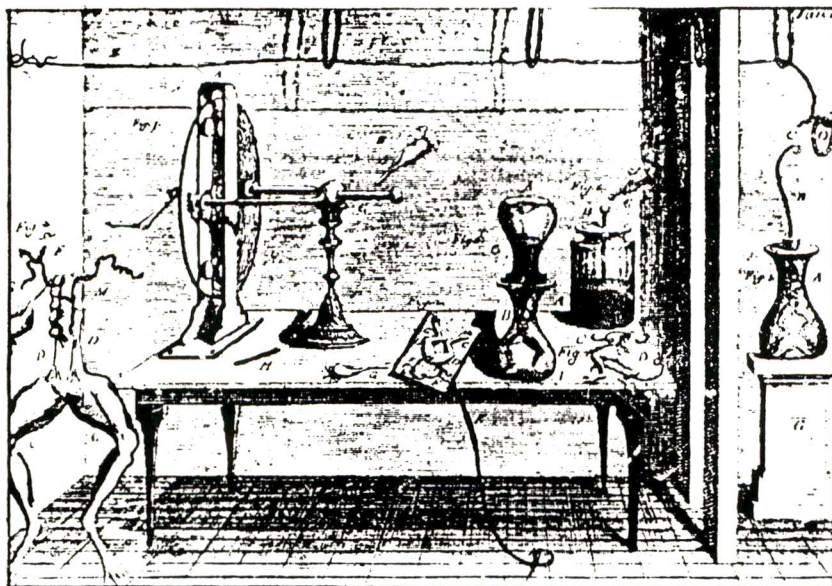

Elektromechanisch gedrag van nitrilrubber

Een onderzoek naar de herkomst van elektrostrictie in rubbers



Machiel Bos

Dit is de Errata lijst behorend bij het afstudeerverslag
 Elektromechanisch gedrag van rubbers. Een onderzoek naar de
 herkomst van elektrostaticte in nitrilrubber.van Machiel Bos

bladzijde	regelnummer formule	er staat	moet veranderen in
4	7	arctanh(x)	cotanh(x)
5	voegnoot	formule vervangen door:	
		$\frac{(\epsilon^o - 1) (2 \epsilon^o + \epsilon^\infty)}{\epsilon^o (\epsilon^\infty + 2)} = \frac{1}{3 \epsilon_0} N \left\{ \alpha_e + \frac{(\epsilon^\infty + 2) (2 \epsilon^\infty + 1)}{3 (2 \epsilon^o + \epsilon^\infty)} \frac{\mu_o^2}{3 k T} \right\}$	
11	9	naijlen	voorlopen
11	2.24	$\frac{\epsilon \sin (\omega)}{\sigma \sin (\omega + \delta)}$	$\frac{\sigma \cos (\omega t + \delta)}{\epsilon \sin (\omega t)}$
12	7 van onder	[NmV ⁻² = Fm ⁻¹]	[NV ⁻² = Fm ⁻¹]
figuur 2.10	onderschrift	$F = \frac{1}{2} Q^2; \epsilon \epsilon_0$	$F = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{\epsilon \epsilon_0}$
figuur 2.12	y-as	logE(t)	logE(t), ware modulus
figuur 3.5	onderschrift	toevoegen	-Ic is een stroom voor Galvanische spanning correctie, Ix is capacitieve stroom.
21	16	in stappen van 5 °C	in stappen van 10 °C
35	tabel	vreemde afbraken	doorlezen op volgende regel
39	onder 4.1	$\kappa = \gamma_r / \epsilon'$	$\kappa = \gamma_r / \epsilon' = 0.5 \epsilon_0$
40	11 van onder	"De ladingsverdelingtoestand 4."	Zin wegstrepen
59	figuur 4.11		bovenste 3 curven zijn E, onderste 4 curven zijn G-moduli
67	y-as figuur 4.18a	(e-4)	(x 10 ⁻³)

bladzijde	regelnummer formule	er staat	moet veranderen in
67	bijschrift figuur 4.18a	+10 + 10 °C	+100 + 100 °C
68	x-as figuur 4.19	Spanning (V)	Spanning (kV)
68	figuur 4.20	toevoegen	temperatuur is 50 °C
4.22	onderschrift	De zin "De eenheid.....in de inzet."	wegstrepen en "(b) is de lengtever- andering van de eerste 20 minuten" toevoegen .
41 t/m 44	bovenschrift	Bijlage	Afstudeerverslag Machiel Bos

Elektromechanisch gedrag van nitrilrubber

Een onderzoek naar de herkomst van elektrostrictie in rubbers

Afstudeerverslag van Machiel Bos
Technische Universiteit Delft
Faculteit der Scheikunde en der Materiaalkunde
Vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen

Afstudeerdocent: Prof. dr. ir. A. Postuma de Boer

Machiel Bos

T.U. Delft
Delft, September 1990

Bij de voorkant: Gravure van het laboratorium waar Galvani in 1790 zijn proeven met kikkerpoten verrichtte. Galvani ontdekte bij toeval de galvanische elektriciteit, of zo als hij zelf meende het "dierlijke magnetisme".

"Gebruik van gegevens, methoden en/of resultaten die in dit rapport voorkomen, geschiedt geheel op eigen risico. De Technische Universiteit Delft aanvaardt geen enkele aansprakelijkheid voor schade, welke uit het gebruik mocht voortvloeien."

Inhoudsopgave

Symbolenlijst.....	VI
Samenvatting.....	VIII
Summary.....	IX
1 Inleiding.....	1
2 Theorie.....	2
2.1 Elektrische eigenschappen van rubbers.....	2
2.1.1 Inleiding.....	2
2.1.2 De respons van moleculen en dipolen op een elektrisch veld	3
2.1.3 Ferro-elektrische polarisatie.....	7
2.1.4 De respons van vrije ladingdragers op een elektrisch veld	8
De diëlektrische respons van ruimteladingen	8
2.2 Mechanische eigenschappen van rubbers	9
2.2.1 Inleiding en Rubberelasticiteit.....	9
Afwijking van de theorie voor een ideaal netwerk	10
2.2.2 Visco-elastisch gedrag	10
2.3 Elektromechanische eigenschappen van rubbers	11
2.3.1 Inleiding	11
2.3.2 Piëzo-elektriciteit en elektrostrictie	12
2.3.3 Theorieën over elektrostrictie	13
1 Moleculair beeld.....	13
2 Fenomenologisch beeld	14
2.4 Thermische eigenschappen.....	15
3 Meetmethoden en de meetopstelling.....	17
3.1 Materiaal.....	17
3.2 Elektrostrictie	17
Meetopstelling	18
Meetmethode.....	19
3.3 Elektroden.....	20
3.4 Diëlektrische metingen.....	21
3.5 Thermisch gestimuleerde ontlading, TSD-meting.....	22
3.6 Dynamisch-mechanische metingen.....	22
3.7 Bepaling van de poissonconstante en statische modulus	24
3.8 DSC-metingen.....	24
3.9 Optische microscopie	25
3.10 Zuiveringstechnieken.....	25
4 Resultaten en discussie	26
4.1 Elektrische eigenschappen	26
4.1.1 Diëlektrisch gedrag.....	26
Invloed bias.....	27
Wassen materiaal.....	28
Invloed elektroden en vocht.....	28
4.1.2 Elektrisch gedrag in gelijkspanning	29
4.1.3 Discussie elektrisch gedrag.....	30
4.2 Mechanische eigenschappen	30
4.2.1 Resultaten dynamische metingen	30
4.2.2 Resultaten statische metingen	31
4.2.3 Resultaten bepaling van de poissonconstante	32
4.2.4 Discussie mechanisch gedrag	32
4.3 Microstructuur van het materiaal	32
4.3.1 Resultaat waarnemingen en metingen.....	32

4.3.2 Discussie en combinatie structuur en eigenschappen.....	33
4.4 Elektromechanische eigenschappen.....	34
4.4.1 Elektroden.....	34
4.4.2 Resultaten elektrostrictiemetingen.....	36
Invloed temperatuur en veldsterkte.....	36
Invloed tijd.....	37
Invloed voorbehandeling.....	38
Invloed zuiveren.....	38
4.4.3 Discussie en moleculaire verklaring van het elektromechanische gedrag.....	39
5 Conclusie.....	41
6 Aanbevelingen voor verder onderzoek	42
Literatuurlijst.....	43
Bijlage I.....	46
Figuren hoofdstuk 4.....	46
Bijlage II foto's.....	74

