

ELECTRISCH GELEIDENDE RUBBER

door J.J.HANSE  
Afdeling Electrotechniek

Verslag van het afstudeerwerk  
verricht bij  
Prof. Dr. C. Zwikker  
in de Sectie Materiaalkunde

Januari 1965.

TECHNISCHE HOGESCHOOL

## 1. INLEIDING.

Rubber dankt zijn bekendheid vooral aan zijn zeer bijzondere elastische eigenschappen. Daarnaast bezit het een hoge soortelijke (electrische) weerstand, die het geschikt maakt om als isolatiemateriaal te dienen. Echter vindt het ook in een uitgebreid gebied toepassing als electrisch geleidende rubber. (1) (2) Hieronder verstaan we dan rubber - hetzij natuurrubber, hetzij synthetische rubber - waaraan een bepaald percentage roet (Carbon Black) is toegevoegd.

Het op deze manier verkregen materiaal heeft dan een soortelijke weerstand tussen ongeveer  $10^{16} \Omega \text{ cm}$  en  $1 \Omega \text{ cm}$ .

De reproduceerbaarheid en de stabiliteit van de verkregen weerstandswaarde zijn slecht en wel des te slechter naarmate de soortelijke weerstand hoger is. Een en ander houdt, zoals we zullen zien, nauw verband met de elastische eigenschappen van rubber.

Over roetrubbers bestaat een tamelijk uitgebreide literatuur maar veel van de daarin genoemde gegevens zijn onbetrouwbaar als gevolg van dubieuze meetmethodes. Ook over het mechanisme van de geleiding worden hierin bepaalde suggesties gedaan, maar veel is daarin nog onduidelijk.

Op grond van het toch wel vrij grote technische belang van deze roetrubbers leek daarom een nader onderzoek gerechtvaardigd.

## 2. TOEPASSINGEN.

### 2.1. INLEIDING.

Het toepassingsgebied van geleidende rubbers moeten we zoeken daar waar:

- a Grote flexibiliteit een vereiste is en/of
- b De soortelijke weerstand binnen vrij ruime grenzen mag variëren.

Willen we toch scherpere eisen stellen aan de weerstand, dan betekent dit zonder meer dat we maatregelen moeten treffen zodanig dat van de flexibiliteit geen gebruik kan worden gemaakt.

Op grond van het doel waarvoor we de geleidende rubbers gebruiken, kunnen we ze verdelen in :

- a Antistatische rubber.
- b Geleidende rubber in engere zin.

### 2.2. ANTISTATISCHE RUBBER.

Het doel van antistatische rubber is het afvoeren of dissiperen van electrostatische ladingen voordat ze een gevaarlijke of onaangename hoogte kunnen bereiken. Of statische electriciteit al dan niet gevaarlijk of onaangenaam is wordt voornamelijk bepaald door de plaats waar en de omstandigheden waaronder deze ladingen ontstaan.

Het meest wordt het gebruikt ter voorkoming van explosies. Verdere toepassingen zijn voorkoming van "kleven" en van plaatselijke opeenhoping van stof.

Op het mechanisme van het ontstaan van statische electriciteit gaan we hier niet in. (3)

Als enkele van de vele toepassingen mogen we noemen:

( zie (1) (2) (3) (4) )

a Banden van auto's en vliegtuigen.

b Geleidende vloeren, b.v. in operatiekamers, waar ook alle verdere onderdelen van rubber moeten bestaan uit antistatische rubber.

c Containers voor explosieve materialen.

d V-riemen.

e Conveyorriemen.

enz.

### 2.3. GELEIDENDE RUBBER IN ENGERE ZIN.

Dit wordt onder meer toegepast in kabels die gemakkelijk buigbaar moeten zijn, en wel: (2) (4) (5)

a Ter vermindering van interne ontladingen.

Direct om de geleider in een kabel is de veldsterkte het grootst. Gaan we de kabel buigen dan kunnen tussen geleider en isolatie holten ontstaan. Treedt er nu in zo'n holte een ontlading op dan kan daarbij ozon ontstaan en dit tast de isolatie aan. We kunnen dit voorkomen door direct om de geleider een laagje geleidende rubber

aan te brengen en dit aan de rubberisolatie vast te vulcaniseren. We spreken dan van "Strand Shielding".

b Als afscherming. ( "External Shielding" )

Bij gebruik van een metalen afscherming is de buigbaarheid van de kabel slecht en bovendien kunnen daardoor weer holten ontstaan tussen afscherming en isolatie.

Dit kan weer aanleiding geven tot ontladingen. Dit is zeer ongewenst, niet alleen vanwege de gevolgen voor de rubberisolatie, maar bij bepaalde toepassingen ook wegens explosiegevaar, b.v. bij gebruik in mijnen.

Men maakt in een dergelijk geval de afscherming dan ook van zeer goed geleidende rubber, met eventueel nog koperdraadjes er in vast gevulcaniseerd.

c Als geleider.

Als grote flexibiliteit gewenst is en de introductie van enige weerstand geen bezwaar, dan kan men een kabel maken met een geleider van geleidende rubber en isolatie van "gewone" rubber. Dit is wel toegepast bij een röntgenkabel.

Soms kan de introductie van enige weerstand zelfs gewenst zijn, b. v. bij een bougiekabel. De weerstand van de kabel levert dan met de altijd aanwezige capaciteiten een soort laagdoorlaatfilter op. Daardoor krijgen we onderdrukking van ongewenste electro-magnetische straling en de kabel werkt dus min of meer als ontstoorder.

Behalve in kabels gebruikt men geleidende rubber ook voor verhittingsdoeleinden, b. v. : ( (1) (2) (4) )

a Verwarmingspanelen in woonhuizen. (U.S.A.)

b Hulp bij het vulcaniseren van dikke stukken, die vaak moeilijk homogeen te vulcaniseren zijn.

c Er bestaan patenten betreffende het gebruik van geleidende rubber voor "de-icing" van propellers en vleugels van vliegtuigen.

### 3. EIGENSCHAPPEN VAN ROETRUBBERS.

#### 3.1. INLEIDING.

In de literatuur zijn voor praktisch elke mogelijke combinatie van roet en rubber wel gegevens te vinden betreffende het verloop van de soortelijke weerstand als functie van de roetconcentratie. (1) (2) (4)

Veel van deze gegevens zijn echter zeer onbetrouwbaar, omdat bij de metingen geen rekening is gehouden met contactweerstand. (6)

Ook als op de meetmethode niets valt aan te merken is het echter zaak de uitkomsten ervan met de nodige voorzichtigheid te hanteren, omdat de verkregen weerstandswaarden ook sterk afhangen van de bewerkingen die het roet-rubbermengsel heeft ondergaan. Wel kunnen we de opgenomen grafieken gebruiken om een algemene indruk van een bepaalde roet-rubber combinatie te verkrijgen.

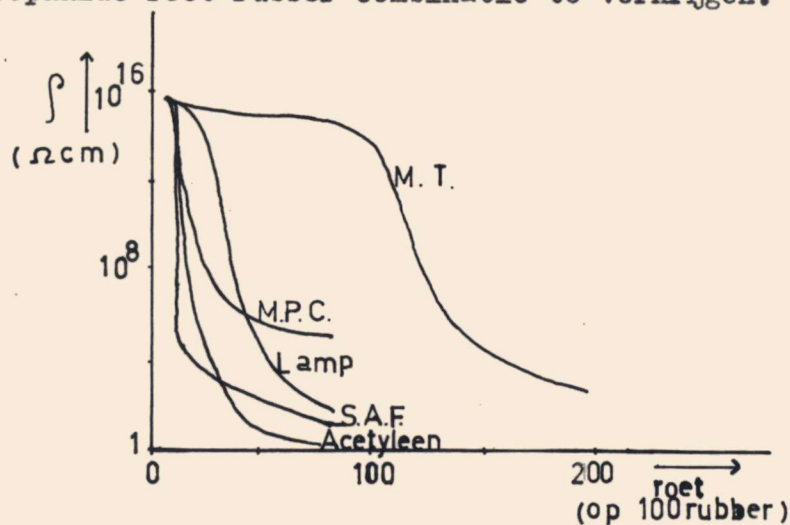


Fig. 1. Soortelijke weerstand als functie van de roetconcentratie voor diverse roeten. ( (1) , blz. 2 )

Fig. 1 geeft een indruk van het verloop van dergelijke grafieken. We hebben hier te maken met mengsels van natuurrubber en diverse soorten roet. We zien duidelijk dat het verloop voor de diverse roetsoorten nogal uiteenloopt. Echter niet alleen de roetsoort, ook de aard van het rubber dat we gebruiken blijkt van beslissende invloed te zijn. Zie Fig. 2.

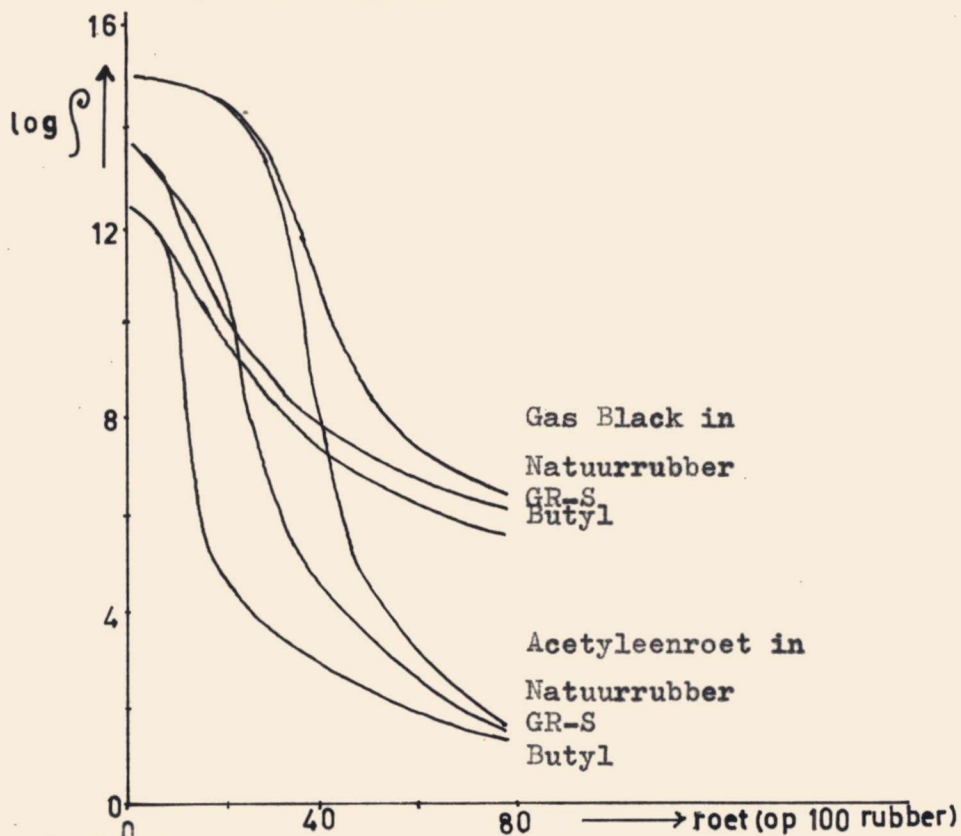


Fig. 2 Invloed van het roetgehalte op de soortelijke weerstand voor verschillende rubbers. ( (2) , blz. 281)

Behalve van de aard en het percentage van het roet en de aard van het rubber blijkt de verkregen weerstandswaarde ook nog in meer of minder sterke mate af te hangen van de verschillende bewerkingen die het mengsel heeft onder-

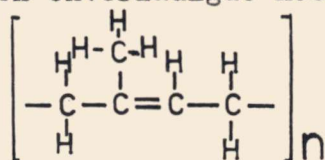


gaan, en van de aanwezigheid van nog andere stoffen in het mengsel. (1) (4) (7)

Een en ander maakt het wenselijk eerst in het kort iets nader in te gaan op de bereiding en op de specifieke eigenschappen van de diverse roet- en rubbersoorten.

### 3.2. RUBBER.

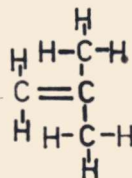
Natuurrubber is een onverzadigde koolwaterstof, met structuurformule:



Het is een stof bestaande uit zeer lange moleculen, met molecuulgewicht 200.000 à 300.000, die ontstaat bij polymerisatie van isopreen. (8) (9).

Met zuivere rubber is weinig te beginnen, maar gelukkig maakt het onverzadigde karakter van rubber het mogelijk om te vulcaniseren. Daarbij ontstaan ter plaatse van de dubbele bindingen nieuwe bindingen met zwavel, waardoor de verschillende molecules als het ware aan elkaar geklonken worden, (cross-links) en er een soort drie-dimensionale structuur ontstaat.

Voor de synthetische rubbers geldt hetzelfde. Ook hier moeten dubbele bindingen aanwezig zijn om vulcanisatie mogelijk te maken. Nu is b.v. de grondstof voor butyl-rubber isobuteen met structuur formule :



Bij polymerisatie gaat dit over in polyisobuteen :  $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C} \quad -\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad | \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

Dit bevat echter geen dubbele bindingen meer. Daarom voegt men eerst aan het isobuteen enige procenten isopreen of diolefine toe. Bij copolymerisatie van dat mengsel krijgen we dan butylrubber. Dit bevat dus wel dubbele bindingen, maar veel minder dan natuurrubber en is daardoor veel minder onverzadigd. Het gevolg hiervan is dat butylrubber veel meer resistent is tegen oxidatie, warmte en chemische aantasting dan natuurrubber.

