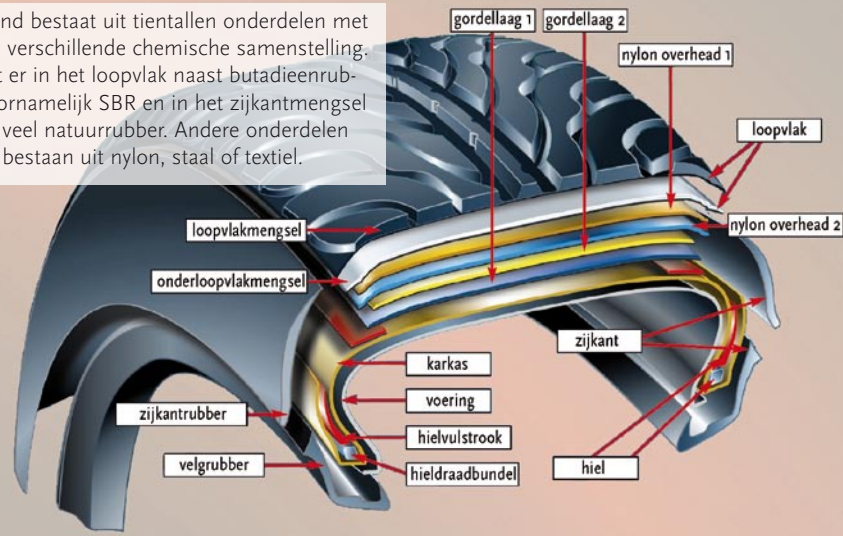


De eigenschappen van synthetisch rubber verbeteren sterk door silicadeeltjes chemisch te binden aan de rubberpolymeren. Daartoe wordt eerst een silaanverbinding als bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide aan het silica gebonden. Die verbinding bestaat uit twee groepen van een siliciumatoom met drie ethoxygroepen en een alkylgroep, die door middel

van een zwavelgroep aan elkaar zitten. De ethoxygroepen reageren met de hydroxylgroepen op het silicadeeltje, waarbij ethanol vrijkomt. Zo is het silicadeeltje bedekt met een laagje silaan met zwavel aan het uiteinde. De zwavel reageert tijdens het vulkaniseren met het polymeer, zodat de silicadeeltjes aan het polymeer binden.

WAT ZIT ER IN EEN AUTOBAND?

Een band bestaat uit tientallen onderdelen met elk een verschillende chemische samenstelling. Zo zit er in het loopvlak naast butadieenrubber voornamelijk SBR en in het zijkantmengsel juist veel natuurrubber. Andere onderdelen bestaan uit nylon, staal of textiel.



Bron: Vredestein

Ze glijden er gemakkelijk tussendoor of plakken er een beetje aan vast. Bovendien mengen ze niet zomaar met een polymeer. Silica is polair, het rubbermengsel apolair. Het silica zal dus gaan klonteren als er geen maatregelen worden genomen. Door de reactie tussen silica en silaan (de zogeheten *coupling agent*) worden de bolletjes chemisch aan de polymeerketens gebonden. Dat zorgt voor een veel sterker polymeernetwerk.

Bandenfabrikant Michelin maakte begin jaren negentig de eerste band met deze silica-silaan-technologie. Zowel de grip, slijtage als rolweerstand bleken te verbeteren zonder dat op een ander vlak werd ingeleverd. SBR zorgt samen met silica voor de goede combinatie van deze drie eigenschappen. Natuurrubber combineert trouwens minder goed met silica – onder andere doordat eiwitten in dit rubber competitie met silica aangaan om de binding met silaan.

ALCOHOL

Sinds de primeur van Michelin wordt in bijna alle autobanden het silica-silaan systeem toegepast. Al heeft het proces een keerzijde: de ethanol die vrijkomt tijdens de reacties. Deze alcoholverbinding moet goed afgevoerd worden, anders veroorzaakt hij zwakke plekken in de band. Waar ethanol verdampst kunnen bijvoorbeeld belletjes in het rubber ontstaan. Overigens kan het ook gebeuren dat de silaanverbinding niet volledig reageert, maar pas later als de band al klaar is. Ook daarbij komt ethanol vrij en kunnen dus alsnog zwakke plekken ontstaan.