Symbolenlijst

C	Compliantie [Pa ⁻¹]
C ₀	Capaciteit lege condensator [F = C/V]
C _p	Capaciteit met materiaal [F]
C _{g1} en C _{g2}	Universele constanten uit de WFL vergelijking (C _{g1} = 17.4 en C _{g2} = 51.6 K)
C1 en C2	Constanten uit de Mooney-Rivlin vergelijking [Pa]
d	Piëzo-elektrische deformatieconstante [m/V = C/N]
D	Diëlektrische verplaatsing [C/m ²]
D	Diffusieconstante [m ² /s]
e	Piëzo-elektrische spanning constante [C/m ² of N/Vm]
E	Veldsterkte [V/m]
E _l	Lokaal veld [V/m]
E _y	Elasticiteitsmodulus (Youngsmodulus) [Pa]
f	Reactieveldfactor van Onsager
f _{max}	Frequentie van maximaal verlies [Hz]
F	Factor afhankelijk van de reactieveldfactor en de moleculaire polariseerbaarheid [-]
g	Kirkwood correlatiefactor [-]
G	Schuifmodulus [Pa]
G _p	Geleidbaarheid [m/Ω]
h	Cavitatieveldfactor van Onsager [-]
I	Stroom [A]
k	Constante van Boltzmann (1.38.10 ⁻²³ J/K)
N	Aantal deeltjes [m ⁻³]
N*	Effectieve crosslinkdichtheid [m ⁻³]
P	Polarisatie [C/m ²]
P _s	Spontane polarisatie [μC/cm ²]
Q	Lading [C]
Q	Activeringsenergie [kJ/mol of eV/sprong]
S	Rek (1 - l ₀)/l ₀ (normaal gesymboliseerd door ε)
T	Temperatuur [K]
T _g	Glasovergangstemperatuur [K]
V	Elektrische spanning [V]
α ₀	Moleculaire polariseerbaarheid t.g.v. de elastische verplaatsing [Cm ² /V of C ² m/N]
ε	Relatieve diëlektrische constante [-]
ε ₀	Diëlektrische constante in vacuüm (8.86.10 ⁻¹² C/Vm of F/m)
ε*(ω)	Complexe diëlektrische constante bij frequentie ω
ε''(ω)	Diëlektrische verliesmodulus

$\epsilon'(\omega)$	Diëlektrische opslagmodulus
ϵ^∞	Diëlektrische constante bij hoge frequentie t.g.v. de moleculaire polariseerbaarheid (de elastische verplaatsing)
ϵ^0	Diëlektrische constante bij lage frequentie t.g.v. ϵ^∞ plus de dipoolpolariseerbaarheid
$\Delta \epsilon = \epsilon^0 - \epsilon^\infty$	Diëlektrische sterkte
γ	Elektrostrictieconstante [F/m].
γ_r	Relatieve elektrostrictieconstante [-]
κ	Elektrostrictieconstante [F/m].
$\kappa_{1,2}(t)$	Van der Ven elektrostrictie-kental op tijdstip t
λ	Rekgraad ($1/l_0$)
μ	Dipoolmoment van een molecuul in de vloeibare fase [Cm]
μ_0	Dipoolmoment van een molecuul in vacuüm [Cm]
θ	Hoek waarover dipolen gericht zijn [rad]
σ	Geleiding van een materiaal [$S = 1/\Omega$]
τ	Relaxatietijd [s]
τ	Elektrostrictieconstante [m^2/V^2].
ω	Hoekfrequentie [rad/s]

Samenvatting

Materialen die elektromechanisch gedrag vertonen kunnen elektrische en mechanische energie in elkaar omzetten. Het verschijnsel dat een elektrisch veld een mechanische deformatie veroorzaakt wordt elektrostrictie genoemd.

Elektrostrictie wordt veroorzaakt door Coulomb-aantrekking tussen gepolariseerde ladingen. In rubbers met een polaire zijgroep is recent een zeer groot elektrostrictie-effect gevonden door Binnendijk [27] en Van der Ven [30]. Zij vinden rekken tot tienden procent in middelmatig sterke velden.

De elektrostrictie in nitrilrubber is in een statisch elektrisch veld onderzocht. Met een verplaatsingsopnemer is de rek ten gevolge van het veld bepaald. Er zijn experimenten uitgevoerd om het effect op verschillende tijdschalen en temperaturen te onderzoeken. Speciale aandacht is besteed aan het elektrode materiaal. De elektromechanische eigenschappen zijn gekoppeld aan de structuur, de elektrische (diëlektrische constanten) en de mechanische (elasticiteit en viscositeit) eigenschappen van het materiaal en de geometrie van het proefstuk.

Er is gevonden dat de optredende elektrostrictie evenredig is met het kwadraat van de veldsterkte en dat het een hystereselus vertoont in semi-statische velden. Het effect is opgebouwd uit twee delen. Het eerste is klein en momentaan, het tweede is traag en sterk afhankelijk van de historie van het proefstuk. Er is gevonden dat effect groter en sneller wordt bij hogere temperatuur. Door de combinatie van een warmtebehandeling en een elektrisch veld (polen) wordt het materiaal schoongeveegd. Er wordt gevonden dat de geleiding en het elektrostrictie-effect afnemen door het polen. Deze afname is definitief.

Geconcludeerd is dat het eerste, kleine effect wordt veroorzaakt door moleculaire polarisatie en polarisatie van de nitrildipolen, het tweede door polarisatie van vrije ladingdragers aan grensvlakken (Maxwell-Wagner effecten) of door opbouw van ruimteladingswolken. De structuur bestaat uit een matrix van rubber met kristalletjes, waarschijnlijk is dit acrylonitril. De ruimteladingspolarisatie en de glasovergang van de acrylonitrilfase zijn gekoppeld. Mogelijk zijn de ruimteladingen in de glasfase ingevroren en komen vrij bij de glasovergangstemperatuur. Bij hogere temperatuur verdwijnt het elektrostrictie-effect door ruimteladingspolarisatie, waarschijnlijk doordat de elektroden de ladingen doorlaten of absorberen.

Summary

The phenomena of electrostriction is, that a mechanical deformation (strain) is caused by an electric field. Just like piezoelectricity this is an electroactive property. Electrostriction is proportional to the square of the field; in most materials the effect is very weak. The piezoelectric effect, on the other side, is proportional to the field.

Electrostriction is originated by Coulomb attraction between polarised charges. In some elastomers with a polar side group a huge electrostriction effect is found by Binnendijk [27] en Van der Ven [30]. A strain up to one tenth of a percent is found in electric fields of 2 MV/m.

The electrostriction effect is examined, in static fields, at different temperatures and time scales. The strain is measured by an inductive displacement transducer. Special attention is paid to the electrode material. The electromechanic properties of the rubber are dependant of the structure, the mechanical (elasticity and viscosity) and electrical (dielectric constant) properties of the material and the geometry of the sample.

The measured electrostriction effect is proportional to the square of the field strength and exhibits a hysteresis loop (butterfly response) in low frequency AC fields. The effect consists of two contributions: The first is small and instantaneous, the second effect is huge but slow and it depends strongly on the thermal and electrical history of the sample. A combination of an electrical field and a heat treatment (poling) can clean the material of ionic pollutions. As a result the conductivity and the electrostriction effect diminish. The decrease of the effects is irreversible.

The first, small effect is probably caused by molecular and dipole polarisation. The second effect finds its reasons in Maxwell Wagner and/or spacecharge polarisation. The structure of the material consists of a rubber matrix with crystals, most likely acrylonitrilcrystals. The spacecharge polarisation and the second glass transition are coupled processes, probably the spacecharges are fixed in the glass structure and are released at the glass transition temperature.

At high temperature the electrostriction caused by spacecharge disappears, probably because the electrodes absorb charges.

Hoofdstuk 1 Inleiding

Polymeren worden veel toegepast vanwege de interessante elektrische eigenschappen. Klassiek worden polymeren toegepast als isolator, of als condensator om elektriciteit op te slaan. Andere, nieuwe polymeren zijn door een geconjungeerde ketenstructuur juist geleidend. Een bijzondere groep polymeren vormen de mechanisch elektro-actieve polymeren.