Naast zwavel worden aan de rubber nog vele andere stoffen toegevoegd, b.v. : (9) (10).

a. Versnellers, deze bevorderen de vulcanisatie. Zonder versnellers loopt de reactie te traag en ook is dan meer zwavel nodig.

b. Activatoren, deze stimuleren de werking van de versnellers.

c. Vulstoffen, die in het algemeen worden toegepast om bepaalde eigenschappen van het product te verbeteren, maar ook wel omdat ze goedkoper zijn dan rubber zelf.

We maken onderscheidt tussen actieve of versterkende vulstoffen en niet-actieve vulstoffen.

d. Weekmakers, Om het innemen van al deze stoffen met het rubber te vergemakkelijken voegt men er weekmakers aan toe.

e. Antioxydanten, deze gaan de veroudering van het rubber door inwerking van zuurstof tegen.

f. Ten slotte voegt men vaak nog kleurstoffen en odoranten toe.

Al de hierboven genoemde stoffen oefenen in meerdere of mindere mate invloed uit op het geleidingsvermogen, sommige direct, doordat ze min of meer geleidend zijn, andere indirect, doordat ze invloed uitoefenen op de dispersie van de wel geleidende stoffen.

Tenslotte zal uit het bovenstaande duidelijk zijn geworden dat ook de diverse bewerkingen die het mengsel ondergaat grote invloed zullen hebben.

### 3.3. ROET

Een voorbeeld van de in 3.2 genoemde actieve vulstoffen vormt roet (Carbon Black). Oorspronkelijk werd roet dan ook alleen aan het rubber toegevoegd vanwege zijn versterkende eigenschappen in mechanisch opzicht. (9) (10) (11) (12). Zo nemen door toevoeging van roet de elasticiteits-modulus, de hardheid, de slijtvastheid en de weerstand tegen scheuren toe.

Al spoedig ontdekte men dat toevoeging van roet ook consequenties heeft voor de elektrische eigenschappen van rubber. Daarbij bleek dat ook de eigenschappen van de diverse roetsoorten zelf nogal uiteenlopen (zie fig. 1). Uit deze figuur is meteen af te leiden dat het roet niet chaotisch in het rubber verdeeld zit, want, dan zou de weerstand veel hoger zijn. Het alternatief is dan dat de roetdeeltjes opeengehoopt moeten zijn, dus clusters of ketens vormen. Men pleegt het optreden van roetketens in rubber aan te duiden met de term "structuur".

Structuurvormende roeten zijn dan ook die roetsoorten die al bij vrij kleine percentages een grote geleiding veroorzaken. In dit verband spreekt men dus ook wel van "geleiden- de roeten" ("conductive blacks").

Uit opnamen met de elektronenmicroscopie blijkt dat we ook in deze roeten zelf al "structuur" vinden (1).

Dit wijst er op dat we de neiging tot structuurvorming van roet in rubber hoofdzakelijk moeten zien als een eigenschap van het roet alleen. Waaraan zijn de structuurvormende roeten nu te herkennen? Het blijkt dan allereerst dat het actieve roeten zijn, dat wil zeggen roetsoorten met een groot adsorberend vermogen. Zo blijkt bijvoorbeeld grafiet zelf niet geschikt te zijn als vulstof. Bij onderzoekingen met behulp van röntgenstralen blijkt dat de roetdeeltjes zijn opgebouwd uit duizenden minuscule grafietdeeltjes, die onderling in volkomen willekeurige richtingen georiënteerd zijn. (13) Fig. 3. De roetdeeltjes zijn ongeveer bolvormig en hebben een diameter die ligt tussen 100 en 3000 Å, afhankelijk van de soort roet.



Fig. 3 De structuur van roet vergeleken met die van grafiet. ( (1) , blz. 32 )

De afstand tussen de laagjes van deze kleine grafiet-deeltjes is iets groter dan bij gewoon grafiet, dus is het systeem niet in een toestand van minimale energie. Dat moet een der oorzaken zijn van de activiteit van het roet. Het is gebleken dat de werkzaamheid van roet in rubber sterk afhankelijk is van het aanwezig zijn van onzuiverheden op het oppervlak van de deeltjes. Is er veel  $H_2$  geadsorbeerd, dan is de neiging tot structuurvorming klein. Bij de goed structuurvormende roeten daarentegen blijkt er veel  $O_2$  geadsorbeerd te zijn.

De oppervlakte gesteldheid van het roet blijkt hoofdzakelijk te worden bepaald door de bereidingswijze ervan, vandaar de grote verschillen die er bestaan, wat betreft de werking, tussen de diverse roetsoorten.

Voor een bepaalde roetsoort geldt verder dat de neiging tot structuurvorming des te groter is, naarmate het werkzame oppervlak per gewichtseenheid het grootst is.

De roeten werden verkregen bij dehydratering van koolwaterstoffen. Al naar gelang van de wijze waarop dit gebeurt kunnen we de volgende soorten onderscheiden.(1) (9). (In volgorde van toenemende geschiktheid, zie ook fig.1).

- a. Thermal Blacks, verkregen door "kraken" van aardgas.
- b. Lamp blacks, verkregen door onvolledige verbranding van oliën en vetten.
- c. Gas blacks, verkregen door onvolledige verbranding van aardgas.
- d. Acetylene blacks, verkregen bij explosieve verbranding van acetyleengas in kamers.

Dit overzicht is lang niet volledig. Zo worden bijvoorbeeld de Gas-blacks weer onderscheiden in Channel-blacks en Furnace-blacks.

### 3.4 HET ROET-RUBBER-MENGSEL

Het kernpunt is de vraag hoe precies het roet in het rubber is geïncorporeerd.

Tengevolge van de activiteit van het roet kunnen er tijdens het mengen met het rubber twee soorten bindingen ontstaan, te weten : (11) (12) (14).

a. roet-rubber bindingen en

b. roet-roet-bindingen.

De roet-rubber bindingen zijn de voornaamste oorzaak van de versterkende eigenschappen van het roet (12) (15). We kunnen hierbij nog onderscheid maken tussen sterke bindingen en zwakke bindingen. Deze laatsten zijn dan ook mede verantwoordelijk voor de hysteresis effecten in het mechanische gedrag van de rubbers.

We zagen in het voorgaande dat structuurvorming essentieel is voor het geleidingsvermogen. Dit vormt een aanwijzing dat, wat het geleidingsvermogen betreft, de roet-roet bindingen een grote rol spelen. Verschillende andere ervaringsfeiten wijzen eveneens in deze richting.

Zo is bekend dat voor een bepaalde roet-rubber combinatie een verbetering in de mechanische eigenschappen meestal gepaard gaat met een toename van de elektrische weerstand (12).

Uit opnamen met behulp van een elektronenmicroscop blijkt dan dat in het mechanisch sterkste rubber we een veel betere dispersie, dus een meer chaotische verdeling, van het roet hebben (12).

Ook heeft men ervaren dat langer en rigoureuzer mengen leidt tot een product met een hogere soortelijke weerstand. Tijdens dit mengen worden nl. de al in het roet zelf aanwezige ketens gedeeltelijk afgebroken, doordat de betrokken roet-roetbindingen hier niet tegen bestand zijn (14).

De overblijvende roet-roet-bindingen zijn dan meestal vrij sterk en noemt men wel primaire bindingen, om ze te onderscheiden van de tijdens of direct na de diverse bewerkingen ontstane secundaire bindingen. Deze zijn meestal veel zwakker en breken gemakkelijk, vandaar de grote veranderingen in de weerstand die optreden als het rubber wordt gedeformeerd.

Tot voor enige jaren werd het geleidingsvermogen van de roetrubbers altijd toegeschreven aan een aaneenschakeling van roetketens.

Met een elektronenmicroscop gemaakte opnamen suggereren echter dat de roet-clusters en roetketens toch nog weer zijn omgeven door rubber, zodat de stroom, om van keten tot keten te kunnen gaan, ook dit tussengelegen rubber moeten passeren. Omdat rubber zelf een isolator is maakt een dergelijke configuratie het geleidingsmechanisme veel gecompliceerder.

De bedoeling van dit onderzoek was nu om aan de hand van

diverse metingen te trachten over een en ander iets meer te weten te komen.

#### 4. BEREIDING VAN HET PROEFMATERIAAL

##### 4.1. INLEIDING

Uitgegaan werd van butyl-rubber met zo weinig mogelijk andere stoffen als mogelijk was in verband met de bewerkbaarheid. Hieraan werden verschillende hoeveelheden roet toegevoegd. Elke roet-rubber-combinatie werd voor zover als dat mogelijk was onderworpen aan dezelfde bereidingsprocedure en op dezelfde manier ge vulcaniseerd.

De bereiding van de mengsels (uitgezonderd het vulcaniseren) vond plaats bij Draka te Amsterdam.



4.2. MENG-GEGEVENS.

BUTYL - ROETMENGSELS

Samenstelling

	<u>BR 7</u>	<u>BR 5</u>	<u>BR 3</u>	<u>BR 2</u>	<u>BR 1</u>
Butyl 100	100	100	100	100	100
Zinkwit	5	5	5	5	5
Cabot XC-72	70	50	30	20	10
Vulkacit Merkapt	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Vulkacit Thiuram	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zwavel	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	<u>178,5</u>	<u>158,5</u>	<u>138,5</u>	<u>128,5</u>	<u>118,5</u>

Specifieke weerstand

in $\Omega$ cm	6,6	12	64	$\frac{2 \times 10^4}{1 + 3}$	$12 \times 10^8$
----------------	-----	----	----	-------------------------------	------------------

Mengvoorschrift

1. Walstemperatuur ca 85°C

butyl 3 min

zinkwit 1 min

Cabot XC 72 afhankelijk van hoeveelheid

Zodra roet is ingemengd batch aan beide zijden 5 x insnijden.

2. Walstemperatuur ca. 60°C

batch van 2,1 2 min

versnellers 2 min

zwavel 2 min

Mengsel aan beide zijden 5 x insnijden

Mengsel 1 x dun doorhalen op ca 0,3 mm

Mengsel 5 x rollen

Mengsel trekken op ca. 1 mm

Vulcanisatie

30 minuten op 160°C (in de pers)

Dikte van de plaatjes ca. 1,5 mm.

5. METINGEN - (RESULTATEN EN DISCUSSIE)

5.1. DE SOORTELIJKE WEEERSTAND ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERA-  
TUUR.

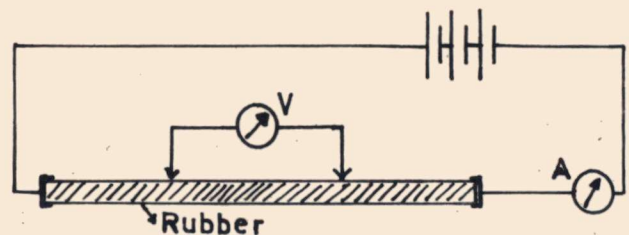
5.1.1. MEETMETHODE

De meetmethode moet zodanig zijn dat we de altijd aanwezige contactweerstand zo goed mogelijk elimineren. Deze contactweerstand kan namelijk als er geen of onvoldoende rekening mee wordt gehouden, leiden tot geheel foutieve resultaten vooral bij de meer hoogohmige roetrubbers (1)

Redelijke contacten aan roetrubbers zijn te verkrijgen door gebruik te maken van adadag en koperfolie (6). Ook dan blijft er echter nog een bepaald contactweerstand over, maar deze kunnen we goeddeels elimineren door gebruik te maken van de vierpuntsmeetmethode. Dit is in principe een stroom-spanningsmeting, waarbij echter de spanning wordt gemeten met behulp van afzonderlinge contacten, dus niet aan de contacten die voor de stroomtoevoer worden gebruikt (fig. 4).

Fig. 4

Vier-punts-meting.



De spanning wordt gemeten met een hoogohmige voltmeter ("Multimésureur Electronique", van Lemouzy, ingangsweerstand  $10^{14} \Omega$ ),

Bij de metingen werd verder gebruik gemaakt van een luchtthermostaat. (merk Statham, model SD-6). Hiervoor geldt dat de temperatuur constant blijft binnen  $1/4$  °F.

De metingen werden verricht in het temperatuurgebied van  $-70^{\circ}\text{C}$  tot  $+130^{\circ}\text{C}$  met een interval van  $10^{\circ}\text{C}$ . De thermostaat bezit een zeer snelle regeling, zodat de temperatuur na ongeveer 20 seconden reeds een nieuw ingestelde waarde bereikt. Toch werd steeds 10 minuten gewacht, opdat zich ook in het rubber zo goed mogelijk temperatuurevenwicht kon instellen.

#### 5.1.2. BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

Het resultaat van de metingen is neergelegd in de grafieken 1 t/m 5.

We willen hierbij ter toelichting opmerken :

De met een kruisje aangegeven (x) meetpunten vinden we als we het temperatuurtraject doorlopen van lage naar hoge temperatuur, de met een cirkeltje (o) aangegeven punten horen bij een serie metingen van hoge naar lage temperatuur. Wellicht ten overvloede is dit ook nog met pijltjes aangegeven.

