

# Natuurrubber

## Inleiding

Het ICN wordt steeds vaker betrokken bij het behoud van (kunst)voorwerpen die moderne materialen bevatten. Eén van die materialen is natuurrubber. Wat is natuurrubber, waar komt het vandaan, hoe wordt het gemaakt, wat wordt ervan gemaakt, hoe lang blijft het goed? Vragen die ter sprake komen in dit informatieblad, waarin natuurrubber en de minder vaak voorkomende varianten gutta percha en balata beschreven worden. Verder worden de geschiedenis, de toepassingen, de degradatie en de conservering van voorwerpen gemaakt van natuurrubber onder de loep genomen.

## Naam

Natuurrubber (Ne)  
Caoutchouc (Fr)  
Kautchuk (Du)  
Natural Rubber (En)

## Natuurrubber

Rubber is het elastische product dat verkregen wordt uit diverse tropische gewassen, met name de rubberboom, *Hevea brasiliensis*. Het melksap (de latex) wordt van de boom afgetapt door sneden in de stam te maken. Latex bestaat voor ongeveer 60% uit water, 4% uit ander materiaal en de rest is rubber. De rubber bevindt zich als kleine bolletjes met een doorsnede van 0,3-0,5 µm in de waterige oplossing. Door aan de latex mierenzuur toe te voegen, scheidt de rubber zich af (coagulatie).

Deze ruwe rubber wordt verwerkt tot vellen die worden gerookt en gedroogd waardoor zij bruin van kleur worden (sheet rubber) of alleen worden gedroogd tot dunnere witte vellen (crêpe rubber). Wat in het dagelijks leven rubber wordt genoemd, is het reactieproduct van de rubber met zwavel: ge vulkaniseerde rubber. Dit procédé is nodig omdat ruwe rubber in de winter zo hard als een plank wordt en dan zijn belangrijkste eigenschap, elasticiteit, verliest. In de zomer wordt ruwe rubber kleverig. Door vulkanisatie wordt rubber bij zeer lage temperaturen niet meer hard en pas kleverig bij veel hogere temperaturen. Bovendien verbeteren ook andere eigenschappen bij de vulkanisatie, zoals de elasticiteit, de trekvastheid, de scheurvastheid en de weerstand tegen slijtage.

## Gutta percha

Gutta percha is het gedroogde melksap van verschillende tot de familie *Sapotaceae* behorende bomen, maar het wordt vooral gewonnen uit bomen van het geslacht *Palaquium* uit Zuidoost Azië. Bij gewone temperatuur is gutta percha hard en weinig veerkrachtig; tus-

sen 50-60 °C wordt het plastisch en bij afkoeling weer hard. Het wordt slechts in beperkte hoeveelheid gewonnen en verwerkt. Gutta percha werd vooral toegepast aan het eind van de 19de eeuw. Er bestaan bijna geen voorwerpen meer van gutta percha: zij zijn allemaal tot stof vergaan.

## Balata

Balata is gedroogd melksap van *Malnikara* en van andere *Sapotaceae* uit Noord- en Zuid-Amerika. Vellen ruwe balata zien er uit als leerachtige, bruine elastische platen, die bij 50 °C week en vervormbaar worden en bij 150 °C smelten. Balata bevat 2-5% water, 40% hars en 40-50% rubber. Balata is minder elastisch dan rubber. Het wordt slechts in beperkte hoeveelheid gewonnen en verwerkt.

## Geschiedenis

De oudste natuurrubber voorwerpen zijn ongeveer zeven eeuwen oud en hebben gediend als offer voor de regengoden van de Maya's. Columbus bracht van een van zijn reizen naar Amerika (1493-1496) rubber ballen mee waar Indianen mee speelden.