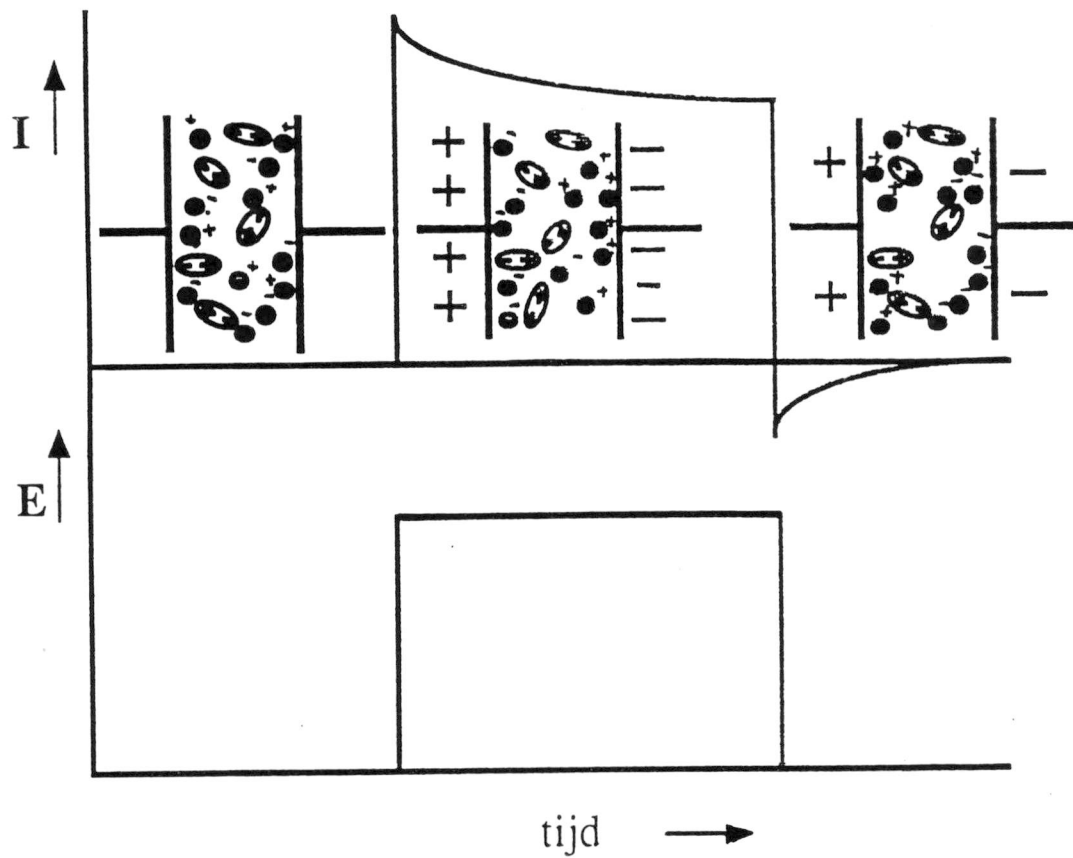
Het oudste onderzoek naar mechanisch elektro-actieve materialen is verricht door Galvani. Hij ontdekte in 1780 dat kikkerpoten bewogen als hij ze in contact bracht met twee verschillende metalen. Hij beschouwde dit als dierlijke elektriciteit. **Spierweefsel** kan onder invloed van een elektrische spanning (zenuwpuls) binnen zeer korte tijd samentrekken. Er zijn geslaagde pogingen ondernomen om kunstspieren te maken met macromoleculair materiaal. Dit zou binnen 2 seconden 10% samentrekken [42].

Elektro-actieve materialen kunnen elektrische energie in mechanische energie maar ook vice versa. Bijvoorbeeld PVDF copolymeren (Teflon-FEP) wordt toegepast in microfoons en transducenten om elektrische energie om te zetten in beweging en andersom als drukopnemers, tiptoetsen of trillingsopnemers in verschillende toepassingsgebieden [1].

Elektro-actief gedrag worden veroorzaakt door piëzo-elektriciteit en elektrostrictie. In tegenstelling tot het piëzo-elektrisch effect is het elektrostrictie-effect evenredig met het kwadraat van de veldsterkte en is het in de meeste materialen een zeer klein effect. Elektrostrictie wordt veroorzaakt door Coulomb-aantrekking tussen gepolariseerde ladingen. In rubbers met een polaire zijgroep wordt een zeer groot elektrostrictie-effect gevonden. Hierdoor kunnen rekken tot enige procenten optreden in middelmatig sterke velden.

Het doel van dit verslag is een actuele weergave te geven van het onderzoek naar nieuwe elektro-actieve polymeren binnen de vakgroep TMS (Technologie van Macromoleculaire Stoffen). In het bijzonder is de herkomst van het elektrostrictiegedrag in nitrilrubbers onderzocht. Hiertoe is met een statische meetmethode het elektrostrictiegedrag in het rubbergebied onderzocht. Dit onderzoek is verricht als afstudeeronderzoek voor de studie materiaalkunde aan de Technische Universiteit Delft.

Dit verslag is als volgt opgebouwd. In het volgende hoofdstuk vindt u enige theoretische achtergronden. Aan bod komen de elektrische eigenschappen van polymeren, de mechanische eigenschappen van rubbers en in § 2.3 de elektromechanische eigenschappen van polymeren en rubbers. Vervolgens worden in hoofdstuk 3 het materiaal, de meetmethoden en de opstellingen van de experimenten beschreven. In hoofdstuk 4 volgen de resultaten van de experimenten en de discussie van de resultaten. Hoofdstuk 5 bevat de conclusies van het onderzoek en hoofdstuk 6 de aanbevelingen voor verder onderzoek. De figuren van de hoofdstukken 2 en 3 vindt u op de linker pagina's, de meetresultaten en de foto's zijn in de bijlage opgenomen.



figuur 2.1 De stroomrespons (I) van een polymeer op de veld (E).

Hoofdstuk 2 Theorie

In dit afstudeerverslag wordt een onderzoek naar het elektromechanische gedrag van rubber beschreven.

De elektromechanische experimenten zijn verricht door de deformatie te meten welke optreedt in een statisch elektrisch veld. Zowel het elektrische als het mechanische gedrag van rubbers is vrij complex.

In eerste instantie veroorzaakt een elektrisch veld een ladingsverschuiving in het materiaal. Enerzijds ontstaat polarisatie, het materiaal slaat lading op en gedraagt zich als een condensator. Anderzijds treedt er een transport van ladingdragers, zoals ionen en elektronen op. Het materiaal geleidt een elektrische stroom.

In tweede instantie veroorzaakt het elektrische veld in polymeren nog meer effecten. Zo kan de structuur van het materiaal door het veld worden beïnvloed. Ook zal het materiaal deformeren ten gevolge van elektrische krachten. Door de rubber elasticiteit en het trage visco-elastische gedrag resulteert de kracht niet eenvoudig in een deformatie zoals volgens de wet van Hooke.

Om u wegwijs te maken in de achtergronden zal in de volgende paragraaf worden ingegaan op de elektrische eigenschappen. Vervolgens zal de volgende paragraaf handelen over de mechanische eigenschappen van rubbers en paragraaf 2.3 over de elektromechanische eigenschappen. Tenslotte is paragraaf 2.4 gewijd aan de achtergronden van de Differential Scanning Calorimetry.

§2.1 Elektrische eigenschappen van rubbers

§2.1.1 Inleiding

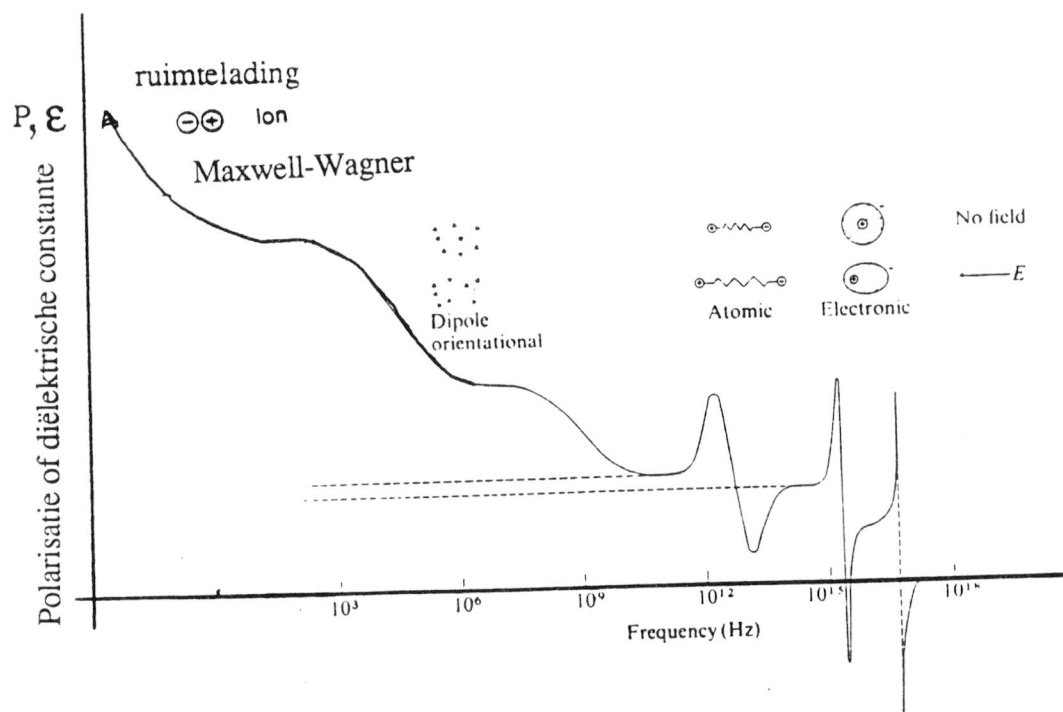
In figuur 2.1 is de respons van een polymeer op een elektrisch veld geschetst. De stroom is afkomstig van:

- 1 oriëntatie van de moleculaire dipolen
- 2 ladingsverschuiving binnen een atoom en
- 3 een transport van vrije ladingen.

Deze effecten resulteren in een polarisatie P [C/m²] en een geleiding σ [S] of [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]. De stroomdichtheid I door het proefstuk wordt gegeven door:

$$I(t) = \frac{dP(t)}{dt} + \sigma(t)E \quad 2.1$$

hierin is verder t de tijd en E de elektrische veldsterkte in [V/m]. Er wordt nu eerst ingaan op de ordening van de dipolen en in paragraaf 2.2.3 terugkomen op de vrije ladingen.



figuur 2.2 Schematische bijdrage van de verschillende polarisaties aan de diëlektrische constante [4]

§2.1.2 De respons van moleculen en dipolen op een elektrisch veld [2-8]

In deze paragraaf worden de basistheorieën en achtergronden van de intrinsieke diëlektrische eigenschappen van materialen belicht. Als eerste worden theorieën voor de statische diëlektrische eigenschappen van gassen, vloeistoffen en polymeren beschreven. Vervolgens komt het tijdsafhankelijke gedrag, de diëlektrische relaxatie van deze materialen aan bod.