Aan de Universiteit Twente werd dit probleem aangepakt. Onderzoekers ont-

wikkelden nieuwe silaanverbindingen, die sneller reageren en minder ethanol afscheiden. Dat kan bijvoorbeeld door ethoxygroepen in een veelgebruikte silaanverbinding als bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide te vervangen door methylgroepen. De beste kandidaat die ze in Twente hebben gevonden is echter nog te duur voor commerciële toepassingen.

Een alternatieve methode om de vulstoffen beter aan het polymeer te binden is de polaire deeltjes te bedekken met een laagje apolair materiaal dat goed mengt met het rubber. Dit coaten onderzoekt de Universiteit Twente met behulp van plasmatechnologie. Via plasmapolymerisatie wordt daarbij een laagje gepolymeriseerd acetyleen op de deeltjes aangebracht. De ontstane coating bestaat uit een laag apolair organisch materiaal met dubbele bindingen. Daardoor mengt het veel beter met de rubberdeeltjes. Het coaten van silica lukt al goed, maar de onderzoekers zoeken nog naar methoden om ook roetdeeltjes goed te bedekken.

RECYCLING

Alleen al in de EU worden per jaar zo'n 300 miljoen banden (circa drie miljoen ton) afgedankt. Recyclen is cruciaal, want sinds 2006 mogen banden niet meer op de stortplaats belanden. Voor het recyclen wordt een band eerst *geschredderd* en schoongemaakt. Bijna 15 procent van een band bestaat uit hulpstoffen zoals vezels en staalraad. Hoe beter deze worden verwijderd, hoe hoger de kwaliteit van het gerecyclede materiaal. Daarna wordt het rubber vermalen tot granulaat of poeder. De manier waarop dit gebeurt bepaalt waarvoor het materiaal hergebruikt kan worden: granulaat vindt zijn weg naar rubbertegels en bermplaatjes, terwijl hoogwaardig poeder kan worden bijgemengd in rubber voor banden. Dit laatste heeft zelfs voordelen voor de band: het rubber verouderd minder snel. Verder is ontluchting van het rubber tijdens de vulkanisatie makkelijker.

Oud rubber kan ook volledig worden afgebroken door het te verbranden in ovens, waarbij de warmte weer benut wordt. Hierbij komt wel CO₂ vrij. Een alternatief is het *devulkaniseren* van rubber, een procédé waar onder andere de universiteiten van Twente en Groningen onderzoek naar doen. Hierbij worden de crosslinks tussen de polymeerketens verbroken, waardoor het rubber weer opnieuw verwerkt en ge vulkaniseerd kan worden. Dit gebeurt in een extruder waarin de ge vulkaniseerde rubberstukjes worden verwerkt tot een smeulige massa die gemakkelijk met nieuw rubber te mengen is.



SUPERBUS

Aan de TU Delft is een onderzoeksteam onder leiding van Wubbo Ockels bezig met een superbus die straks 250 km/u moet kunnen rijden. Vredestein ontwikkelde voor dit project speciale banden met de afmeting van een vrachtwagenband (22 inch) en het uiterlijk van een sportwagenband. Ze zijn goedgekeurd voor een snelheid van 270 km/u, maar hebben in tests al 340 km/u doorstaan. Ze kunnen per stuk 1600 kg dragen.

Zulke grote snelheden en belasting stellen hoge eisen, zowel aan de constructie als aan de gebruikte versterkingsmaterialen en *compounds*. De exacte details over de samenstelling van het materiaal zijn geheim. Bekend is wel dat voor het loopvlak een rubbermengsel wordt gebruikt met een grote hoeveelheid S-SBR (*Solution Styrene Butadiene Rubber*), waardoor zowel op nat als droog wegdek een grote tractie wordt bereikt.



Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- C.M. Blow (Ed), *Rubber Technology and Manufacture*, Oxford University Press (1982), ISBN 978-0408005876.
- W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hansens Publishers (1989), ISBN 978-1569900383.
- A.D. Roberts (Ed), *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford University Press (1988), ISBN 978-0198552253.

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.pslc.ws/macrog.htm: uitgebreide educatieve website over rubber.
- www.rubber-stichting.info: website van de Rubber Stichting
- www.iisrp.com/synthetic-rubber.html: info over verschillende typen rubber.
- www.bouncing-balls.com/index2.htm: site met veel achtergrondartikelen – inclusief historisch overzicht.
- <http://chemistry.about.com/sitesearch.htm?terms=rubber&SUName=chemistry&TopNode=3058&type=1>: experimenten met en informatie over rubber.
- www.goodyear.ca/tire_school/howtomake.html: uitleg van hoe een (auto)band wordt gemaakt.
- www.polymers.nl: website Dutch Polymer Institute.