Fresneau en De la Condamine, twee Franse wetenschappers, vermeldden voor het eerst (1732-1746) dat de inboorlingen het sap (latex) van bepaalde bomen (*Hevea brasiliensis*) gebruikten voor het waterdicht maken van kleding en boten. De Engelsman Thomas Hancock was de eerste (1820) die in Europa met rubber begon te experimenteren. Hancock ontwikkelde de eerste plasticermachine, de 'pickle', waarmee hij de rubber beter kon vormen. Het was MacIntosh die de (waterdichte) regenjas met rubber produceerde. Rubber (nog niet ge vulkaniseerd) had in die tijd nog de eigenschappen dat het zacht en plakkerig werd bij warm weer en hard als het koud was. Rond 1830 werden machines ontwikkeld, zoals de strijkmachine om rubber op textiel te smeren en een driewalskalander, waarmee een rubbermengsel tot een vel werd uitgewalst. De uitvinding van het vulkanisatieproces – door de Amerikaan Charles Goodyear in 1839 en Thomas Hancock in 1843 – bracht een aanzienlijke verbetering in de kwaliteit van de rubberen artikelen teweeg. De toenemende ontwikkeling van de elektrotechniek in de jaren vijftig van de 19de eeuw bracht een grote behoefte aan rubberen isolatiemateriaal. Om voor de aanvoer van natuurrubber niet afhankelijk te zijn van Brazilië, verschepte Henry Wickham in 1876 70.000 zaden van de *Hevea brasiliensis* naar Engeland. Nadat de zaden waren

geplant en ontkiemd in Kew Gardens, werden de eerste planten verscheept naar Oost-Azië, waar grote rubberplantages verzezen.

In de tweede helft van de 19de eeuw werd ook het rijwiel ontwikkeld; Dunlop paste hierop in 1888 de luchtband toe. De vraag naar rubber steeg enorm door de ontwikkeling van de auto met luchtbanden aan het begin van de 20ste eeuw en er werd gezocht naar een vervanger voor natuurrubber, omdat de aanvoer hiervan vanwege oorlogen niet altijd gegarandeerd was. Al in de jaren twintig was geëxperimenteerd met synthetisch rubber. De eerste toepassingen hiervan werden gebruikt voor militaire doeleinden gedurende de Tweede Wereldoorlog. In de jaren daarna werden steeds betere synthetische rubbers ontwikkeld elk met specifieke eigenschappen (special purpose rubbers). In 1954 werd synthetische 'natuur'-rubber ontwikkeld met dezelfde chemische samenstelling als natuurrubber. Maar de uitzonderlijke eigenschappen van natuurrubber zijn tot op de dag van vandaag niet geëvenaard, zodat nog altijd natuurrubber wordt gebruikt naast de ongeveer dertien soorten synthetische rubber die er momenteel zijn.

### Rubber door de jaren heen

6de eeuw	Azteken en Maya's gebruiken rubber
15de eeuw	eerste rubber in Europa
1761	terpentine als oplosmiddel voor rubber toegepast
1823	MacIntosh ontwikkelt waterdichte regenschermen
1839	Goodyear ontdekt de vulkanisatie van rubber met zwavel
1899	eerste rubber van plantages in Sri Lanka
1914 - 18	productie van 2,3-dimethyl butadiëen rubber in Duitsland (Methylrubber)
1926	butadiëen met natrium als katalysator (Buna)
1929	styreen-butadiëen-rubber (Buna S)
1930	acrylnitril-butadiëen-rubber (Buna N)
1930	co-polymerisatie van natrium polysulfide en ethylchloride (Thiokol)
1931	Polychloropreen (Neopreen)
1937	co-polymerisatie van isobuteen en isopreen (Butyl rubber)
1937	het begin van de polyurethaan industrie
1942	het begin van de siliconenrubberindustrie
1958	fluor elastomeren
vanaf 1960	thermoplastische elastomeren

### Verwerking en toepassingen van de ruwe rubber

De verwerking van ruwe rubber tot een rubberen artikel omvat vijf stadia van fabricage: plasticeren, mengen, tijdelijke vormgeving, vulkanisatie, en afwerking. De ruwe rubber wordt in gesloten machines geplasticiseerd (zacht als stopverf gemaakt) en vervolgens gemengd met verschillende toevoegingen zoals vulstoffen, kleurstoffen en vulkaniseermiddelen. Het wordt daarna in de gewenste vorm gebracht en in die vorm gefixeerd door vulkanisatie bij circa 150 °C. Hierbij reageren de dubbele banden in