De diëlektrische constante ϵ is een maat voor de respons van een materiaal op een elektrisch veld. Deze is het eenvoudigst te meten als de toename van de capaciteit van een vlakke plaatcondensator, als tussen de platen een stukje materiaal wordt aangebracht.

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad 2.2$$

De capaciteit per m^2 in vacuüm is :

$$C_0 = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 E}{V} \quad 2.3 a$$

Hierin is Q de lading [C], V de spanning [V], ϵ_0 de diëlektrische constante in vacuüm [F/m] en E de veldsterkte [V/m]. De capaciteit wordt door de polarisatie P in het materiaal:

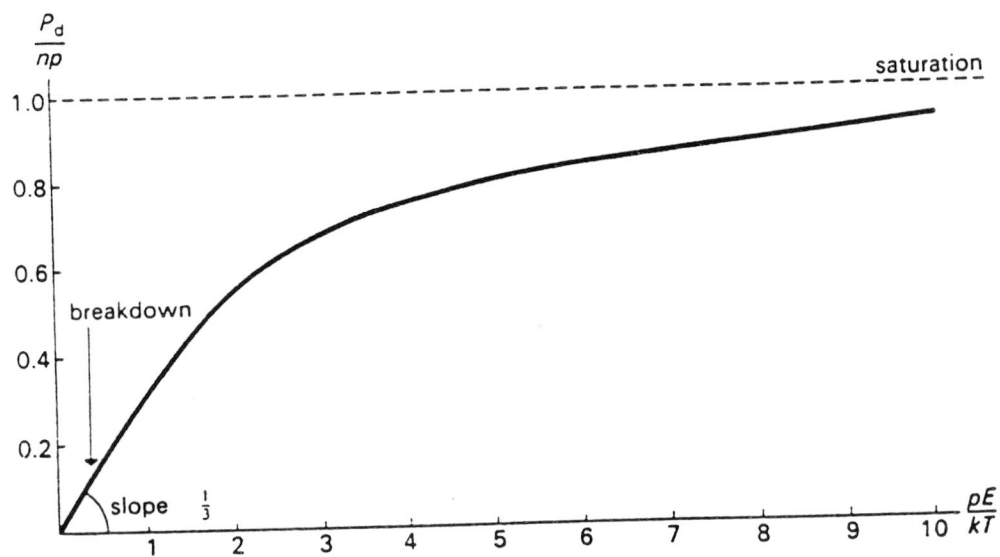
$$C = \frac{Q+P}{V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon E}{V} \quad 2.3 b$$

De optredende polarisatie in het materiaal is voor niet te sterke velden evenredig met het veld:

$$\underline{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \underline{E} \quad \text{of} \quad \underline{D} = \epsilon \epsilon_0 \underline{E} \quad 2.4 a \text{ en } b$$

De diëlektrische constante is dus een tweede orde tensor tussen het veld en de diëlektrische verplaatsing $\underline{D}$. Als de polarisatie en het veld niet richtingsafhankelijk zijn, gaan de vectorvergelijkingen 2.4 a en b over in gewone vergelijkingen. De eenheidsmatrix I wordt dan 1. De macroscopische polarisatie wordt veroorzaakt door de polarisatie van de dipolen van de moleculen in een veld en door de polarisatie van de atomen en de elektronen in het materiaal (zie figuur 2.2). De laatste twee processen veroorzaken bij lage frequentie een constante bijdrage aan de polarisatie en de diëlektrische constante. We kunnen de polarisatie van een materiaal opgebouwd denken uit de polarisatie van alle moleculen (aantal N) in het materiaal ten gevolge van het ter plekke aanwezige veld, het lokale veld E_l en het richten van de dipooltjes (met dipoolmoment μ) over een hoek θ . Dus:

$$P = N \langle \alpha \cdot E_l \rangle + N \mu \langle \cos \theta \rangle \quad 2.5$$



figuur 2.3 De Langevinfunctie $L(x)$. Horizontaal $x = \mu E / k T$, verticaal $y = \langle \cos \theta \rangle$. De beginhelling is $1/3$ [3].

Hierin is α de moleculaire polariseerbaarheid. De oriëntatie van de dipolen in de richting van het veld wordt tegengewerkt door de temperatuursbeweging. De oriëntatie wordt bepaald door de factor:

$$\frac{\mu E}{k T} \quad 2.6$$

Waarin k de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur is. De relatie tussen $\langle \cos \theta \rangle$ en $\mu E / k T$ wordt gegeven door de Langevin functie ($L(x) = \text{arctanh}(x) - 1/x$), zie ook figuur 2.3). Voor kleine x waarden is de helling $1/3$. Als de elektrische kracht in de orde van de temperatuursbeweging komt, treedt een verzadiging op van de polarisatie. Voor de -CN dipool (met dipoolmoment $13.4 \cdot 10^{-30}$ Cm) is in een redelijk sterk veld van 1 MV/m bij 300 K, $\mu E / k T$ slechts 0.003. De gemiddelde verandering van $\cos \theta$ is slechts $1/1000$.

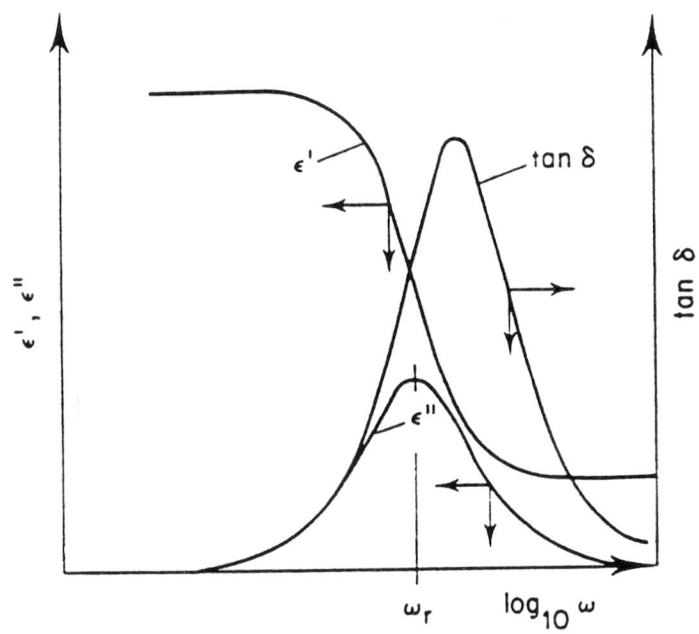
Voor een gasvormig systeem van dipolen heeft **Debye** in 1929 de volgende relatie voor de totale polarisatie afgeleid:

$$P_m = \frac{\epsilon^\circ - 1}{\epsilon^\circ + 2} = \frac{N}{3 \epsilon_0} \left(\alpha_c + \frac{\mu_0^2}{3 k T} \right) \quad 2.7$$

Hierin is ϵ° de statische diëlektrische constante bij $\omega = 0$, μ_0 het dipoolmoment van een molecuul in vacuüm, α_c de moleculaire polariseerbaarheid t.g.v. de elastische verplaatsing in het molecuul, k wederom de constante van Boltzmann en T de temperatuur in Kelvin. Voor hoge frequenties verdwijnt de bijdrage van de dipolen en reduceert vergelijking 2.6 tot de **Clausius-Mossotti**-relatie voor de bijdrage van de elastische verplaatsing (binnen atomen) aan de polarisatie:

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} N \alpha_c \quad 2.8$$

ϵ_∞ , de diëlektrische constante t.g.v. de elastische verplaatsing, kan gemeten worden bij hoge frequentie. De Debye-vergelijking is alleen toepasbaar voor verdunde gasvormige systemen daar er geen rekening wordt gehouden met de invloed van dipolen op elkaar. Door de gerichte dipolen wordt het veld in een onverdund materiaal vele malen hoger. Onsager was in 1936 de eerste die succesvol de diëlektrische eigenschappen van een niet verdunde fase van dipolaire moleculen beschouwde. Hij introduceerde een reactieveld en een cavitatieveld rond een dipool. Het reactieveld brengt de polarisatie van de omgeving van een dipool als gevolg van zijn eigen dipoolmoment in rekening en het cavitatieveld is het veld ten gevolge van het externe veld in een denkbeeldige holte rond de dipool. Met het reactieveld en het cavitatieveld bepaalt Onsager het lokale veld. Onsager leidt zijn vergelijking af voor staafvormige dipolen waarbij er geen oriëntatierelatie tussen de dipolen wordt toegelaten. De formule van **Onsager** luidt:



figuur 2.4 De diëlektrische relaxatie volgens de Debye-relaxatie [36].

$$\epsilon^\circ - 1 = \frac{1}{3 \epsilon_0} N h f \left\{ \alpha_c + \frac{F \mu^2}{3 k T} \right\} \quad 2.9$$

In deze formule is h de cavitatieveldfactor, f de reactieveldfactor en F afhankelijk van het reactieveld. μ is het "liquid moment" genoemd, dit is het effectieve dipoolmoment in de vloeibare fase en niet in vacuüm*.