VOOR OP SCHOOL

1. Noem de belangrijkste verschillen tussen natuurrubber en synthetisch rubber.
2. Wat is het onderscheid tussen een emulsie en een dispersie? Wat gebeurt er op moleculair niveau bij het uitvlokken van een emulsie?
3. Rubber is een elastomeer (thermoset), eboniet is een thermoharder. Licht de verschillen toe op moleculair niveau.
4. Isopreen vormt een basisbouwsteen in de stofwisseling van veel planten. Behalve in latex vind je ook isopreen in geuren en kleurstoffen. Zoek een biochemische syntheseroute in planten met isopreen als metabooliet.

Charles Goodyear (1800-1860) staat te boek als de ontdekker van het vulkanisatieproces. Hij verzilverde zijn vondst echter niet en stierf arm. De Brit Thomas Hancock kreeg jaren later het ge vulkaniseerde materiaal van Goodyear in handen. Hij wist niet hoe de Amerikaan het natuurrubber had bewerkt, maar realiseerde zich wel de potentie ervan. Hij leidde af dat het proces met zwavel te maken moest hebben door de gele vlekken die op het rubber waren achtergebleven. Hancock maakte het na, vroeg er in 1843 patent op aan en werd er wél rijk van.



5. Geef het schema van de radicaalpolymerisatie van synthetisch isopreen.
6. Zwavel bestaat (deels) uit S₈-ringen. Wat is het effect van verhitting van zwavelbloem op deze S₈-ringen? Welke rol speelt de ringopening bij vulkanisatie van rubber?
7. Veroudering en verbrossing van (onverzadigd) rubber verloopt onder invloed van UV-licht. Op moleculair niveau speelt vorming van allylradicalen een rol. Licht dat mechanisme toe. Waardoor is dit bij verzadigde rubbers geen probleem?
8. Leg het begrip condensatiereactie uit aan de hand van de reactie tussen silica (SiO₂) en bis-(triethoxysilylpropyl)tetra-sulfide.
9. Natuurrubber en neopreen verschillen slechts één chlooratoom. Verklaar het verschil in eigenschappen op moleculair niveau. Welke invloed heeft het chlooratoom op de eigenschappen van neopreen?
10. Vulkanisatie gaat met zwavel. Zoek andere crosslinkers tussen ketens en karakteristieke groepen. Wat bepaalt de keuze van een reagens?

COLOFON

Chemische Feitelikheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt drie maal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:

Alexander Duyndam (C2W)
Marian van Opstal (Bèta Communicaties)
Arthur van Zuylen (Bèta Communicaties)
Gerard Stout (Noordelijke Hogeschool Leeuwarden)

Basisontwerp: Menno Landstra

Redactie en realisatie:

Bèta Communicaties
tel. 070-306 07 26
betacom@planet.nl

Uitgever:

Roeland Dobbelaer
Bèta Publishers
Postbus 249, 2260 AE Leidschendam
tel. 070-444 06 00
fax 070-337 87 99
info@betapublishers.nl

Abonnementen opgeven:

Abonnementenland
De Trompet 1739, 1967 DB Heemskerk
tel. 0900-226 52 63
(€ 0,10 per minuut)
aboservice@aboland.nl

Abonnementen kunnen elk moment ingaan. Abonnementen worden automatisch verlengd tenzij vóór 1 november van het lopende jaar een schriftelijke opzegging is ontvangen.

Abonnementen:

- papieren editie en toegang tot digitaal archief op internet: (inclusief verzamelmap): € 75,-
KNCV- en KVCV-leden: € 65,-
- alleen toegang tot digitaal archief op internet: € 60,-
KNCV- en KVCV-leden: € 50,-

RUBBER

editie 54
nummer 241
november 2007

Met dank aan:

- Dr. Ir. Louis Reuvekamp, Vredestein Banden R&D, reuvekamp@vredestein.com
- Dr. Ir. Beno Pol, Vredestein Banden R&D, polb@vredestein.com
- Dr. Wilma Dierkes, Universiteit Twente, w.k.dierkes@utwente.nl
- Ben van Baarle LPRI, Rubber-Stichting TNO Quality Services BV, ben.vanbaarle@quality.tno.nl