Bij nadere bestudering van deze grafieken zien we :

a. Een soort aanloopverschijnsel (grafiek 1).

Beginnend bij kamertemperatuur en metend bij dalende temperatuur vinden we punten die bij benadering op een rechte liggen.

Meten we daarna bij stijgende temperatuur dan vinden we bij benadering een zelfde lijn. Meten we verder dan treedt er boven ongeveer  $50^{\circ}\text{C}$  een verandering op in het verloop die zich manifesteert in een sterke daling van de weerstand. Deze daling is niet omkeerbaar en de grootte ervan is, zoals we later zullen zien, afhankelijk van de voorgeschiedenis van het materiaal.

b. Een hystereseverschijnsel (grafiek 2).

Doorlopen we, uitgaande van de onder a bereikte temperatuur van  $130^{\circ}\text{C}$ , het temperatuurtraject tot  $-70^{\circ}\text{C}$  en weer terug naar  $130^{\circ}\text{C}$ , dan zien we een lus ontstaan. Er treedt dus hysteresis op en wel zodanig dat de metingen bij dalende temperatuur een lagere waarde voor de soortelijke weerstand opleveren dan die bij stijgende temperatuur. Verder merken we bij voortzetting van de metingen dat deze hysterese lus vrijwel reproduceerbaar is, zodanig dat we bij een volgende cyclus praktisch dezelfde lus meten.

Uit het feit dat er hysteresis ontreedt volgt dat de weerstandswaarde die we op een bepaald moment meten volkomen afhankelijk is van de voorgeschiedenis. Ter vergelijking zijn ook nog een paar kleinere lussen doorlopen. Bij bestudering van grafiek 2 krijgen we de indruk dat het hystereseverschijnsel pas gaat ontreden als we met de temperatuur hoger gaan dan ongeveer  $50^{\circ}\text{C}$ . Wat dit betreft lijkt er ook verband te bestaan met het verloop van de "aanlooptkromme" uit grafiek 1.

### c. Draaiing.

Het gedrag, zoals we dat hierboven hebben beschreven voor butyl met 70 delen roet en 100 delen butyl aan de hand van de grafieken 1 en 2, blijkt ook op te treden bij de rubbers met een ander roetgehalte, die als voorbeeld hiervan de grafieken 3, 4 en 5. Wat bij beschouwing van deze grafieken het eerst opvalt is dat met de afname van het roetgehalte de gehele figuur als het ware gaat draaien.

Om de onderlinge vergelijking te vergemakkelijken is in grafiek 6 het verloop uitgezet van de gereduceerde soortelijke weerstand. Getekend zijn de met stijgende temperatuur ongenomen gedeelten van de hystereselussen uit de grafieken 2, 3, 4, en 5.

### d. Tijdsafhankelijkheid.

Uit de grafieken 3 en 4 blijkt dat we, na eenmaal de lus te hebben doorlopen bij  $130^{\circ}\text{C}$  uitkomen op een lagere waarde van de weerstand dan de oorspronkelijke. Dit nu is een gevolg van de tijdsafhankelijkheid van de weerstandsverandering.

Uit het kleine grafiekje rechts op grafiek 3 blijkt dat er ook na de aangehouden periode van 10 minuten nog een daling in de weerstand ontreedt. Deze voortgezette daling is er de oorzaak van dat we na het orlopen van de lus lager uitkomen. Ons is gebleken dat er bij de lussen die we gemeten hebben altijd zo'n daling ontreedt, maar dat de daling steeds kleiner wordt, naarmate een bepaalde lus vaker is doorlopen, zodat we ten slotte toch op een ongeveer constant "niveau"

terechtkomen. Hetzelfde is te bereiken door het materiaal sedurende een voldoende lange tijd op  $130^{\circ}\text{C}$  te houden.

In de weerstandsverandering tussen twee metingen blijkt nog een interessant verloop te schuilen als functie van de tijd. Dit was aanvankelijk niet ongevallen omdat alleen naar de na 10 minuten verkregen weerstandswaarde werd gekeken. Bekijken we echter het weerstandsverloop gedurende deze 10 minuten, dan blijkt dit verloop sterk afhankelijk te zijn van de temperatuur.

Het blijkt dat we de optredende weerstandsverandering kunnen verdelen in twee stukken, nl. : (zie fig. 5).

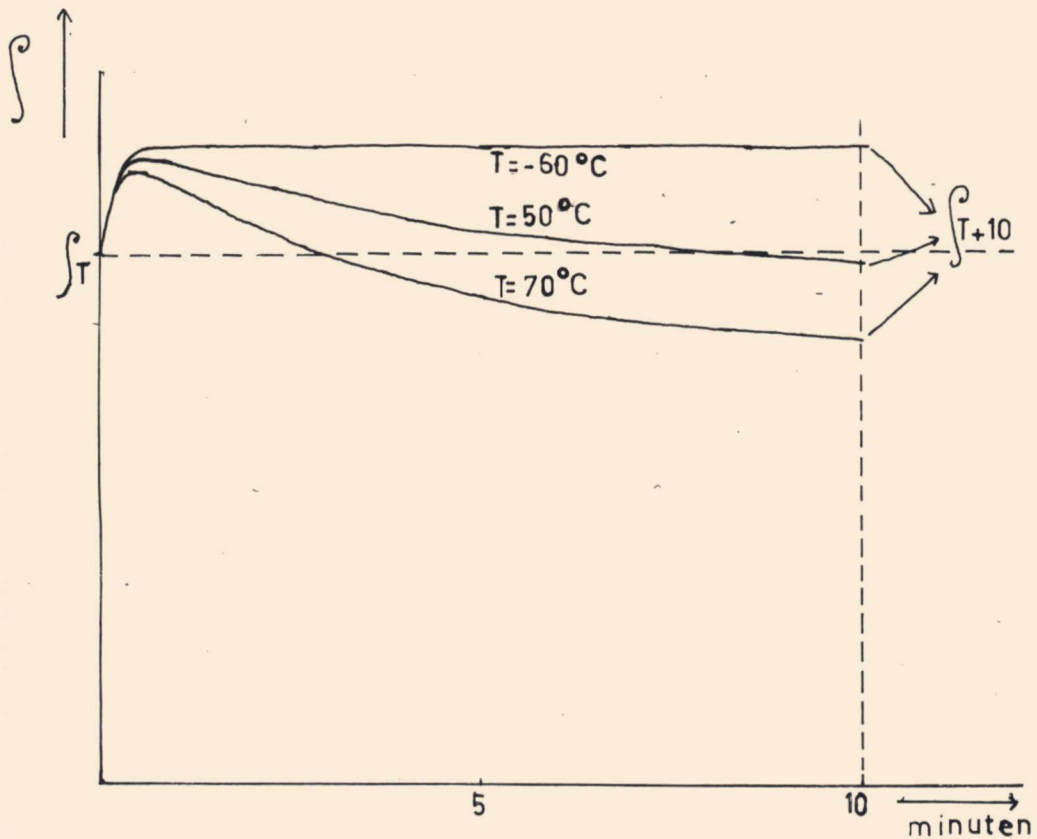


Fig.5 Verandering van de weerstand met de tijd.

1. Een direct effect, dit is een snelle verandering van de weerstand, direct evenredig met de verandering van de temperatuur in de thermostaat. Dit effect is reversibel en dus te beschrijven met een temperatuurscoëfficiënt van de weerstand.

2. Een tijdsafhankelijk effect, in eerste benadering te beschrijven met behulp van een van de temperatuur afhankelijke tijdconstante. Dit tweede effect is niet reversibel en moet verantwoordelijk zijn voor het optreden van hysteresis.

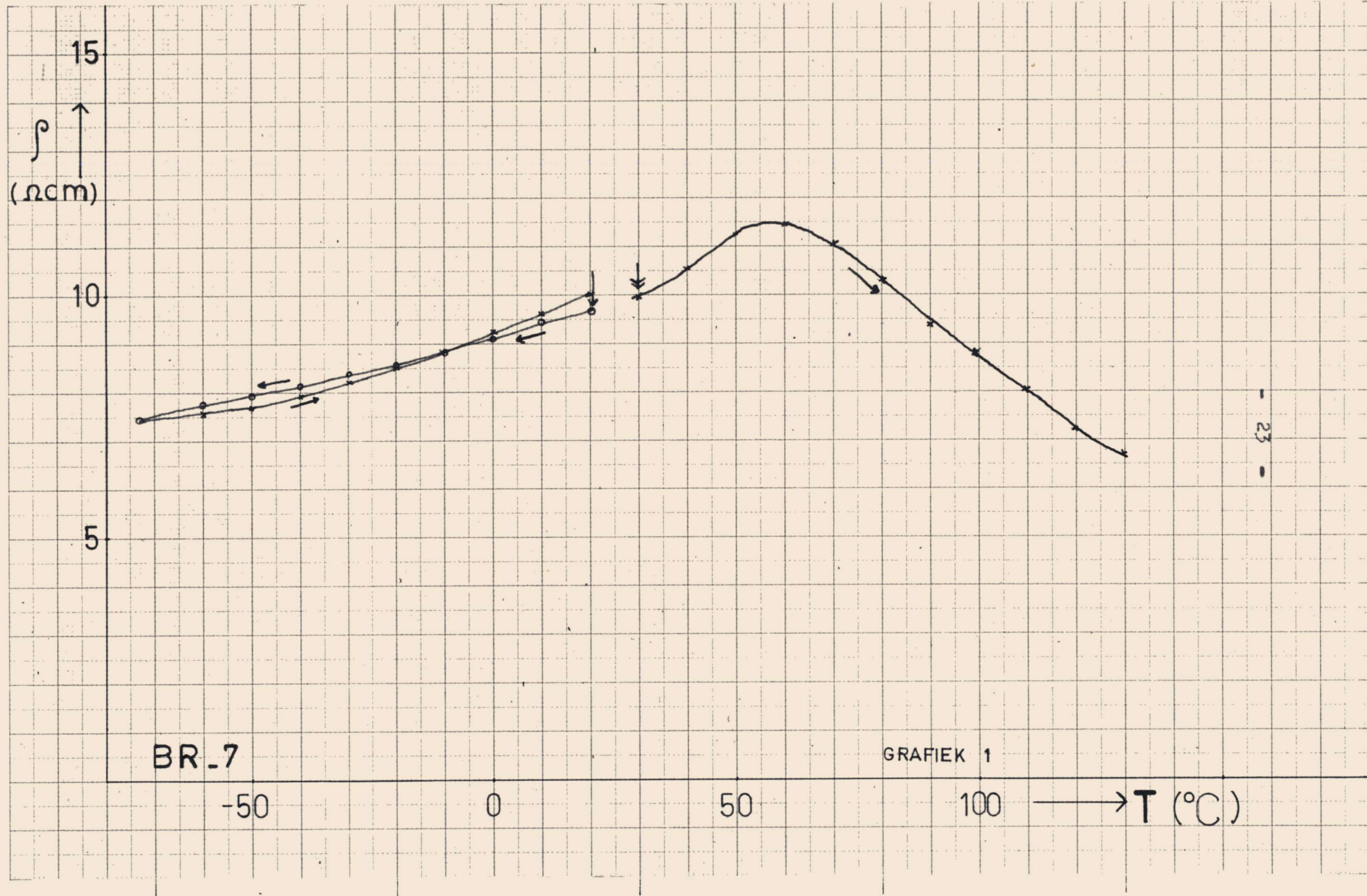
### 5.1.3. DISCUSSIE VAN DE MOGELIJKE OORZAKEN

Op het verloop van de weerstand als functie van de temperatuur zullen zeer zeker van invloed zijn de temperatuurscoëfficiënten van roet en rubber en mogelijk ook de uitzettingscoëfficiënten van roet en rubber. Alleen hiermee is echter het optreden van hysteresis niet te verklaren.

Aanvankelijk werd de mogelijkheid geopperd van een overgang in Butyl bij ongeveer 50°C. doch daarvan is in de literatuur niets bekend.

De enige mogelijkheid om de in 5.1.2. genoemde effecten te verklaren bestaat hierin dat we onderstellen dat er veranderingen optreden in de configuratie van het roet in het rubber.