Een derde theorie voor de diëlektrische eigenschappen is ontwikkeld door **Kirkwood**. Hij heeft wel rekening gehouden met de korte afstandsorde in vloeistoffen. Het resultaat van Kirkwood luidt:

$$\frac{(\epsilon^\circ - 1)(2\epsilon^\circ + 1)}{9 \epsilon^\circ} = \frac{1}{3 \epsilon_0} N \left(\alpha_c + \frac{g \mu_0^2}{3 k T} \right) \quad 2.10$$

waarbij g de Kirkwood-correlatiefactor is. Deze factor brengt de korte afstandsorde tussen de dipolen in rekening. Als er geen oriëntatie-polarisatie geldt $g = 1$. Als de dipolen gemiddeld gericht zijn, dan is g groter dan één. **Fröhlich** (1949) heeft de oriëntatie-polarisatie en de moleculaire polariseerbaarheid op een correcte wijze verwerkt in de Onsagertheorie. Zijn theorie is bruikbaar voor simpele polaire vloeistoffen (bijvoorbeeld water). Voor een polymeer kan de theorie van Fröhlich niet toegepast worden, omdat Fröhlichs uitgangspunt kleine moleculen zijn en geen verstrengelde polymeerketenkluwens met verschillende molecuulmassa's. Er zijn verschillende theorieën ontwikkeld voor de polarisatie in een polymeer [2]. Bijvoorbeeld: Volkenstein (1965) heeft voor onverstrengelde, monodisperse polymeren de macroscopische polarisatie gekoppeld aan het dipoolmoment van één keten. Deze theorieën zijn echter zeer complex. Voor het algemene begrip hoe de diëlektrische polarisatie tot stand komt is de theorie van Debye, aangevuld met correcties van Onsager of Fröhlich zeer bruikbaar.

Als een diëlektrisch materiaal in een **wisselend elektrisch veld** wordt gebracht, zullen de dipolen het veld trachten te volgen. De dipolen zullen het veld tot een kritische frequentie kunnen volgen en daarna niet meer (zie figuur 2.2). Hierdoor neemt de waarde van de diëlektrische constante af (zie figuur 2.4). De dipoolbeweging gaat uit fase lopen met het elektrische veld en de diëlektrische constante bezit dus een verliesterm. De stroom door de condensator ($I = dP/dt$) liep 90° voor op de spanning maar krijgt door de dissipatie een in fase component. **Debye** heeft in zijn dispersievergelijking het diëlektrische gedrag in een potentiaalveld beschreven als een diffusieproces met één relaxatiemechanisme:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon^\infty + \frac{\epsilon^\circ - \epsilon^\infty}{1 + i \omega \tau} \quad 2.11$$

*De Onsager formule kan ook geschreven worden in de volgende vorm:

$$\sqrt{((\epsilon^\circ - 1)(2\epsilon^\circ + \epsilon^\infty)); \epsilon^\circ(\epsilon^\infty + 2))} = \sqrt{(1/3 \epsilon_0) N \left\{ \alpha_c + \sqrt{((\epsilon^\infty + 2)(2\epsilon^\infty + 1)); 3(2\epsilon^\circ + \epsilon^\infty))} \sqrt{(\mu_0^2/3 k T)} \right\}}$$

nu is het "liquid moment" vervangen door het dipoolmoment in vacuüm en zijn de reactieveld- en de cavitatieveldfactor uitgedrukt in de diëlektrische constanten.

Waarin $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega)$ de complexe diëlektrische constante is. Formule 2.11 gesplitst in een uit en een infasegedeelte van de stroom levert:

$$\text{Het reële deel} \quad \epsilon'(\omega) = \epsilon^\circ + \frac{\epsilon^\circ - \epsilon^\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 2.12 \text{ a}$$

$$\text{Het imaginaire deel} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon^\circ - \epsilon^\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad 2.12 \text{ b}$$

$$\text{Het quotiënt} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad 2.12 \text{ c}$$

Het reële deel van $\epsilon^*(\omega)$ is $\epsilon'(\omega)$, wordt ook wel de opslagmodulus genoemd. Het imaginaire deel, $\epsilon''(\omega)$ is de verliesmodulus. Het quotiënt is de tangens van de verlieshoek δ . Het verschil in de diëlektrische constante bij hoge en lage frequentie is de diëlektrische relaxatiesterkte. Dit verschil kan met behulp van de **Kramers-Kronig** vergelijkingen [8] berekend worden uit de totale diëlektrische dissipatie van de relaxatie. In formule vorm:

$$\Delta \epsilon = \epsilon^\circ - \epsilon^\infty = 2/\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln \omega) \quad 2.13$$

De Debye vergelijking gaat uit van één relaxatie. Hiermee wordt voor simpele vloeistoffen de frequentie-afhankelijkheid van de diëlektrische constante exact beschreven.

In polymeren geeft de Debye vergelijking slechts een aardig beeld van deze processen. In een polymeer is altijd sprake van een zekere spreiding van de relaxatietijden door onderlinge hindering van de dipolen.

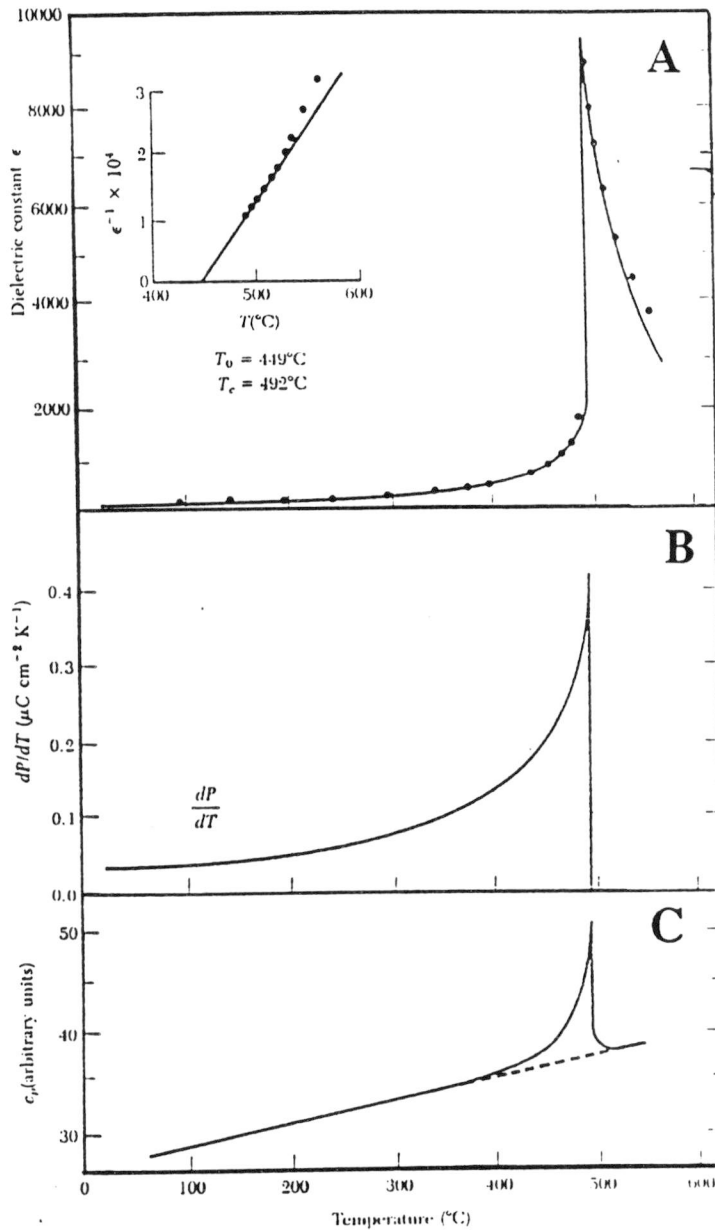
Als een materiaal (Ohms) geleidend is komt dit alleen tot uitdrukking in een extra term in de diëlektrische verliesmodulus. Formule 2.12 b moet dan vervangen worden door:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon^\circ - \epsilon^\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad 2.14$$

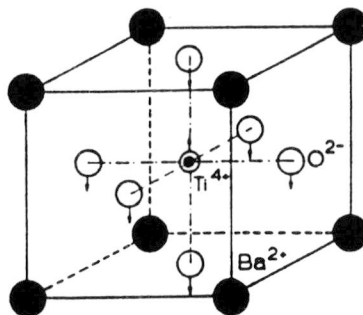
Als het materiaal bestaat uit meerdere fasen met verschillende geleidbaarheid en diëlektrische constanten zal dit leiden tot een relaxatie. Dit diëlektrische gedrag wordt naar de ontdekkers ervan meestal **Maxwell-Wagner-effect** genoemd. Voor de diëlektrische respons van een mengsel van geleidende bolletjes in een isolerende matrix geldt:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon^\infty \left(1 + \frac{K}{1 + i \omega \tau} \right) \quad 2.15$$

Waarin K , ϵ^∞ en τ functies zijn van de volumefractie en de geleidbaarheid van de disperse fase en de diëlektrische constanten (opslag en verlies) van de continue fase. Deze relaxatie is niet te onderscheiden van de dipoolrelaxatie (formule 2.11) en kan op de zelfde wijze als 2.11 gesplitst worden in twee delen. Maxwell-Wagner-achtige effecten kunnen ook optreden aan het elektrodegrensvlak. Polarisatie kan optreden aan de poriën van het grensvlak of er kan een elektrische dubbellaag aan het grensvlak ontstaan. Voor meer gegevens over de diëlektrische constanten van heterogene mengsels wordt



figuur 2.5 a, b en c De temperatuurvariatie van (a) de diëlektrische constante, (b) de pyro-elektrische coëfficiënt en (c) de warmtecapaciteit van PbTiO_3 , dit is een ferro-elektrisch Perovskiet [11]. De structuur van de eenheidscel is weergegeven.



verwezen naar Coelho [6], Böttcher en Bordewijk § 98 [8] of Ross Macdonald [9].