de rubbermoleculen met zwavel en worden ze onderling chemisch verbonden. De gevormde zwavelbruggen bevatten gemiddeld 2 tot 8 zwavelatomen. Deze partiële cross-linking plaatst het materiaal structureel tussen een thermoharder en een thermoplast. Zeer ver doorgevoerde vulkanisatie levert het harde, nog nauwelijks rubberachtige eboniet (een thermoharder) op. Namaakrubber wordt gevormd uit vette, drogende oliën zoals lijnolie. Door deze olie met zwavel te laten reageren bij 160 °C wordt bruine faktis gevormd. Dit is een meer of minder elastische, vaste bruine massa. Ook hierbij treden intermoleculaire brugbindingen (cross-links) op. Vulkanisatie zonder zwavel vindt plaats door chloorzwavel te laten reageren met rubber en wordt wel het koude vulkanisatieproces genoemd. Daarnaast zijn ook andere koude vulkanisatieprocessen bekend, waarbij reagentia, zoals bijvoorbeeld benzoylperoxide en diazaminobenzeen werden toegepast.

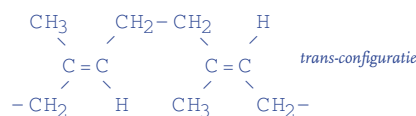
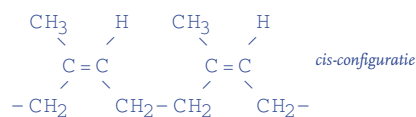
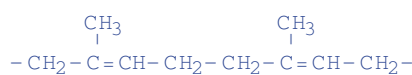
### Chemische naam

Natuurrubber (NR) is een natuurlijk polymeer in de cis-configuratie van het monomeer isopreen (methyl-butadiëen), terwijl gutta percha en balata natuurlijke polymeren in de trans-configuratie van isopreen zijn.

### Chemische formule

De empirische formule van rubber is  $C_5H_8$  en wordt gewoonlijk geschreven als  $(C_5H_8)_n$ , waarbij n een waarde heeft van 5000 tot 15.000.

### Chemische structuur



### Toevoegingen

**Zwavel** In de beginjaren van de vulkanisatie werd veel zwavel (8-10%) toegevoegd. Met de komst van organische versnellers in de jaren vijftig van deze eeuw is deze hoeveelheid gereduceerd (1-3%). **Activatoren** Zinkoxide (3-5%) wordt als algemene activator gebruikt. Soms wordt ook stearinezuur toegevoegd (1-2%). De vroegere anorganische versnellers zoals loodoxide, magnesiumoxide en calcium-

oxide hebben sinds de jaren vijftig afgedaan ten gunste van de organische versnellers.

**Vulstoffen** Er worden twee klassen onderscheiden:

1. Vulstoffen zoals gemalen krijt en zwaarspaat (bariumsulfaat), kalk, klei en infusoriënaarde. Ze zijn goedkoop en dienen in hoofdzaak om het eindproduct goedkoper te maken.
  2. De versterkende vulstoffen. Hiertoe behoort een groot aantal roetsoorten, zinkoxide, magnesiumcarbonaat, titaan-oxide, speciale kleisoorten en de zogenaamde witte roeten, de siliciumverbindingen. Zij verbeteren mechanische eigenschappen zoals scheurvastheid en weerstand tegen slijtage.
- Weekmakers** Wanneer veel vulstoffen worden toegevoegd, voegt men gewoonlijk ook een weekmaker toe om de vulstoffen beter te dispergeren (laten opgaan in het geheel). Voorbeelden van weekmakers voor rubber zijn: machineolie, houtteer en andere oliën.

**Kleurstoffen** Vroeger werden veel anorganische kleurstoffen zoals ultramarijn, chroomgeel en chroomgroen gebruikt, maar deze zijn verdrongen door de organische kleurstoffen omdat deze een veel grotere kleurkracht hebben, zodat slechts 2 à 3% hoeft te worden toegevoegd.

**Anti-oxidanten** Anti-oxidanten worden aan rubber toegevoegd om de duurzaamheid te vergroten door de afbraak van rubber onder invloed van zuurstof en ozon tegen te gaan.