Denken we op grond van 3.4. aan een model van elkaar rakende roetdeeltjes waarbij de zo gevormde ketens hier en daar zijn onderbroken door rubber. Als een dergelijke



- 23 -



$\rho$   
(n/cm)

6

4

2

BR-7

-50

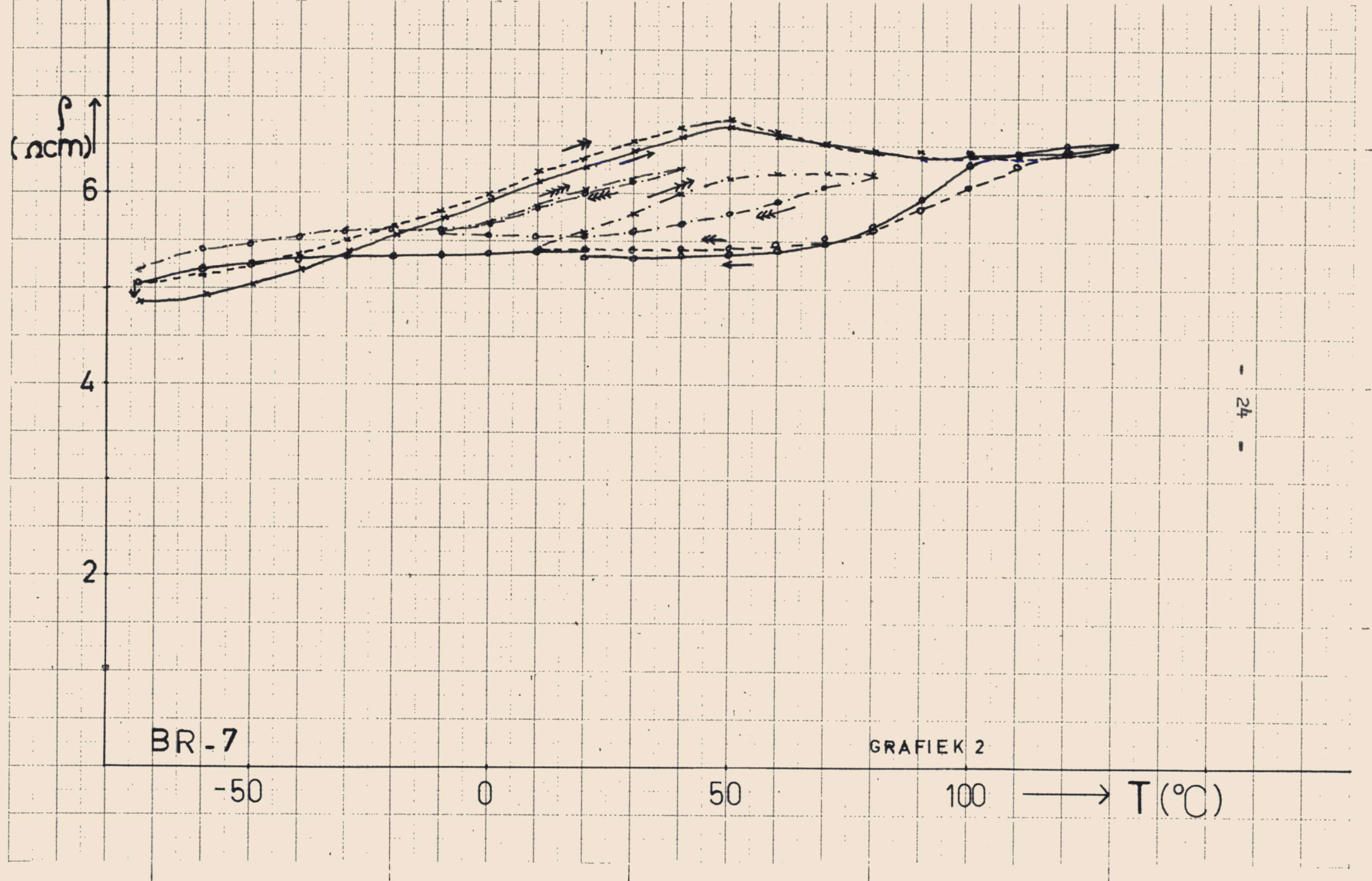
0

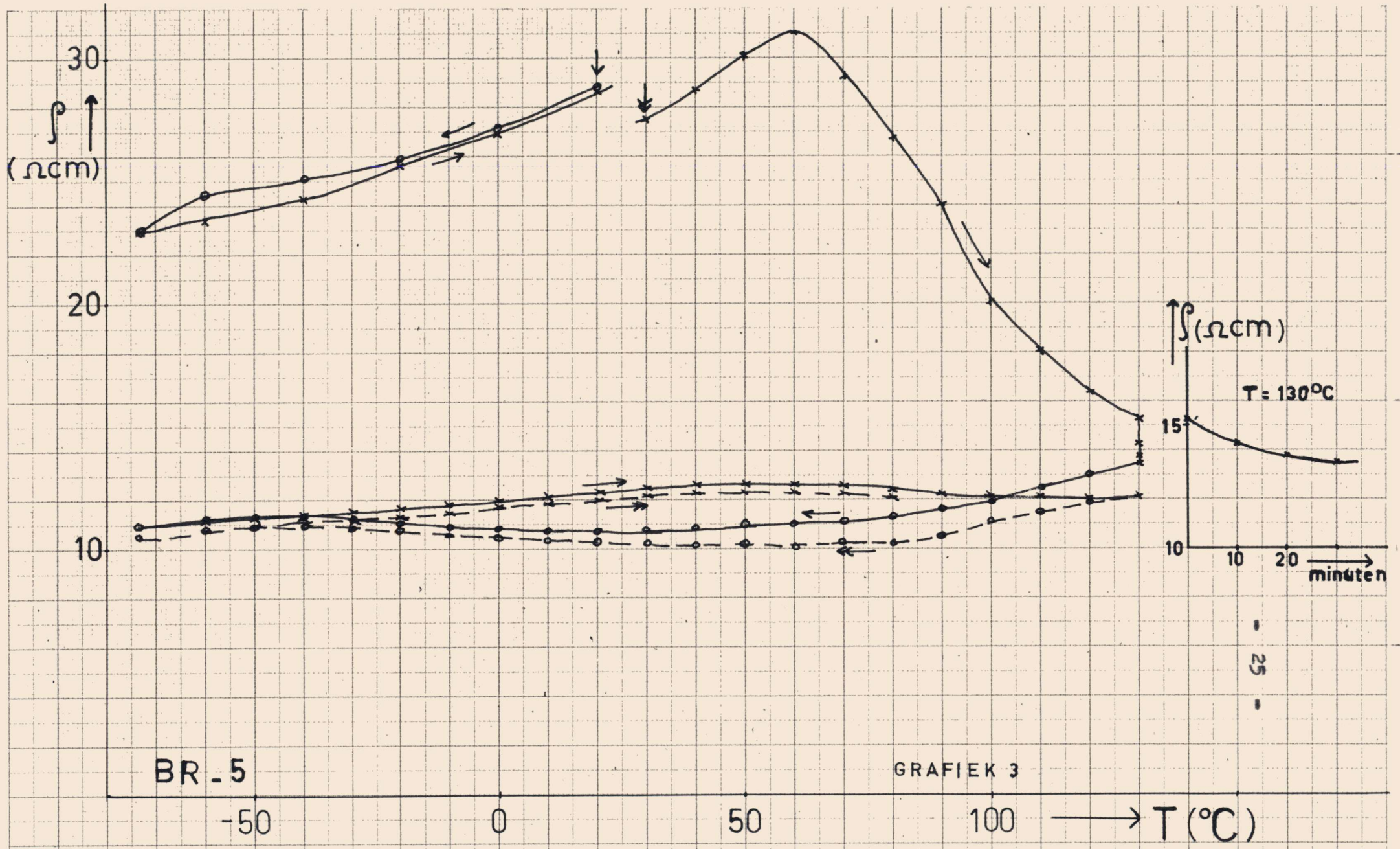
50

100

GRAFIEK 2

→ T (°C)