De bewegingen van de dipolen zijn thermisch geactiveerde diffusie processen. De temperatuursafhankelijkheid van dergelijke processen kan in polymeren boven het glaspunt worden beschreven met de WLF (Williams Landel en Ferry) vergelijking. Zie bijvoorbeeld [10]. Voor de verschuiving van de relaxatie frequentie vanaf de glastemperatuur T_g naar een temperatuur T boven het glaspunt geldt:

$$\ln a_T = \ln \frac{\tau_T}{\tau_g} = \frac{-C_{g1} (T - T_g)}{C_{g2} + T - T_g} \quad 2.16 a$$

De constanten C_{g1} en C_{g2} zijn universele constanten. Opmerkelijk is dat de diëlektrische relaxatie in polymeren volgens dezelfde mechanismen als de kruip en de compliantie verloopt. De WLF-vergelijking is dan ook voor zowel de diëlektrische als de mechanische relaxatie bruikbaar. Helaas wordt het relaxatiegedrag van een polymeer zelden goed beschreven met de universele constanten. Meestal worden de constanten C_1 en C_2 aangepast om een goede "fit" te krijgen.

Een andere manier om de overgangen in het materiaal te kenschetsen is door middel van een overgang met een activeringsenergie. We veronderstellen dan dat de individuele ionen of ketendelen sprongen maken over barrières. De sprongfrequentie is thermisch geactiveerd. Het verband tussen de verschuiving van de frequentie en de temperatuur wordt gegeven door de Arrheniusvergelijking:

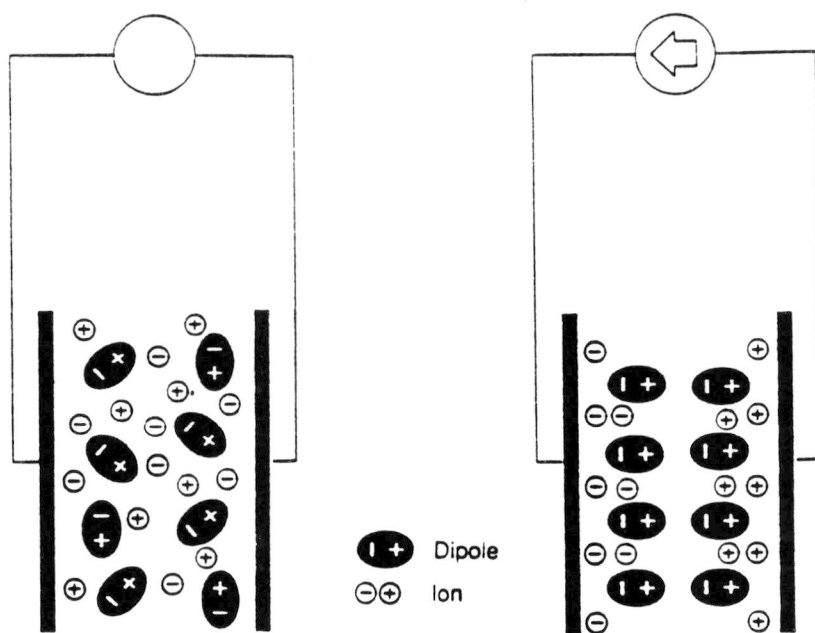
$$\frac{f}{f_0} = \exp \frac{-Q}{kT} \quad 2.16 b$$

Waarin Q de activeringsenergie in J/mol (of eV/sprong). De Arrhenius vergelijking gaat op voor secundaire overgangen.

§2.1.3 Ferro-elektrische polarisatie

De dipolen in diëlektrische materialen polariseren in een elektrisch veld. Als het veld verdwijnt, verdwijnt ook de polarisatie. Als de polarisatie blijft bestaan zonder veld kan het materiaal ferro-elektrisch zijn. Er moet dan sprake zijn van een coöperatief effect van de dipoolbeweging. De dipolen zijn gelijkgericht en veroorzaken een permanente polarisatie. Dit in analogie met ijzer (ferromagneet) dat permanent gemagnetiseerd is.

Ferro-elektriciteit komt voor in kristallen met permanente en gelijkgerichte dipolen in niet-spiegelsymmetrische roosters [7,11]. Voorbeelden zijn de Perovskieten. Ook polykristallijne materialen kunnen ferro-elektrisch zijn, de permanente dipolen in de verschillende kristallen moeten dan wel gelijkgericht zijn (net als de Weissgebiedjes in een magnetisch stuk ijzer). Voorbeelden van polykristallijne ferro-elektreten zijn het keramische PZT (lood zirkoon titanaat) of het polymeer PVDF (PolyVinylidienFluoride). Ferro-elektrische materialen vertonen altijd een aantal technisch interessante eigenschappen zoals **piëzo-elektriciteit** (verandering van de



figuur 2.6 De ophoping van vrije ladingen aan het elektrode oppervlak de opgehoopte lading leidt tot een grote polarisatie.

polarisatie ten gevolge van een deformatie) en **pyro-elektriciteit** (verandering van de polarisatie ten gevolge van een temperatuursverandering).

De spontane polarisatie in ferro-elektrische materialen treedt op onder de Curie- of overgangstemperatuur. De diëlektrische constante van een ferro-elektricum is zeer groot. Door de permanente polarisatie vertoont de grafiek van de polarisatie tegen het veld een hysteresis. Boven de Curietemperatuur verdwijnt de permanente polarisatie en is het materiaal para-elektrisch en neemt de diëlektrische constante snel af. In figuur 2.5 zijn de diëlektrische constante, pyro-elektriciteit en de warmte-inhoud van de ferro-elektrische Perovskietstructuur weergegeven. De overgang van ferro-elektrisch naar para-elektrisch kan zowel eerste als tweede orde zijn. De overgang in bariumtitanaat is eerste orde [11].

§2.1.4 De respons van vrije ladingdragers op een elektrisch veld

Polymeren behoren in de vaste toestand tot de best isolerende materialen. In tegenstelling tot metalen of halfgeleiders bezitten de meeste polymeren geen geleidingsband voor transport van vrije elektronen. In de rubbertoestand neemt de weerstand van het materiaal af. De geleiding wordt veroorzaakt door transport van vrije ladingdragers zoals ionen en elektronen. In metalen is de stroom door het materiaal recht evenredig met de spanning (wet van Ohm), in polymeren meestal niet. De geleiding door de vrije ladingdragers komt tot stand door de diffusie van de ladingen door het materiaal onder invloed van de elektrische kracht. Nu zal een sterker veld zowel meer ladingdragers creëren als de transportsnelheid verhogen. Als de veldsterkte te hoog wordt opgevoerd zal doorslag optreden. In het algemeen zal gelden dat de geleidingsstroom I evenredig is met:

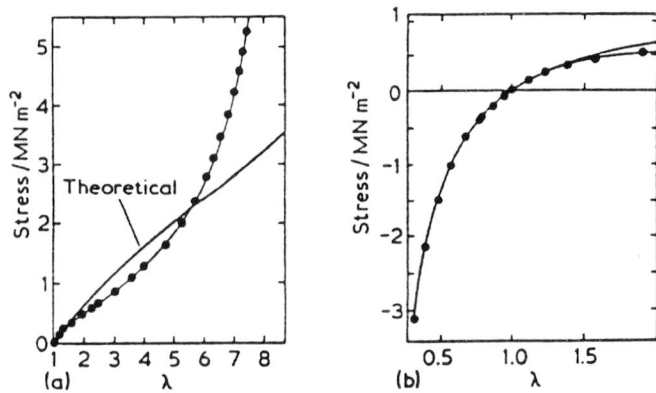
$$I = \sum_i n_i(E) \mu_i \rho(E) \quad 2.17$$

het aantal soorten (i) ladingdragers en hun aantal (n) de lading ervan (μ) en hun mobiliteit (ρ). Het aantal en de mobiliteit van de ladingdragers is afhankelijk van de veldsterkte

Als een systeem bestaat uit twee fasen met verschillende geleidbaarheid (bijvoorbeeld door verschillen in mobiliteit van een ladingdrager) zal er aan het grensvlak tussen de fasen een ophoping van lading ontstaan. Dit leidt tot een polarisatie aan het grensvlak. We spreken dan van **ruimteladingspolarisatie**. Dit treedt bijvoorbeeld op aan blokkerende elektroden (zie figuur 2.6).