**Odoranten** Aan rubber artikelen worden odoranten toegevoegd om de minder aangename rubberlucht te verdringen.

### Verwerking van latex

Als men voorwerpen uit latex wil vervaardigen, heeft men, in tegenstelling tot ruwe rubber, geen machines nodig om het materiaal te verwerken. Wel moeten voorwerpen verkregen uit latex ge vulkaniseerd worden. Men beschikt daartoe over versnellers waardoor de reactie met zwavel bij lagere temperaturen kan plaatsvinden. Een van de toepassingen van latex is het vervaardigen van voorwerpen met het dompelprocédé. Hierbij wordt een vorm, bijvoorbeeld een hand van porselein of een ander materiaal, in latex gedompeld en er na korte tijd weer uitgehaald. Op de vorm blijft een laagje latex achter, waaruit na drogen en vulkaniseren een zeer dunwandige handschoen ontstaat. Wil men een steviger handschoen dan wordt het dompelen een of meer malen herhaald. Bij het dompelprocédé wordt dus het rubberen voorwerp buiten de

vorm verkregen. Men kan ook artikelen maken door de latex in de vorm te gieten. Dit gebeurt bij het zogenaamde Kaysam-procédé waarbij aan de latex behalve de gewone toevoegingen ook zink- en ammoniumzouten worden toegevoegd. Allerlei speelgoed wordt met behulp van dit procédé vervaardigd. Door gelijke hoeveelheden van een latex met cement te mengen krijgt men een plakmiddel, latex-cementlijm, dat uitstekend geschikt is om verschillende materialen te verbinden die moeilijk aan elkaar zijn te hechten, zoals glas en porselein met steen, hout en metaal. Bij de fabricage van latexdraad wordt gebruik gemaakt van het spuitprocédé, waarbij de latex uitgespoten wordt door kleine ronde openingen in een bad van azijnzuur, waardoor de latex als een draad stremt. De dunne draden worden gewassen, gedroogd, gestrekt en ge vulkaniseerd bij 80 °C. De latexdraden worden in de textielindustrie met een draad van zijde of katoen omgesponnen en verwerkt in badpakken, corsetten, bretels en ander textielgoed. Tevens kan latex door middel van het strijkprocédé worden aangebracht op weefsels, zodat een waterafstotend textiel wordt verkregen.

### Schuimrubber

De voornaamste toepassing van latex is de fabricage van schuimrubber. Met behulp van een grote schuimklopper wordt lucht door het latexmengsel geklopt totdat het volume vier tot vijfvoudig is toegenomen. Het mengsel wordt, na toevoeging van natriumsilicofluoride (voor de coagulatie) in de vorm gegoten. Na vulkanisatie wordt de vorm geopend en wordt het verkregen voorwerp gewassen en gedroogd. Bij deze handelingen barsten tal van zeer dunne schuimvliesen, waardoor er verschillende holten ontstaan en een zeer poreuze en lichte massa ontstaat. Met behulp van de hoeveelheid in te klutsen lucht en de vulkanisatiegraad kan de stijfheid van het rubberproduct geregeld worden.

### Fysische en chemische eigenschappen

Een karakteristieke eigenschap van rubber is het elastisch vermogen. Niet-ge vulkaniseerde rubber lost op in aromatische en gechloreerde koolwaterstoffen, ge vulkaniseerde rubber lost niet op, maar zwelt slechts. Gutta percha en balata zijn daarentegen oplosbaar in benzeen, chloroform en zwavelkoolstof.

### De degradatie van rubber

De duurzaamheid van niet-ge vulkaniseerde natuurrubber, vrij van schadelijke

metaalverbindingen, is onbeperkt. Beeldjes van ruwe rubber van bijna zeven eeuwen oud verkeren nog in redelijk goede conditie. Ruwe, onbewerkte rubber afkomstig van een rubbertentoonstelling in Batavia in 1914, blijkt verkleurd en verhard, maar nog volkomen

*zacht, plakkerig, uitzakken*

intact. Het harder en brosser worden van rubber wordt veroorzaakt door de vorming van een intramoleculair netwerk, cyclisering genaamd. Dit verschijnsel is inherent aan de structuur van rubber en wordt ook wel 'physical

*bros, hard*

ageing' genoemd.