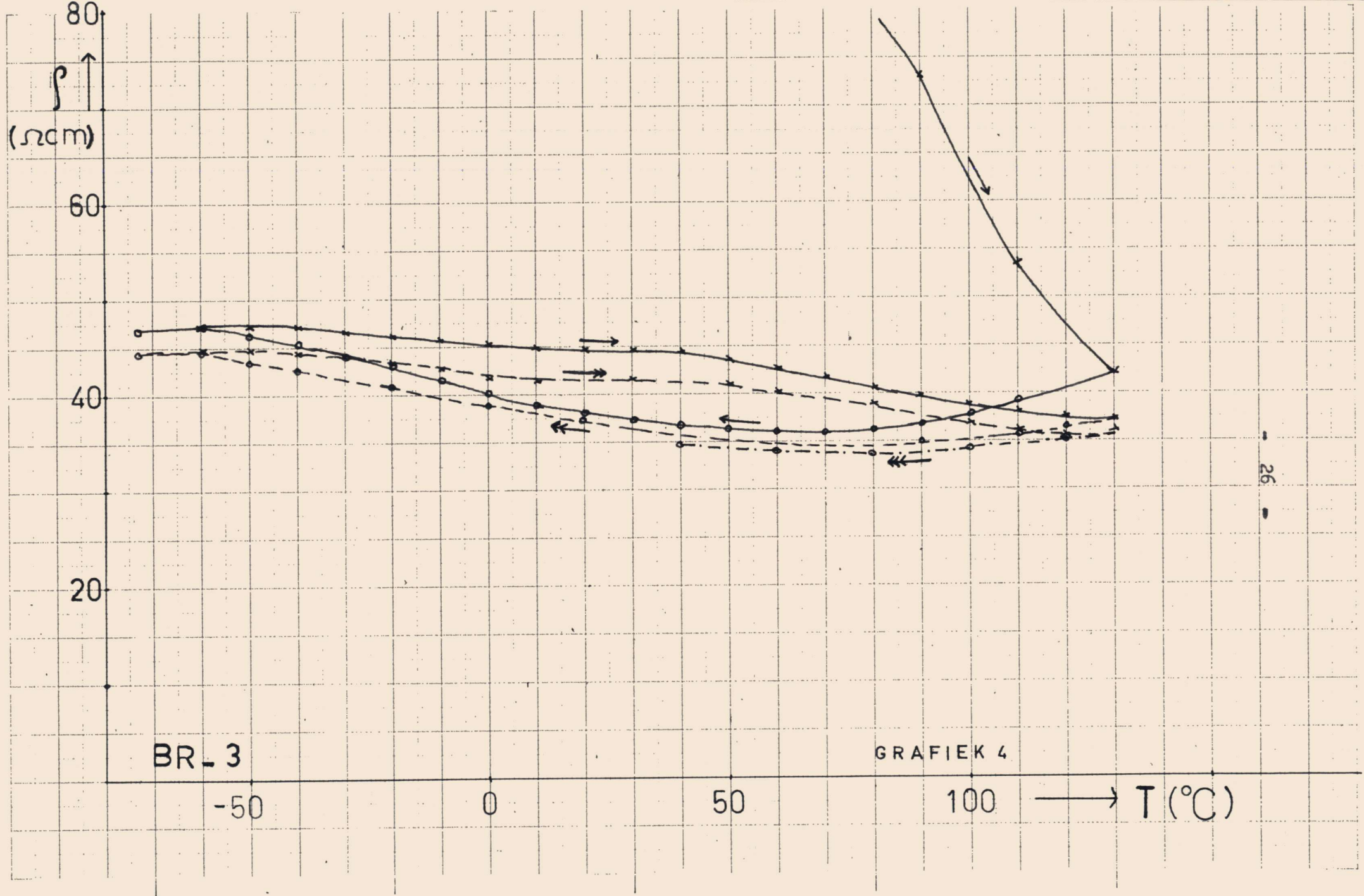


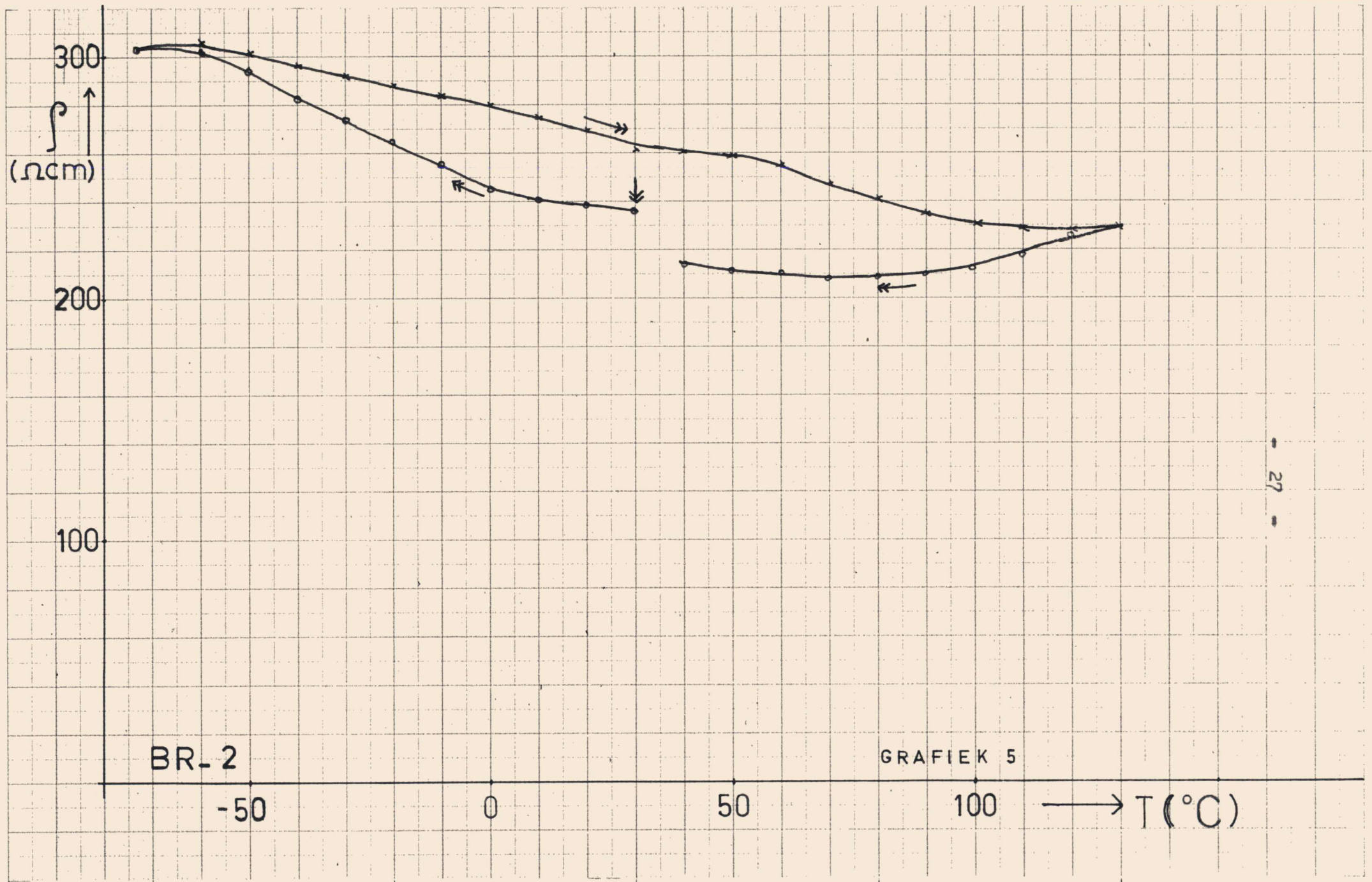


BR - 5

GRAFIEK 3

- 25 -





$\frac{R}{R_0}$

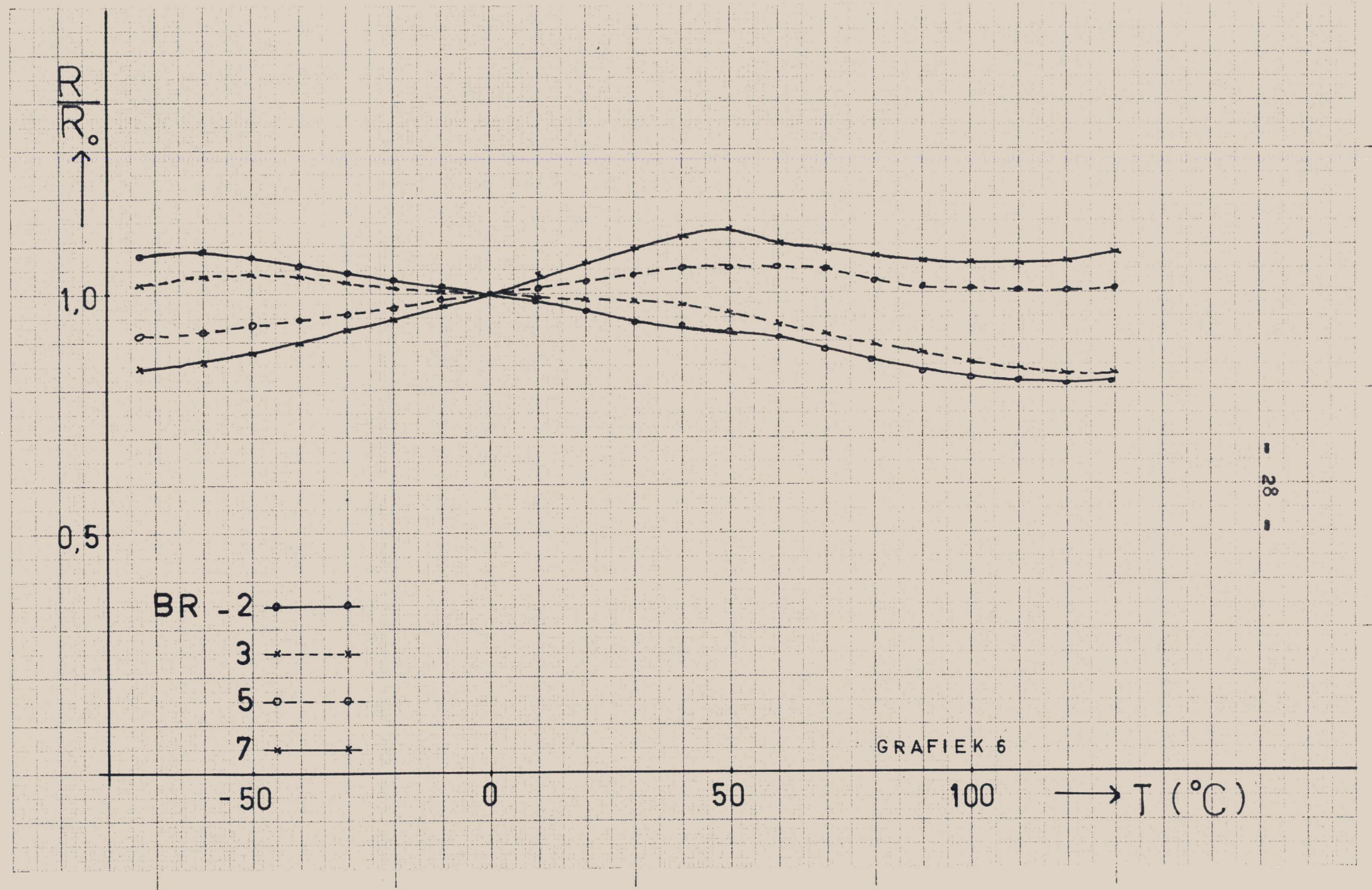
1,0

0,5

- BR - 2 ● — ●
- 3 × - - ×
- 5 ○ - - ○
- 7 \* - - \*

GRAFIEK 6

→ T (°C)



lijke configuratie stabiel is, dan verwachten we voor het verloop van de weerstand als functie van de temperatuur een reversibel gedrag. Is deze configuratie echter niet stabiel, maar treden er onder invloed van bijvoorbeeld de temperatuur veranderingen in op, dan is, omdat deze veranderingen niet reversibel hoeven te zijn, het optreden van temperatuurhysterese in principe te verklaren (15).

Wil een verandering in de roetconfiguratie mogelijk zijn, dan moeten de roetdeeltjes- sommige althans- in het rubber toch min of meer beweeglijk zijn. Deze bewegingsmogelijkheid wordt bepaald door de viscositeit van het mengsel (4) (16). We weten dat de viscositeit afneemt met de temperatuur maar overigens zeer groot is als gevolg van het vulcaniseren. Denken we nogmaals aan het in fig. 5 geschetste verloop van de weerstand met de tijd. Het optreden van een met toenemende temperatuur afnemend tijdconstante zouden we aan de viscositeit kunnen toeschrijven. Met andere woorden pas als de viscositeit klein genoeg is zijn veranderingen in de roetconfiguratie mogelijk.

Een ander punt dat een grote rol kan spelen bij de optredende veranderingen in de configuratie zijn de bindingen van roet onderling en van roet en rubber. Stel dat er b.v. een soort evenwichtsverschuiving bestaat, waardoor er boven een bepaalde temperatuur meer roet-roet-bindingen ontstaan en dit dan ten koste van roet-rubber-bindingen (12).

Het gevolg hiervan kan zijn een toename van het aantal en/of de lengte van de roetketens, of, wat op hetzelfde neerkomt, een afname van de breedte en/of het aantal van de onderbrekingen.

Weinig te zeggen valt er over de invloed van de uitzettingscoëfficiënt van rubber op dit proces van verbreken en aangaan van bindingen. Marshall (17) zegt dat de roetdeeltjes niet bewegen tussen de rubberketens, maar met deze ketens, doordat de deeltjes zijn gebonden aan het rubber. Ook dan zou het ontstaan van nieuwe roet-roet bindingen in principe nog mogelijk zijn.

Stek dat we tengevolge van veranderingen in de configuratie bij  $130^{\circ}\text{C}$  "meer" structuur hebben dan bij  $-70^{\circ}\text{C}$ . Deze structuur blijft bij afkoeling eerst bestaan waardoor we hysteresis krijgen. Bij verdere afkoeling moet deze structuur echter gedeeltelijk verdwijnen omdat we uiteindelijk weer op ongeveer dezelfde weerstandswaarde uitkomen. Dit betekent dus dat er weer een aantal roet-roetbindingen verbroken worden. De oorzaak hiervan kan bijvoorbeeld zijn dat beneden  $50^{\circ}\text{C}$  de roet-rubberbinding weer favoriet is. Een andere mogelijkheid is dat door de uitzetting van rubber, die optreedt bij afkoeling, de roetdeeltjes uit elkaar worden getrokken.

#### 5.1.4. DE TEMPERATUURSCOEFFICIENT

We zijn in de vorige paragraaf nog niet nader ingegaan op de in 5.1.2. gesignaleerde draaiing van de grafiek, die

optreedt als we het roetgehalte gaan variëren. Bekijken we nogmaals grafiek 6. In het linkergedeelte van deze grafiek zien we ongeveer rechte lijnen. Zoals we in 5.1.2. al opmerkten kunnen we uit de helling van deze lijnen een temperatuurscoëfficiënt bepalen.

Het lijkt de moeite waard hieraan extra aandacht te besteden.

In grafiek 7 zijn de aan de hand van grafiek 6 bepaalde temperatuurscoëfficiënten uitgezet als functie van het gewichtspercentage roet.

Ter vergelijking zijn in deze grafiek ook weergegeven de resultaten voor twee andere soorten roet in twee andere rubbersoorten (15).

We zien steeds een vrijwel rechte lijn verschijnen, met steeds een positieve helling. Tussen de vijf lijnen onderling zijn echter nog al verschillen. De resultaten zijn niet op een-voudige wijze met de temperatuurscoëfficiënten van roet en rubber afzonderlijk in verband te brengen. Als de geleiding uitsluitend via de roetketens zou plaats vinden zouden we verwachten dat de gemeten temperatuurscoëfficiënt moet overeenkomen met die van het roet. Dat hiervan geen sprake is wijst er ons inziens op, dat in ieder geval ook het rubber hier een rol speelt, bijvoorbeeld doordat, zoals we ook al in 3.4, onderstelden, de roetketens hier en daar door een laagje van rubber onderbroken zijn.

Dit voert ons tot de conclusie dat het elektrisch gedrag van de roetrubbers sterk afhankelijk is van wat er precies aan het roet-rubber grensvlak plaats vindt.



Het verloop van de diverse lijnen in aanmerking genomen, (zie grafiek 7) is hierbij blijkbaar van groot belang welk roet en welk rubber we hebben. Verder zijn, gezien de positieve helling van deze rechten, klaarblijkelijk van doorslaggevende betekenis het aantal en de breedte van de onderbrekingen tussen de roetketens-

Beschouwen we het rubber in een "gap" tussen twee roetketens als een isolator, dan is de weerstand van de gap oneindig groot, tenzij de breedte van deze gap van de orde van enige Ångstrom-eenheden is. Leggen we nl. in dit laatste geval een spanning aan, dan komt praktisch de hele veldsterkte over de gap te staan en als de veldsterkte hoog genoeg is kan er tunneling of hopping optreden. Het is duidelijk dat een en ander zal leiden tot een niet-ohms gedrag. In de literatuur vindt men enkele voorbeelden van een geringe afwijking van een ohms gedrag (7) (18) (19).

In hoeverre meetfouten hierbij een rol gespeeld hebben valt niet met zekerheid te zeggen. Bij de door ons opgemeten stroomspanningskarakteristieken viel geen afwijking van de lineariteit te bespeuren.

We hebben hierboven het rubber beschouwd als een **isolator**. In hoeverre dit juist is valt ook nog te bezien. Het kan bijvoorbeeld best mogelijk zijn dat geleiding door het rubber mogelijk is, doordat plaatselijk een aantal geconjugeerde dubbele bindingen aanwezig zijn. Een dergelijk systeem treffen we ook aan bij een grote groep organische halfgeleiders, bv. polyvinylene, en is daar verantwoordelijk voor het geleidingsvermogen (20) (21).