De diëlektrische respons van ruimteladingen

De ruimteladingspolarisatie geeft een toename van beide delen van ϵ^* bij lage frequenties. Zie ook Beekman [12]. De ruimteladingspolarisatie van één soort lading tussen volledig blokkerende elektroden is door Coelho [6] en door Uemura [13] beschreven. Het resultaat van Coelho wordt hier vanwege de complexe gedaante niet vermeld. Opgemerkt moet worden dat de ruimteladingspolarisatie kan leiden tot *zeer grote*



figuur 2.7 De spanning-rek curve volgens de theorie van Gauss voor een ééndimensionale spanningstoestand (—) en de curve van natuurrubber (-o-o-o-). Volgens de theorie is bij $\lambda = 1$ is de helling $3.N \cdot k.T$ en voor grote rekgraad de helling $N \cdot k.T$ [14].

diëlektrische constanten en dat de diëlektrische constante sterk afhankelijk is van de frequentie en de gereduceerde lengte:

$$\frac{d}{2 \sqrt{\tau D}} \quad 2.18$$

waarin d de dikte van het materiaal tussen de elektroden [m], τ de relaxatiefrequentie van de geleiding ($= \epsilon / \sigma$) en D de diffusieconstante [m²/s] is. Uemura komt voor de polarisatie van ruimtelading tussen blokkerende elektroden tot het volgende resultaat:

$$\log \epsilon' \sim -3/2 \log f \quad 2.19 \text{ a}$$

$$\log \epsilon'' \sim -2 \log f \quad 2.19 \text{ b}$$

In tegenstelling tot de dipoolrelaxatie wordt de ruimteladingspolarisatie sterk beïnvloed door een extern elektrisch gelijkspanningsveld. In dit veld zal de vrije lading naar de tegengestelde elektrode diffunderen. Aan de elektrode ontstaat een hogere concentratie ionen. Deze zijn minder beweeglijk door hindering en interactie [13]

§2.2 Mechanische eigenschappen van rubbers

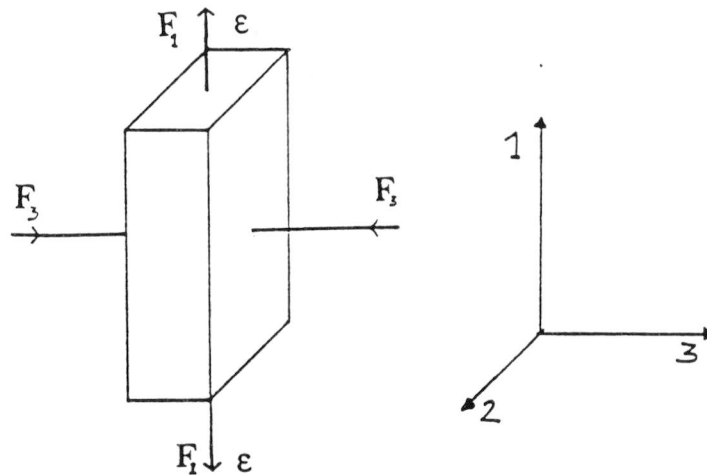
§2.2.1 Inleiding en Rubberelasticiteit

Boven de glasovergangstemperatuur bevindt een macromoleculair materiaal zich in de rubbertoestand. Dit is een vloeibare fase, maar de lange moleculen zijn verknoopt en verstrengeld. Deze toestand kenmerkt zich door de rubberelasticiteit en een zeer hoge viscositeit. Het rubberelastisch gedrag kenmerkt zich door de zeer lage stijfheid van het materiaal en de zeer grote reversibele rek die mogelijk is.

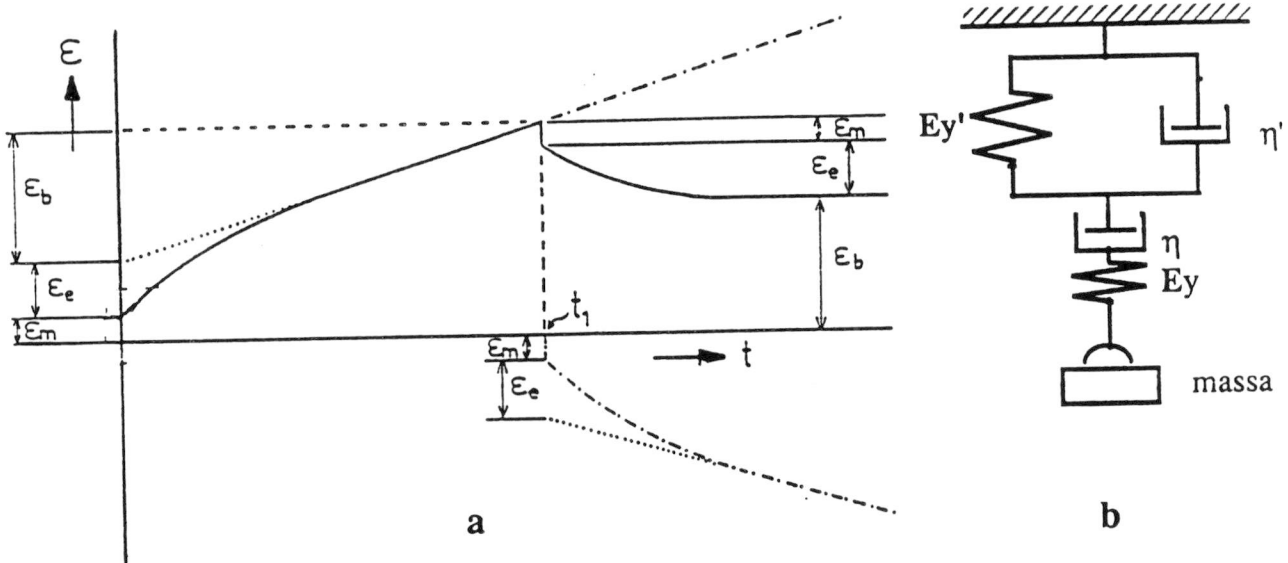
Een molecuul in de rubbertoestand zal zijn streven naar een toestand van laagste vrije energie vervullen door een bolvorm aan te nemen. Deformatie leidt dus tot een verlaging van de *entropie*. Het elastische gedrag van rubber is in eerste instantie met de statistische theorie voor een Gaussisch netwerk te beschrijven [14]. Volgens deze theorie wordt de ééndimensionale spanning-rek relatie gegeven door:

$$\sigma_1 = N^* k T \left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \quad 2.20$$

Hierin is σ_1 de spanning, en λ_1 de rekgraad in de 1 richting ($\lambda = S + 1$). Het aantal knooppunten (N^*), de constante van Boltzmann (k) en de absolute temperatuur (T) bepalen een modulus. In figuur 2.7 is relatie 2.20 en de spanning-rek curve van natuurrubber weergegeven. Bij kleine rekken voldoet de statistische theorie goed voor het natuurrubber. Bij grotere rek treedt een afwijking op. De theorie van Gauss houdt geen rekening met de eindige rekbaarheid van het netwerk.



figuur 2.8 De tweedimensionale spanningstoestand in het proefstuk. De mechanische kracht F_1 veroorzaakt de grootste rekgraad. De kleine elektrische kracht F_3 veroorzaakt een **contractie** in de 3-richting. Via de poissonconstante $\nu(\lambda)$ wordt deze omgezet in een **lengtetoeename** in de 1-richting.



figuur 2.9 a en b. (links a) de respons van een visco-elastisch rubber op een stapvormige spanning (σ). De respons is opgebouwd uit: 1 Een reversibele momentane deformatie ϵ_m 2 Een reversibele visceuse deformatie en ϵ_e 3 Een irreversibele deformatie, kruip ϵ_b [39]. De respons kan benaderd worden door het Burgersmodel (rechts b) [16]. Dit bestaat uit een serieschakeling van (1) een veer met stijfheid E_y , een smoorpot met viscositeit η en een parallelschakeling van een veer en een smoorpot. Deze heeft een relaxatietijd $\tau = E'/\eta'$.

Afwijking van de theorie voor een ideaal netwerk

Veel rubbers gedragen zich vooral vlak boven het glaspunt niet ideaal. Het elastische gedrag kan dan beter beschreven worden met de semi-empirische Mooney-Rivlin toestandsvergelijking [14]. Voor eenzijdige rek luidt deze:

$$\sigma_1 = 2 \left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \quad 2.21$$

Met C_1 en C_2 constanten (N/m^2). De interpretatie van C_2 is niet eenduidig. C_2 wordt in verband gebracht met inwendige energie-effecten, warpunten of hysteresis. Voor $C_2 = 0$ gaat 2.21 over in 2.20 en wordt $C_1 = 1/2 N^* k T$. De bovenstaande relaties gelden voor een éénzijdige spanningstoestand. De spanningstoestand in het onderzoek was tweedimensionaal (zie figuur 2.8). Een kleine kracht in de 3-richting resulteert in een extra verlenging in de 1-richting. Volgens de algemene elasticiteitsleer zou voor een homogeen, isotroop materiaal met poissonconstante ν de verlenging in de 3-richting gegeven worden door [15]:

$$S_1 = \frac{-\nu}{E_{y11}} \sigma_3 \quad 2.22$$

Een rubber dat al gerekt is, is niet meer isotroop. De deformatie ten gevolge van de kracht in de 3-richting is afhankelijk van de deformatie in de 1-richting.