Voorwerpen van ge vulkaniseerde rubber echter zijn al na 40 jaar in verregaande staat van degradatie.

De aanwezigheid van dubbele bindingen in rubber maakt rubber gevoelig voor

*kristallijn*

afbraak als gevolg van oxidatie door zuurstof. Ozon, licht – en onder bepaalde omstandigheden ook metalen zoals koper, mangaan en ijzer – kunnen het proces van deze oxidatie versnellen. Ozon wordt gevormd uit zuurstof door

*vervormd*

UV-

licht of door elektrische ontlading (bliksem). De concentratie in de lucht varieert van 5-50 ppm, afhankelijk van de omgevingscondities. Zelfs lage concentraties ozon in de atmosfeer rondom ons zijn in staat de levensduur van rub-

*craquelure, verkleuring*

ber te

verkorten. Ingebouwde remmers (anti-oxidanten) kunnen het oxidatieproces vertragen. Ingebouwde spanning die bij de fabricage van een voorwerp optreedt, en omstandigheden waaronder een rubber wordt bewaard of tentoongesteld (te hoge temperatuur), zijn andere oorzaken van versnelde afbraak.

### Degradatieverschijnselen

De aantasting van een rubberen voorwerp verloopt in een aantal stadia: zacht en kleverig worden, hard en bross worden en uiteindelijk verpulveren.

Om de degradatietoestand van een rubberen voorwerp te beschrijven is een aantal termen gedefinieerd. Deze worden met de bovenstaande foto's geïllustreerd.

### Overzicht toepassingen per soort

#### Rubber

autobanden, gasmaskers, beschermingsbrillen, rubberisolatie voor elektrische

*barstvorming*

*breuk*

*scheurvorming*

*vlekken*

*olifantshuid*

kabels, rubberboten, afsluitstrippen, vloerbedekking, drukslangen, schoenzolen, warmwaterkruiken, elastiekjes, badmutsen

#### Latex

handschoenen, condooms, babyspenen, speelgoed, voor textiel (regenjassen), als lijm (latex-cement), kunstleer, schoenenindustrie

#### Schuimrubber

*(dit is geschuimd rubber; niet te verwarren met geschuimd polyurethaan, ook wel polyether genoemd)*

matrassen, zittingen in meubels

#### Gutta percha

fotolijstjes, geornamenteerde inktstellen, telegrafie

#### Balata

kabelisolatie, impregnatie van canvas voor drijfriemen

### Herkenning, identificatie

Het herkennen van de verschillende typen rubber, afgaande op het uiterlijk, is niet goed mogelijk. De toepassing geeft vaak een indicatie welk type

rubber is gebruikt. Zo wordt voor het maken van binnenbanden methylrubber (een synthetische rubber) gebruikt. Ook het jaar waarin een bepaald voorwerp is gemaakt, is van belang. Zo werden synthetische rubbers pas na de Tweede Wereldoorlog voor civiel gebruik toegepast. Een methode om te zien of je met een rubber te doen hebt, is de 'hete naald' methode, waarbij met een hete naald in een klein stukje rubber geprikt wordt. Hierbij geldt dat de geur die vrijkomt, herkenbaar is als die van verbrande rubber. Deze methode is destructief, subjectief en bovendien weet je niet welk type rubber je hebt. Voor een betrouwbare identificatie is chemische analyse nodig met behulp van Fourier Transform Infraroodspectroscopie (FTIR) en/of Pyrolyse Gaschromatografie Massaspectrometrie (Py-GC-MS). Identificatie van rubber wordt bemoeilijkt door de grote hoeveelheid vulstoffen die wordt toegevoegd. In sommige rubbers vormt de rubber minder dan de helft van de samenstelling, het grootste deel bestaat uit vulstoffen en additieven.