$\alpha$   
( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$5 \cdot 10^{-3}$

0

$-5 \cdot 10^{-3}$

$-10^{-2}$

Shawinigan in GR-S

Shawinigan in Natuurrubber

Cabot XC-72 in Butyl

R-40 in GR-S

R-40 in Natuurrubber

10

20

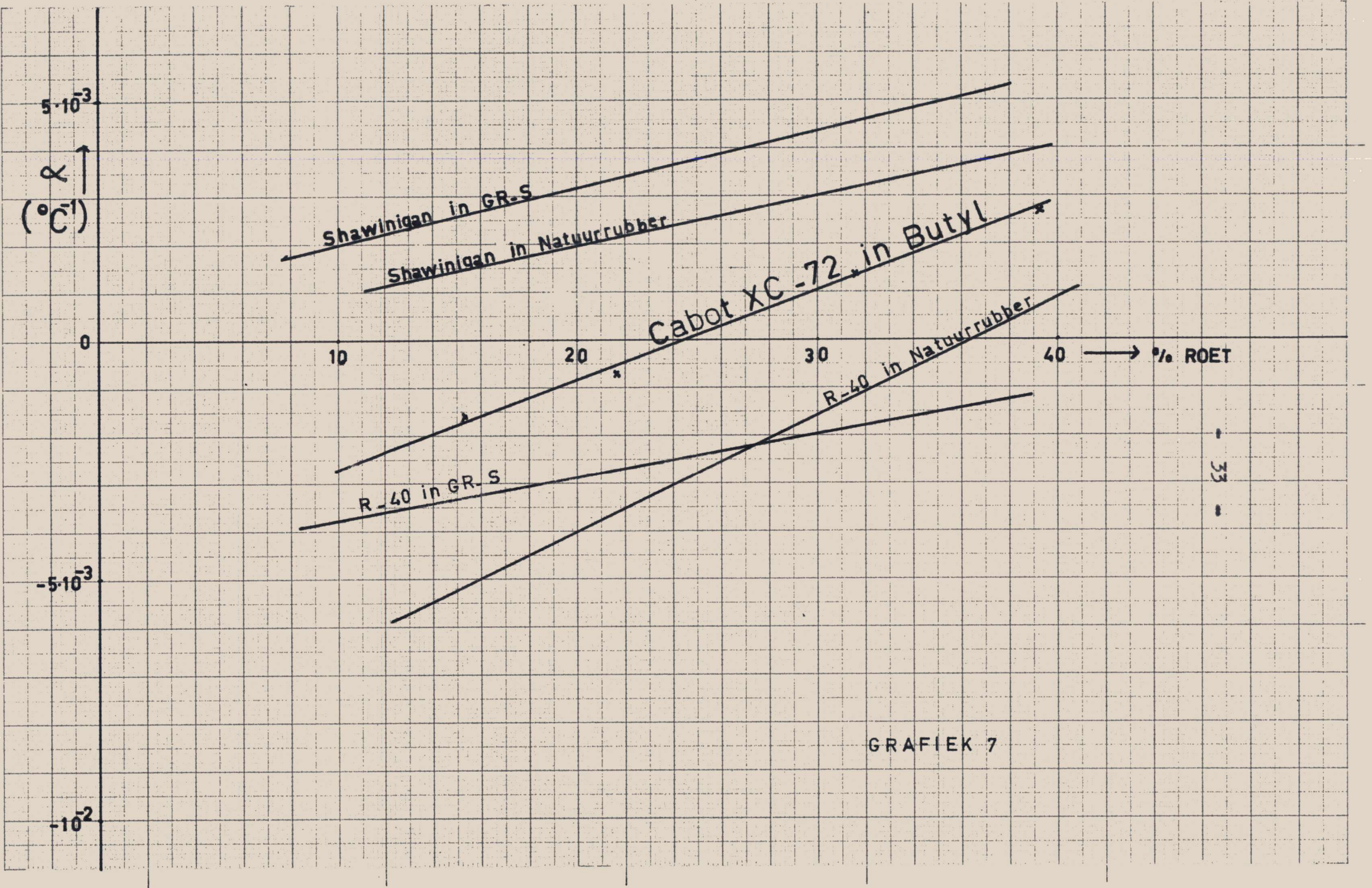
30

40

→ % ROET

33

GRAFIEK 7



Samenvattend mogen we zeggen dat over wat zich precies op het roet-rubber grensvlak afspeelt weinig met zekerheid valt te zeggen. Een nader onderzoek hiernaar lijkt echter van groot belang, om een juist inzicht te kunnen verkrijgen in het geleidingsmechanisme en het gehele elektrische gedrag van roetrubbers.

## 5.2. WEERSTAND ALS FUNCTIE VAN REK, TIJD EN TEMPERATUUR

### 5.2.1. INLEIDING

Veranderingen in de roet configuratie treden niet alleen op als gevolg van temperatuursveranderingen, maar kunnen ook veroorzaakt zijn door rek of buiging.

In de literatuur vindt men resultaten van velerlei metingen aan diverse soorten roetrubber, die het verloop van de weerstand als functie van de rek beschrijven (4) (14) (15) (17).

Het gaat hier meestal om zeer grote rekken, tot enige honderden procenten; deze hebben een zeer grote weerstandstoename tot gevolg, doordat tijdens het rekken de "structuur" grotendeels wordt vernield.

Laten we het rubber, na een momentane rek te hebben veroorzaakt, weer aan zichzelf over, dan neemt de weerstand langzamerhand weer iets af, maar blijft uiteindelijk veel groter dan de oorspronkelijke waarde van voor het rekken. Het blijkt nu dat de mate waarin de weerstand afneemt, of anders gezegd, de mate waarin herstel van "structuur" optreedt, sterk afhankelijk is van de temperatuur.

5.2.2. DE BULGIN - DRIEHOEK

Een interessant experiment is uitgevoerd door Bulgin (4) aan natuurrubber met channel-black.

Het resultaat van zijn metingen staat in de literatuur bekend als de "Bulgin-triangle" Zie fig. 6.

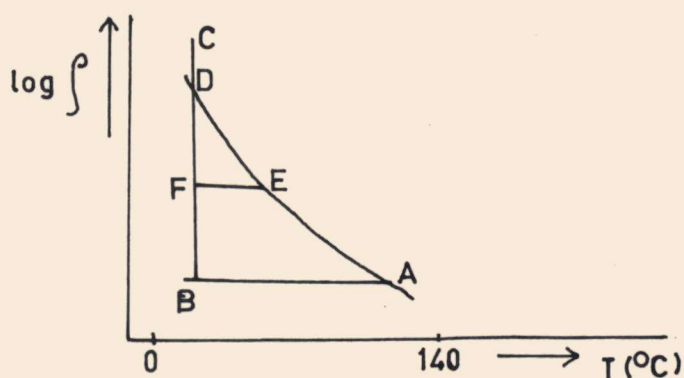


Fig. 6 De Bulgin driehoek. ( (1) , blz. 40 )

Zolang niet aan het rubber getrokken is wordt het verloop van de weerstand als functie van de temperatuur bepaald door de lijn AB, die zowel een positieve als een negatieve helling kan hebben, afhankelijk van de roet-rubber combinatie. Gaan we bij kamertemperatuur even iets rekken, dan neemt de weerstand toe volgens de lijn BC tot punt C. Na voldoende lange tijd blijkt de weerstand te zijn gedaald tot punt D. Gaan we nu verhitten dan neemt de weerstand af volgens de lijn DA. Is punt A bereikt en gaan we weer afkoelen, dan doorlopen we opnieuw de lijn AB. Zouden we al in punt E gaan afkoelen, dan krijgen we lijn E.F. De mate waarin herstel van de aanvankelijk vernielde structuur optreedt wordt dus

volledig bepaald door de voorgeschiedenis.

Op grond van het bovenstaande is het ons nu mogelijk een verklaring te geven van het in 5.1.2. geconstateerde aanloopverschijnsel. Er is voordat we gingen meten wel eens aan het rubber getrokken, waardoor afbraak van "structuur" heeft plaatsgevonden. Gaan we verhitten dan treedt er boven een bepaalde temperatuur herstel op en gaat de weerstand dalen. Het aanloopverschijnsel komt dus overeen met de door Bulgin gevonden lijn DA. Dat het rubber zich beneden  $50^{\circ}\text{C}$  anders gedraagt is te verklaren door aan te nemen dat de bestaande "structuur" daar als het ware blijft ingevroren, zodat geen herstel kan optreden. Dat Bulgin niet iets dergelijks heeft gevonden komt misschien omdat hij én met ander rubber en met ander roet werkte. Afgezien hiervan moeten we ook nog opmerken dat de reproduceerbaarheid van Bulgins metingen veel slechter was dan fig. 6 ons wil doen geloven. Dit is misschien de oorzaak van het feit dat Bulgin een lijn AB vindt, waar wij een hystereselus vinden.

### 5.2.3. METINGEN BIJ CONSTATE REK.

Om het effect van een niet te grote rek op de weerstand na te gaan, hebben we de weerstand gemeten als functie van de temperatuur bij een constante verlenging; dit in tegenstelling tot de metingen van Bulgin, die slechts momentaan had gerekt. Gemeten werd bij een rek van respectievelijk 0,5, 10 en 15%. Het resultaat van de metingen is vastgelegd in grafiek 8 (N.B. Hier is de weerstand uitgezet, niet

de soortelijke weerstand).

Bij rek gelijk nul zien we weer de bekende kromme, met aanloopverschijnsel en hysterese lus. Gaan we nu bij kamertemperatuur 5% rekken, dan neemt de weerstand belangrijk toe. Gaan we vervolgens weer meten als functie van de temperatuur, dan krijgen we weer een aanloopkromme en een hysterese lus. Deze lus blijkt echter over een vrijwel constante afstand naar een hogere weerstandswaarde te zijn verschoven. Een analoog resultaat krijgen we iedere keer als we de lengte met 5% van de oorspronkelijke waarde vergroten.

Het wordt nu interessant als we de verschuiving van de lus in verband gaan brengen met de nieuwe afmetingen van ons stukje rubber, met andere woorden, als we naar de soortelijke weerstand gaan kijken in plaats van naar de weerstand zelf. Dit is mogelijk doordat het volume van rubber tijdens rek vrijwel constant blijft. We zien dan het merkwaardige feit zich voordoen dat de lussen vrijwel gaan samenvallen. Dit betekent dat, mits we maar een gelijke temperatuurbehandeling toepassen, er per volume-eenheid met en zonder rek een gelijkwaardige "structuur" aanwezig is. Dit lijkt er dus op te wijzen dat de mate waarin herstel optreedt wordt bepaald door de volumefractie roet die aanwezig is. Dit althans bij de door ons toegepaste vrij kleine rekpercentages.

R ↑  
(kΩ)

0,6

0,4

0,2

0

BR-7

- 0% REK
- » 5
- »» 10
- »»» 15

GRAFIEK 8

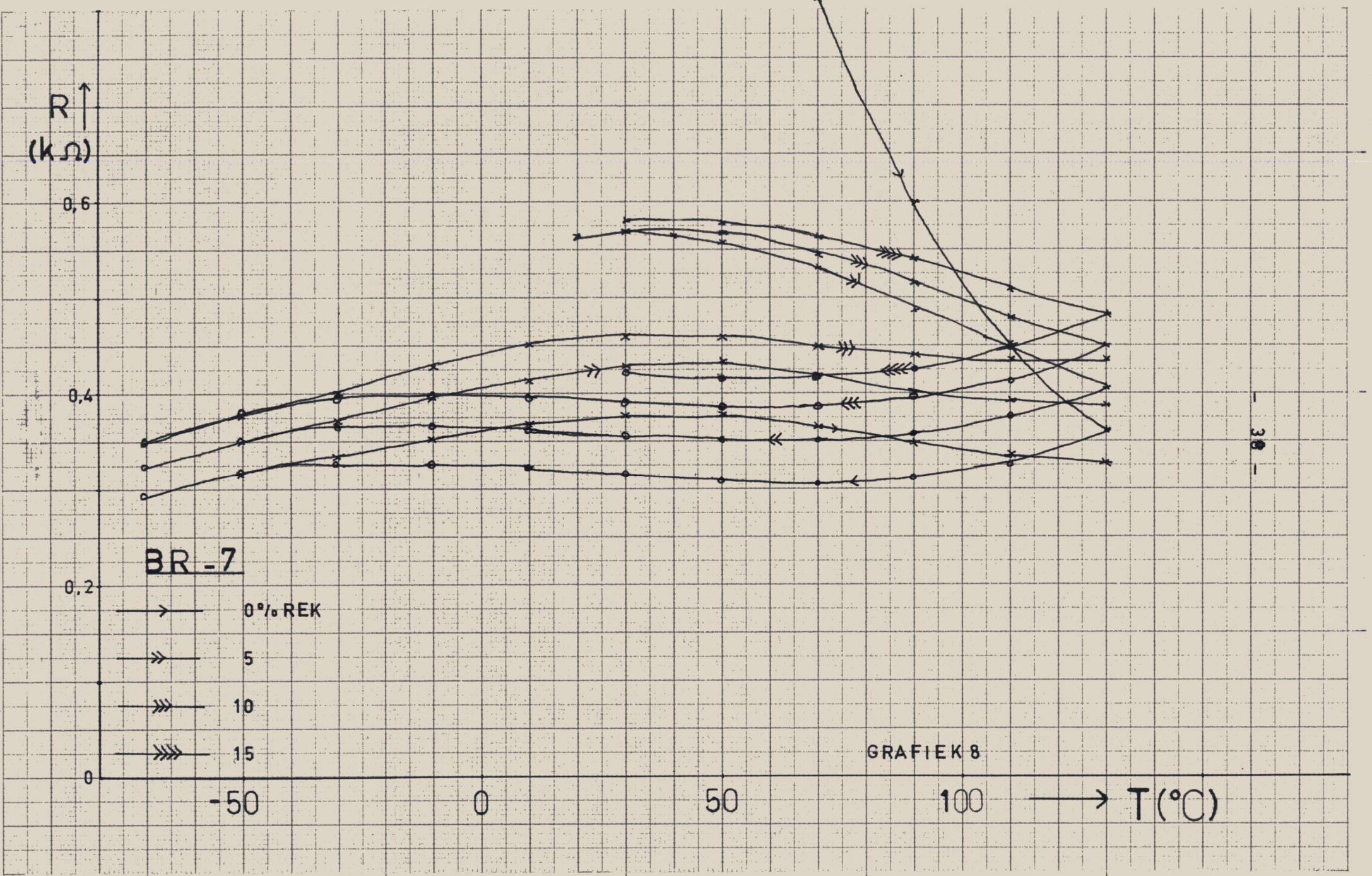
-50

0

50

100

→ T(°C)



### 5.3. MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR

We zagen in 5.1.3. dat er veranderingen in de roetconfiguratie gingen optreden zodra de temperatuur boven 50°C kwam. We hebben toen de mogelijkheid geopperd dat hierbij de bindingen van het roet onderling en die van roet met rubber een grote rol spelen. Als er nu werkelijk bij hogere temperatuur en verschuiving plaats vindt van de roet-rubber bindingen naar de roet-roet-bindingen, dan moet dit consequenties hebben voor de mechanische eigenschappen van het rubber.

Nu is het mogelijk om met behulp van een vrije torsieslinger de glijdingsmodulus en de  $\tan \delta$  te bepalen (22). Geven we zo'n slinger een bepaalde uitwijking dan krijgen we een gedempte trilling. Hiervoor is af te leiden, dat het logaritmisch decrement gelijk is aan  $\tan \delta / \pi$ , terwijl verder geldt  $G'$  evenredig aan  $\nu^2$ .

Hierbij is  $G'$  het reële deel van de glijdingsmodulus en  $\nu$  de frequentie van de gedempte trilling. De evenredigheidsfactor wordt bepaald door de afmetingen van ons stukje rubber en door het traagheidsmoment van de slinger.

We hebben voor een stukje rubber met het hoogste roetpercentage  $G'$  en  $\tan \delta$  bepaald als functie van de temperatuur.

Zie grafiek 9. De nauwkeurigheid van de metingen liet wel iets te wensen over, waarschijnlijk doordat de afmetingen van ons rubber niet de meest geschiktste waren.

Ter toelichting het volgende (23).

De elementen van een rubberketen kunnen draaien om de eenvoudige bindingen, mits de temperatuur hoog genoeg is. We zitten dan in de rubberfase.



Bij lage temperatuur is de thermische energie te klein om rotatie mogelijk te maken. We hebben dan de glasachtige fase. Het gevolg van een en ander is ondermeer dat in de glasfase de  $G'$  veel groter is dan in de rubberfase.

In het overgangs-gebied treedt dus een daling op in  $G'$  en deze gaat gepaard met een piek in de verlieshoek.

Zie fig. 7.

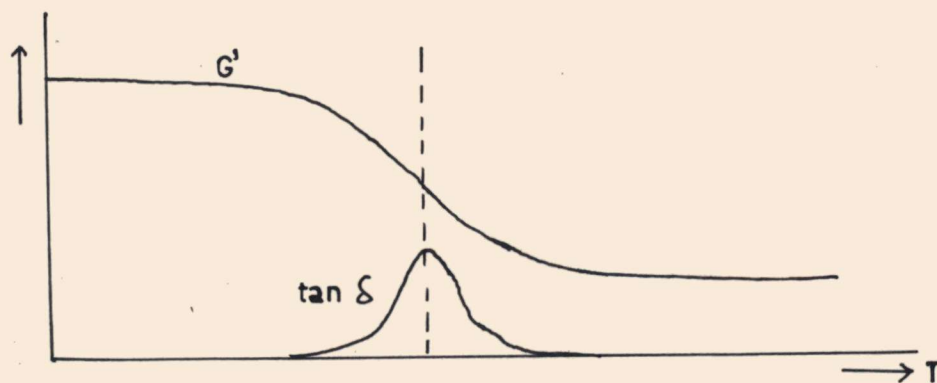


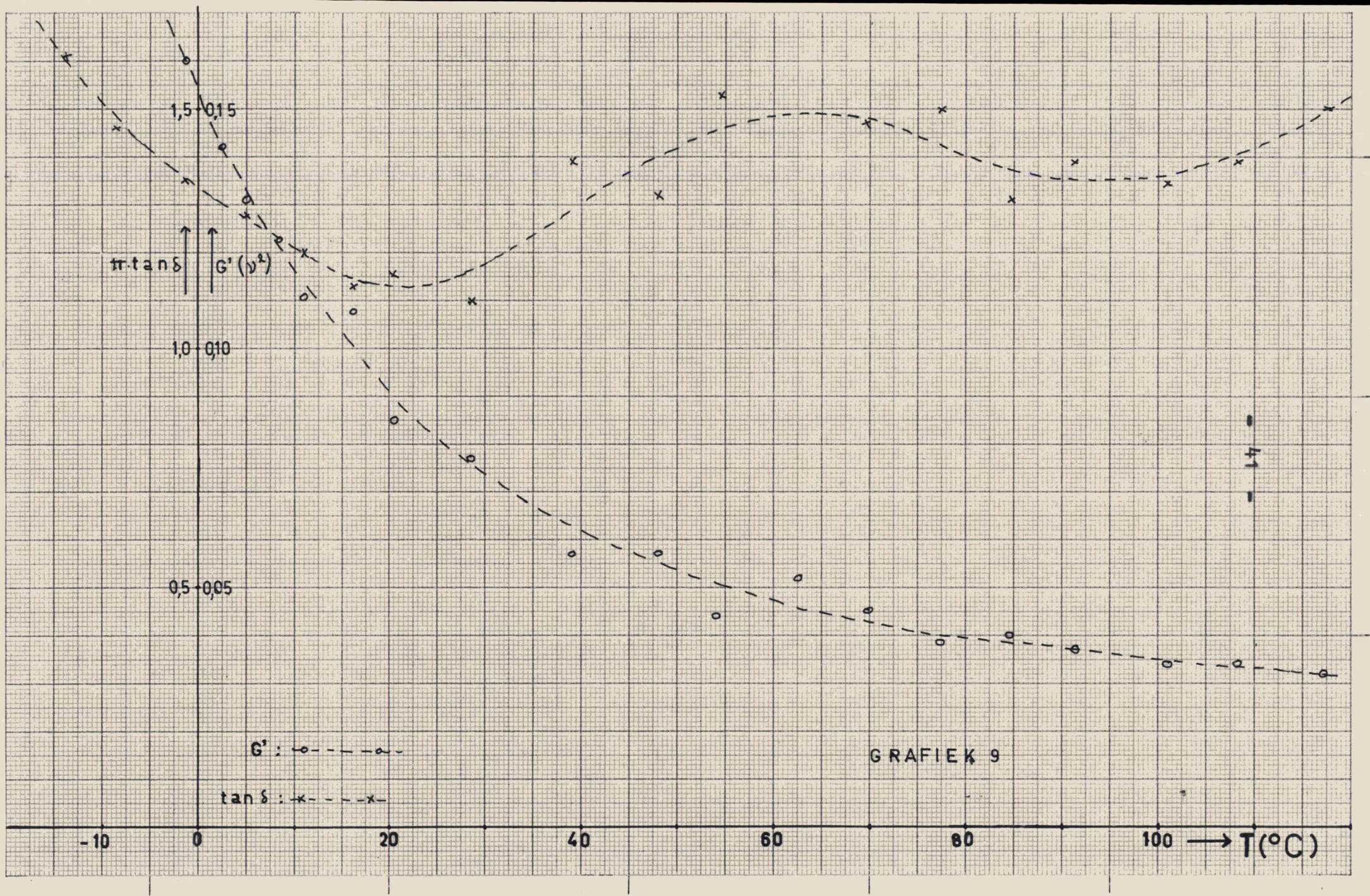
Fig. 7 Verloop van  $G'$  en  $\tan \delta$  bij de overgang van glas- naar rubberfase.

Bij butyl ligt de overgangstemperatuur van glas naar rubberfase bij ongeveer  $-50^{\circ}\text{C}$ . (dit is nog afhankelijk van de vulcanisatie en van het roet). De piek in de verliezen strekt zich uit over enige tientallen graden Celsius.

De sterke toename van  $G'$  en  $\tan \delta$  naar de kant van lage temperatuur in grafiek 9 wordt nu kennelijk veroorzaakt doordat we daar al min of meer in het overgangsgebied naar de glasfase terecht komen.

Dat de temperatuur aan de kant van hoge temperatuur langzamerhand gaat stijgen komt doordat we dan in de buurt van de vloeistoffase gaan komen.

Waar het ons eigenlijk om begonnen is, is de lage maar brede piek in de verlieshoek die optreedt bij ongeveer 50 à 60°C. Deze zou inderdaad het gevolg kunnen zijn van het verbreken van roet-rubber bindingen. Met zekerheid valt hierover niets te zeggen. Zoals we nl. al in 3.2. zagen is rubber een zeer ingewikkeld mengsel en elk van de samenstellende componenten zal een piekje in de verlieshoek opleveren. Omdat echter de temperatuur waarbij deze piek optreedt goed overeenkomt met de eerder in 5.1.2. gesignaleerde karakteristieke temperatuur vormt een en ander toch wel een aanwijzing dat hier inderdaad iets met de roet-rubber-bindingen aan de hand is.



#### 5.4. DIELECTRISCHE METINGEN

Een configuratie, zoals in 5.1.4. beschreven, van roetketens, hier en daar onderbroken door smalle rubber "gaps", moet grote invloed hebben op de diëlectrische eigenschappen van het materiaal. We krijgen dan namelijk te maken met grensvlakpolarisatie, wat resulteert in een groter worden van de diëlectrische constante (24).

Bij een bepaalde frequentie krijgen we nu extra verliezen, doordat de polarisatie op deze grensvlakjes gaat naijlen bij het aangelegde veld. Maken we de frequentie nog hoger dan valt het mechanisme van deze polarisatie uit en krijgen we dus een kleinere dielectrische constante. We hebben hier dus te doen met een relaxatieverschijnsel. Naast het relaxatieverlies treden er ook nog geleidingsverliezen op. Deze gaat echter niet gepaard met een verandering in de dielectrische constante Zie fig. 8.

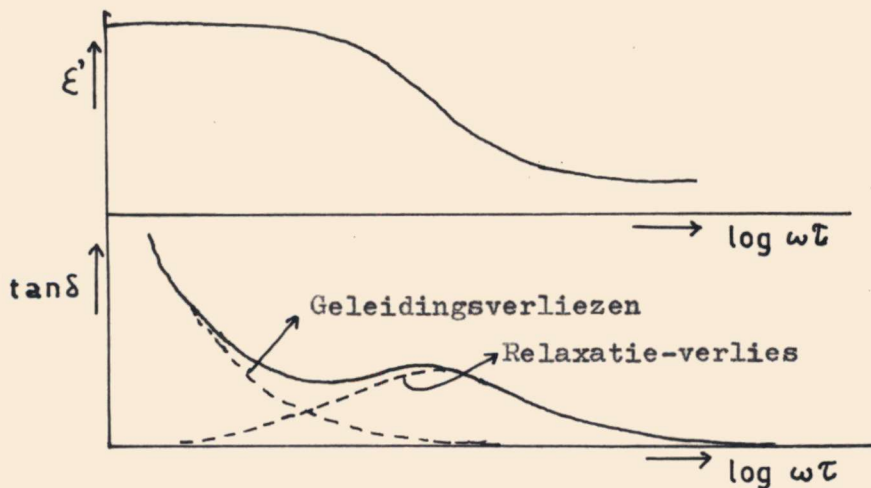


Fig. 8 Relaxatie-spectrum voor een twee- laags diëlectricum. ( (24) , blz. 230 )

De hierboven genoemde effecten staan in de literatuur bekend als de Maxwell-Wagner inhomogeniteitseffecten. De optredende relaxatieverliezen blijken sterk afhankelijk te zijn van de manier waarop b.v. in ons geval het roet in het rubber is geïncorporeerd. Een indruk hiervan geeft fig. 9. We hebben hier te doen met geleidende deeltjes in een isolerend medium.