## Conservering

### Passieve conservering

Rubber blijft het best behouden in een atmosfeer waarin zuurstof en ozon ontbreken. Om dit te bereiken zal men rubbers voorwerpen moeten bewaren in speciale plastic zakken waarin de lucht is verdreven door stikstof en waarin een zuurstofabsorber als Ageless® de laatste restjes zuurstof opneemt.

### Actieve conservering

Voorwerpen die niet ingepakt bewaard kunnen worden, zoals rupsbanden van tanks, kunnen worden beschermd tegen de inwerking van zuurstof, door ze in te smeren met een beschermende was (Shashoua, Y., 1990). Spanning in voorwerpen moet vermeden worden. Schoenen of rubberen kledingstukken moeten in de vorm worden gebracht en gehouden door er steunen in aan te brengen. Hiervoor kan het best zuurvrij papier of ongebleekte katoen worden gebruikt. Luchtbanden moeten licht worden opgeblazen. Waar mogelijk, moet direct contact met metalen worden vermeden.

### Keuze uit recente literatuur

(op verzoek en op [www.icn.nl](http://www.icn.nl) is een uitgebreidere lijst verkrijgbaar)

Alili, L., *History of production processes and degradation factors of natural and synthetic rubber*, Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap, Amsterdam, 1994/95.

Blank, S., *An introduction to plastics and rubbers in collections*, Studies in Conservation 35, 1990: 53-63.

Gilberg, M., Grattan, D., *Oxygen-Free Storage using Ageless Oxygen Absorber. Preventive Conservation. Practice, Theory and Research*. Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12 - 16 September 1994. International Institute for Conservation of Historical and Artistic Works, London: 177-180.

Grattan, D.W., Rubber Deterioration: can Antioxidants Save Artifacts?, *International Institute for Conservation - Canadian Group Newsletter*, 1987: vol. 12, no 4.

Huke, D.W., *Introduction to Natural and Synthetic Rubber*, Hutchinson Scientific & Technical, London, 1961.

Loadman, M.J.R., *Rubber: Its history, composition and prospects for conservation*, in: Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials, Proceedings of a Conference Symposium 1991, D. Grattan ed., Canadian Conservation Institute, Ottawa, 1993: 59-80.

Van Oosten, Th.B., Reuss, M., van Keulen, H., *The Degradation of objects made of rubber*, ICN, Amsterdam, 1999.

Shashoua, Y., *Inhibitive Treatments for Rubber*. Conservation Research Section, British Museum, London, Report no. 17, 1990.

Shashoua, Y., *Ageless oxygen absorber®: From theory to practice*. Preprints from ICOM-CC 12th Triennial Meeting, Lyon, 29 August - 3 September 1999, James & James Ltd., London, 1999: 881-888.

Rossum van, A., *Rubber, Winning, Eigenschappen, Verwerking*. Servire, Den Haag, 1958.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977.

Wildschut, A.J., *Kunststoffen en Rubbers, Structuur, Eigenschappen en Toepassingen*, Argus, Amsterdam, 1967.

I N S T I T U U T  
I N S T I T U U T  
C O L L E C T I E  
C O L L E C T I E  
N E D E R L A N D  
N E D E R L A N D

### ICN-Informatie

Nummer 6, september 2001  
Verschijnt onregelmatig

Redactiesecretariaat:  
Afdeling Conserveringsonderzoek  
Postbus 76709  
1070 KA Amsterdam  
T 020 305 47 71  
F 020 305 47 00  
E [thea.van.oosten@icn.nl](mailto:thea.van.oosten@icn.nl)

© 2001 Instituut Collectie Nederland (ICN).  
Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande toestemming van het ICN. Het ICN kan niet verantwoordelijk worden gesteld voor schade veroorzaakt door het toepassen van de beschreven methoden en/of materialen.

Tekst Thea B. van Oosten  
Foto's Margrit Reuss  
Met dank aan dhr. J. Buijse, directeur van het Legermuseum in Delft, voor het ter beschikking stellen van de collectie voor onderzoek en Margrit Reuss, restaurator, voor het uitvoeren van een inventarisatie naar de schadeverschijnselen van objecten gemaakt van en met rubber.

Druk drukkerij Mart.Spruijt bv, Amsterdam

Issn 1566-760x