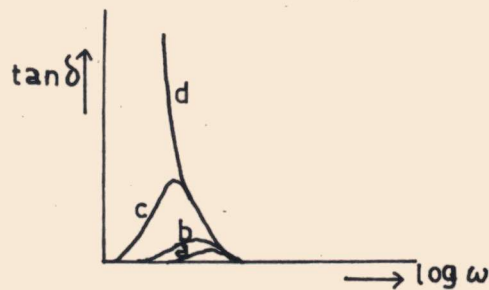
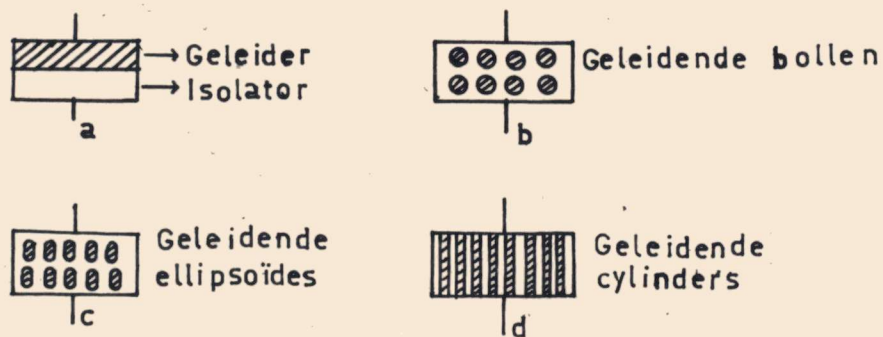
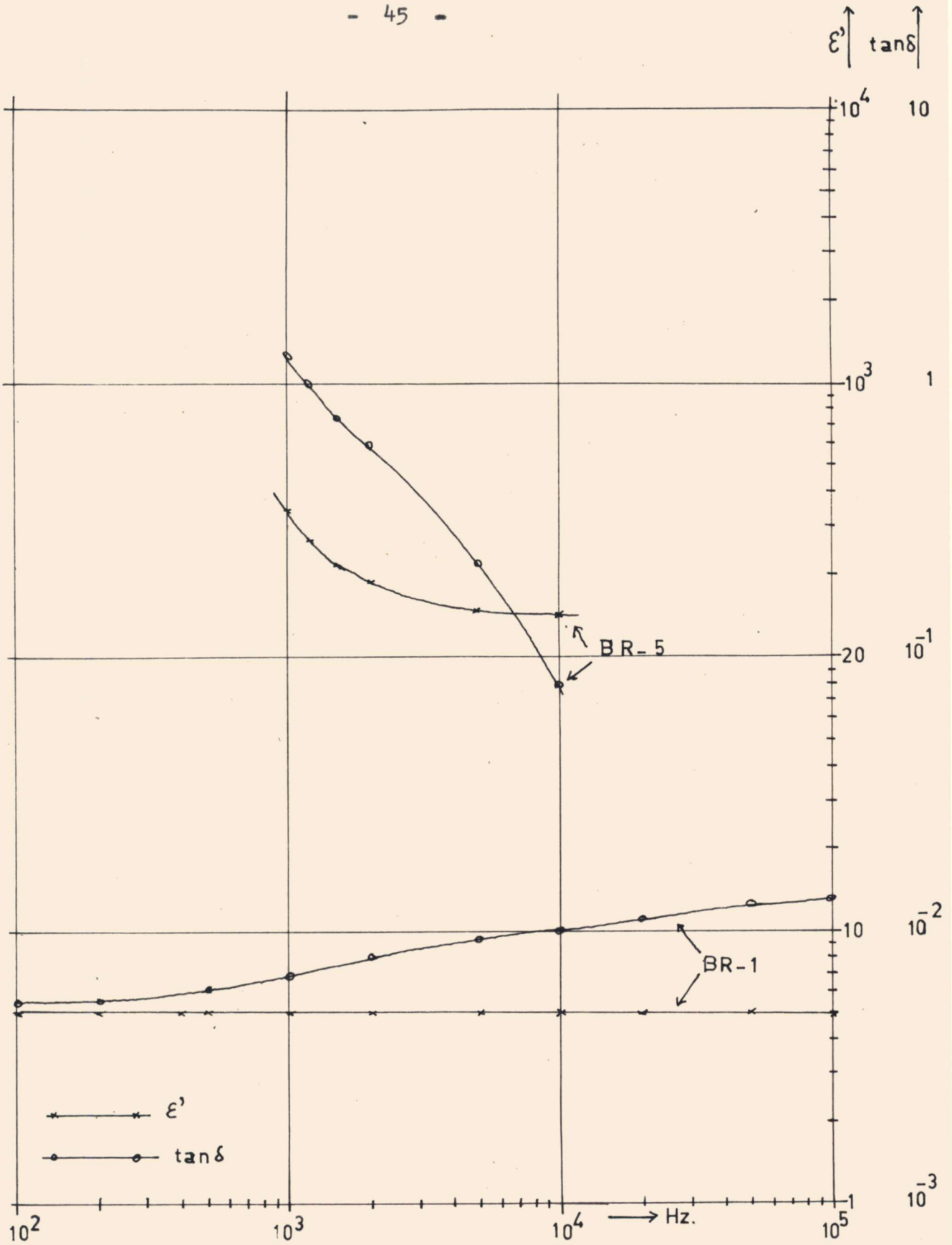


Fig. 9 Afhankelijkheid van  $\tan \delta$  van de vorm en de oriëntatie van geleidende deeltjes in een isolerend medium. ((24), blz. 231)

Uit het artikel van Kemp en Herrmann (25) blijkt dat de diëlectrische constante en de verlieshoek sterk toenemen met toenemend roetgehalte. Hier is echter gemeten bij een vaste frequentie (2000 Hz) en hieruit valt dus verder niets af te leiden betreffende een mogelijk relaxatiemechanisme.

We hebben geprobeerd zelf door metingen hierover iets meer te weten te komen. Helaas was de beschikbare meetbrug (Rohde und Schwarz) niet geschikt voor het meten van dergelijke hoge verlieshoeken en diëlectrische constantes over een groot frequentiegebied. We konden alleen enige metingen doen in een zeer klein frequentiegebied (zie grafiek 10).

Hieruit kunnen dus verder geen conclusies worden getrokken en we moeten dus volstaan met de constatering dat zowel in  $\epsilon'$  als in  $\tan \delta$  grote veranderingen optreden bij hoge roetpercentages. Mogelijk geven dus verdere metingen in een groot frequentiegebied nadere informatie over de dispersie van roet in rubber.



GRAFIEK 10

### 2.2. HALL-EFFECT METINGEN

Omdat uit metingen van de Hall-constante interessante gegevens zijn te berekenen over de ladingsdragers hebben wij pogingen in het werk gesteld om het Hall-effect van roet-rubber te meten. Het is echter niet gelukt enig meetbaar effect te constateren, noch bij de hoog ohmige, noch bij de laag ohmige rubbers.

Het blijkt dat ook anderen, met meer ervaring op dit terrein, er tot nog toe niet in zijn geslaagd enig effect te meten. De er dus al een effect bestaat, is het in ieder geval zeer klein.



## 6. EINDCONCLUSIES.

Metingen aan geleidende rubbers worden ten zeerste bemoeilijkt door het feit dat we te maken hebben met een bepaalde configuratie van roet en rubber die niet stabiel is. Waar onze metingen er op wijzen dat juist deze configuratie sterk bepalend is voor de elektrische eigenschappen van het materiaal, mogen we concluderendat, wil men te weten komen wat er b.v. op het roet-rubber-grensvlak gebeurt, men er eerst en vooral voor moet zorgen dat er aan deze configuratie niets kan gaan veranderen. Met andere woorden, het is noodzakelijk bij de metingen zeer voorzichtig te werk te gaan.

Bij de structuurveranderingen speelt het gedrag van roet-rubber- en van roet-roetbindingen als functie van de temperatuur een grote rol.

Er zijn sterke aanwijzingen dat de roetketens hier en daar zijn onderbroken door rubber "gaps". Het op grond hiervan verwachtte niet-ohmse gedrag is niet geconstateerd. Uit diëlectrische metingen is waarschijnlijk nadere informatie over de structuur te verkrijgen.

7. LITERATUUR.

- (1) R.H.Norman.  
"Conductive Rubber, its production, application and test methods".  
London, McLaren, (1957)
- (2) G.J.Crowdes.  
"Rubber in Electrical Engineering" , pag. 217 e.v.  
in "Engineering Uses of Rubber"  
ed. A.T.McPherson , A.Klemin.  
New York, Reinhold Publ. Corp. , (1956)
- (3) "Static Electrification"  
( Proc. Conf. Inst. of Physics )  
Britt. Journ. of Appl. Physics, Suppl. nr. 2, (1953)
- (4) D.Bulgin.  
"Electrically Conductive Rubber".  
Trans. Inst. of the Rubber Ind., 21 , 188 , (1945)
- (5) H.Heering.  
"High Tension Rubber Cables".  
Proc. Rubber Techn. Conf. , pag. 1086 e.v.  
Cambridge, Heffer (for the I.R.I.) , (1938)
- (6) R.H.Norman.  
"Contact resistance of various electrodes for testing Electrically Conductive Rubber"  
Trans. Inst. of the Rubber Ind. , 27 , 276 , (1951)

- (7) K.A.Lane, E.R.Gardner.  
"Electrically Conducting Rubber"  
Rubber Chem. and Techn. 22 , 535 , (1949)
- (8) S.S.Pickles.  
"The Chemical Constitution of the Rubber Molecule"  
Trans. Inst. of the Rubber Ind. 27 , 148 , (1951)
- (9) F.T.Bokma, G.M.Kraay.  
"Rubber en Latex, bereiding, verwerking en toepassing"  
Delft, Delftse Uitg. Mij. , (1949)
- (10) G.C.Maassen.  
"Compounding- the art of tailoring the properties of  
Rubber to the use". , pag. 42 e.v. in  
Engineering Uses of Rubber"  
ed. A.I.McPherson, A.Klemin.  
New York , Reinhold Publ. Corp. (1956)
- (11) A.F.Blanchard , D.Parkinson.  
"Structures in rubber reinforced by Carbon Black"  
Proc. of the Second Rubber Techn. Conf., pag. 414 e.v.  
Cambridge, Heffer (for the I.R.I.) , (1948)
- (12) W.E.Ford, J.E.Callan, W.M.Hess.  
"Effect of Carbon Black on Butyl Rubber Treadwear"  
Rubber Age 92 , 738 , (1963)
- (13) J.Biscoe, B.E.Warren.  
"An X-ray study of Carbon Black"  
Journal of Applied Physics 13 , 364 , (1942)

- (14) D.Parkinson, A.F.Blanchard.  
"Factors influencing the configuration of Carbon particles in Rubber".  
Rubber Chemistry and Technology 22 , 118 , (1949)
- (15) P.E.Wack, R.L.Anthony, E.Guth.  
"Electrical conductivity of GR-S and Natural Rubber Stocks Loaded with Shawinigan and R-40 Blacks"  
Journal of Applied Physics 18 , 456 , (1947)
- (16) R.E.Morris, J.E.Hollister.  
"Carbon Black dispersion in Rubber"  
Industrial and Engineering Chemistry 40 , 2325 ,(1948)
- (17) D.G.Marshall.  
"Changes of Electrical Resistance of Rubbers Loaded with Carbon Black"  
Proc. of the Third Rubber Techn. Conf., pag. 483  
Cambridge, Heffer (for the I.R.I.) , (1954)
- (18) L.K.H. van Beek, B.I.C.F. van Pul.  
"Internal field emission in Carbon Black-Loaded Natural Rubber vulcanisates".  
Journ. of Appl. Pol. Science 6 , 651 , (1962)
- (19) L.K.H. van Beek, B.I.C.F. van Pul.  
"Non-ohmic behavior of Carbon Black- Loaded Rubbers"  
Carbon 2 , 121 , (1964)
- (20) C.G.B.Garrett.  
"Organic Semiconductors" , pag. 634 e.v. in  
"Semiconductors" , ed. N.B.Hannay.  
New York, Reinhold Publ. Corp. , (1959)

- (21) L.Drechsel, P.Görlich.  
"On the photo-electric properties of polyvinylene foil"  
Infrared Physics 3 , 229 , (1963)
- (22) P.Dekking.  
"Mechanical properties of high polymers"  
Leiden, Proefschrift Rijks Universiteit , (1961)
- (23) L.R.G.Treloar.  
"The physics of Rubber Elasticity"  
Oxford, University Press , (1958)
- (24) A.R. von Hippel.  
"Dielectrics and Waves"  
New York, John Wiley and Sons Inc. , (1962)
- (25) A.R.Kemp, D.B.Herrmann.  
"Dielectric Measurements in the Study of Carbon Black  
and Zinc Oxide Dispersion in Rubber"  
Proc. of the Rubber Techn. Conf. , pag. 893 e.v.  
Cambridge, Heffer (for the I.R.I.) , (1938)

INHOUD

1. Inleiding . . . . .	pag.	1.
2. Toepassingen . . . . .	"	2.
2.1. Inleiding . . . . .	"	2.
2.2. Antistatische rubber . . . . .	"	2.
2.3. Geleidende rubber in engere zin . . . . .	"	3.
3. Eigenschappen van roetrubbers . . . . .	"	6.
3.1. Inleiding . . . . .	"	6.
3.2. Rubber . . . . .	"	8.
3.3. Roet . . . . .	"	10.
3.4. Het Roet-Rubber-mengsel . . . . .	"	13.
4. Bereiding van het proefmateriaal . . . . .	"	15.
4.1. Inleiding . . . . .	"	15.
4.2. Meng-gegevens . . . . .	"	16.
5. Metingen - (Resultaten en Discussie) . . . . .	"	17.
5.1. De soortelijke weerstand als functie van de temperatuur . . . . .	"	17.
5.1.1. Meetmethode . . . . .	"	17.
5.1.2. Bespreking van de resultaten . . . . .	"	18.
5.1.3. Discussie van de mogelijke oorzaken . . . . .	"	22.
5.1.4. De temperatuurs-coëfficiënt . . . . .	"	30.
5.2. Weerstand als functie van rek, tijd en temperatuur . . . . .	"	34.
5.2.1. Inleiding . . . . .	"	34.
5.2.2. De Bulgin-driehoek . . . . .	"	35.
5.2.3. Metingen bij constante rek . . . . .	"	36.

5.3. Mechanische eigenschappen als functie	
van de temperatuur . . . . .	pag. 38a.
5.4. Diëlectrische metingen . . . . .	" 42.
5.5. Halleffect- metingen . . . . .	" 46.
6. Eindconclusies . . . . .	" 47.
7. Literatuur . . . . .	" 48.
Inhoud . . . . .	" 52.