§2.2.2 Visco-elastisch gedrag

Als op een rubber een deformatie wordt aangebracht zal het materiaal deformerend volgens de rubberelastische theorie. In de tijd gedraagt het materiaal zich ook visceus. Door verbreken van fysische knooppunten en het vormen van nieuwe tracht een polymerkluwen weer de bolvorm aan te nemen. De respons van een rubber op een stap in de spanning is in figuur 2.9 a geschetst.

De respons is op te splitsen in drie delen:

- 1 Een reversibele momentane deformatie.
- 2 Een reversibele visceuse deformatie en.
- 3 Een irreversibele deformatie, kruip.

Deze respons kan worden benaderd door het Burgers model [16] (zie figuur 2.9 b). Dit model bestaat uit een serie- en een parallelschakeling van een veer en een smoorpot. De compliantie (slapheid) van het rubber (a) en het Burgers model (b) worden gegeven door:

$$C(t, \sigma) = \frac{\varepsilon(t, \sigma)}{\sigma} = C_0(\sigma) + C_e \psi(t, \sigma) + \frac{t}{\eta} \quad 2.23 \text{ a}$$

$$C(t) = \frac{1}{E_y} + C_e \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) + \frac{t}{\eta} \quad 2.23 \text{ b}$$

De verklaring van de symbolen is in figuur 2.9 gegeven. Het Burgers model dient slechts ter illustratie van het visco-elastische gedrag. De grootste beperking van het Burgers model is dat de relaxatie maar één relaxatietijd heeft. In het Burgers model zijn de variabelen ε en σ gescheiden. In niet lineaire rubbers (zoals het onderzochte nitrilrubber) is dat niet mogelijk.

Als een visco-elastisch materiaal onderworpen wordt aan een sinusvormige deformatie zal de kracht najen. De modulus wordt dan een complexe grootte (net als de diëlektrische modulus). Deze kan gesplitst worden in een in- en een uitfasecomponent met de deformatie. De elasticiteit van het materiaal bepaalt de infasecomponent of de opslagmodulus. De viscositeit bepaalt de uitfasecomponent of de verliesmodulus. In formule vorm:

$$E_y^*(\omega) = \frac{\varepsilon \sin(\omega)}{\sigma \sin(\omega + \delta)} = E'_y \text{ elastisch} + i E''_y \text{ visceus} \quad 2.24$$

met $\frac{E'_y}{E''_y} = \tan(\delta)$ de verlieshoek of damping

§2.3 Elektromechanische eigenschappen van rubbers

§2.3.1 Inleiding

Een elektrisch veld in een polymeer veroorzaakt altijd een polarisatie en een geleiding. In sommige materialen treden nog meer effecten op, bijvoorbeeld deformatie. Zie [17-22]. Dit zijn de mechanisch elektro-actieve materialen. Zo kan de structuur beïnvloed worden of kan het materiaal deformeren ten gevolge van het veld. Het bekendste elektromechanische effect is **piëzo-elektriciteit**. Voorbeelden van piëzo-elektrische materialen zijn het keramische PZT (loodzirkoon-titanaat) en het polymeer PVDF (Polyvinylidienfluoride). Deze materialen kunnen mechanische en elektrische energie in elkaar omzetten. Bekende toepassingen zijn een gasaansteker met een PZT-element of een elektretmicrofoon van Teflon-FEP, een copolymeer van PVDF. Piëzo-elektrische materialen kunnen ook een elektrische spanning omzetten in een deformatie. Denk hierbij aan toepassingen in koptelefoon luidsprekers en ultrasone transducenten.

Piëzo-elektriciteit in polymeren treedt alleen op in (semi-kristallijne) materialen met de volgende eigenschappen:

- 1 Een groot dipoolmoment in de chemische herhalingsseenheid.
- 2 Een kristalstructuur met een niet-centrumsymmetrische eenheidscel.

- 3 De mogelijkheid om de dipolen te richten (meestal door polen op hogere temperatuur).
- 4 Het ontbreken van een interne compensatie van de polarisatie.

Piëzo-elektriciteit ontstaat onder meer door een combinatie van elektrostrictie en een permanente polarisatie [23]. Permanente polarisatie treedt op als het materiaal **ferro-elektrisch** is en wanneer de polarisatie macroscopisch niet gecompenseerd wordt (denk aan het verschil tussen weekijzer en een magneet).

Dit onderzoek is gericht op rubbers. Rubbers zullen in het algemeen niet kristallijn zijn en de enorme moleculaire beweeglijkheid in rubbers voorkomt dat de dipolen permanent georiënteerd kunnen worden. Er zijn (mislukte) pogingen ondernomen om door inmenging van PZT-deeltjes een piëzo-elektrisch (nitril)rubber te maken [18]. Door uitrichten van de permanente polarisatie van de PZT-deeltjes zou de rubbermatrix ook permanent polariseren en dus piëzo-elektrisch worden. De interesse voor een elektro-actieve nitrilrubber wordt veroorzaakt door de zeer lage modulus (10^6 kleiner dan van PZT) van rubber en vanwege het grote dipoolmoment van de polaire nitrilzijgroep (één van de polairste groepen $13.4 \cdot 10^{-30}$ Cm).

Het andere elektro-actieve gedrag is de **elektrostrictie**. Elektrostrictie treedt op in alle materialen. Het is echter zeer klein. Alleen in rubbers is de modulus zo laag dat het effect meetbaar is. Bij het elektrostrictie-effect is de deformatie evenredig met het kwadraat van de spanning. Elektrostrictie kan alleen elektrische energie omzetten in mechanische energie.

§2.3.2 Piëzo-elektriciteit en elektrostrictie

De deformatie (S) in een materiaal ten gevolge van een elektrisch veld (E) en een mechanische spanning (σ) wordt gegeven door [21]:

$$\underline{S} = C \underline{\sigma} + d \underline{E} + \tau \underline{E}^2 \quad 2.25 \text{ a}$$

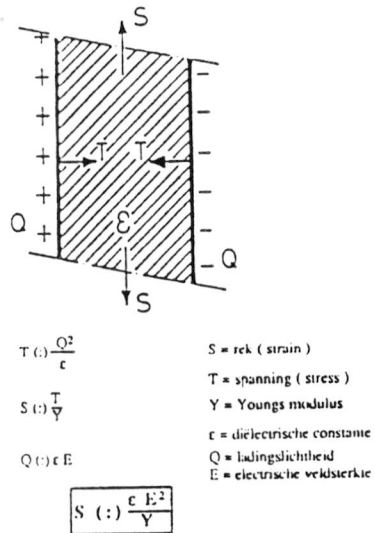
of omgekeerd: $\underline{\sigma} = E_y \underline{S} + e \underline{E} + \gamma \underline{E}^2 \quad 2.25 \text{ b}$

In 2.25 a is C de compliantie [Pa], d de piëzo-elektrische deformatie constante [$m V^{-1}$] en τ een elektrostrictieconstante [$m^2 V^{-2}$]. En in 2.25 b, is e de piëzo-elektrische spanning constante [$N V^{-1} m^{-1}$] en γ een elektrostrictieconstante [$N m V^{-2} = F m^{-1}$]. Relaties 2.25 zijn vectorrelaties. De elektrostrictie-constanten zijn vierde orde tensoren. In een niet piëzo-elektrisch materiaal is de tweede term nul.

Een andere definitie van het elektrostrictie-effect wordt door Hayakawa [20] gegeven:

$$\kappa = \frac{d\epsilon}{dS} \quad 2.26$$

De elektrostrictieconstante κ [-] geeft de verandering van de diëlektrische constante ϵ ten gevolge van een deformatie. Deze definitie wordt in dit verslag verder niet gebruikt.



figuur 2.10 Schematische voorstelling van het elektrostrictie-verschijnsel. De wet Coulomb voor de aantrekkende kracht F tussen twee oneindig grote elektrodeplaten luidt:

$$F = 1/2 \cdot \frac{Q^2}{\epsilon \epsilon_0} = 1/2 E Q$$

Door deze formule te combineren met de Clausius-Mossotti-relatie (2.8) en te veronderstellen dat de polarisatie niet verandert door de deformatie, komt hij tot het volgende resultaat:

$$\kappa = \frac{d\varepsilon}{dS} = - (1 - 2 \nu) \frac{ (\varepsilon_{\infty} - 1) (\varepsilon_{\infty} + 2) }{3} \quad 2.27$$

Met ν de poissonconstante en ε_{∞} de diëlektrische constante bij hoge frequentie. Volgens deze relatie zou een ideaal rubber met een poissonconstante van 0.5 geen elektrostrictie vertonen. Echter, deze formule is net als de Clausius-Mossotti-relatie alleen geldig voor onverdunde, niet polaire systemen. Hayakawa heeft deze relatie getest voor een aantal polymeren. Bij zeer hoge frequenties (1 MHz) stemmen theorie en praktijk overeen.

§2.3.3 Theorieën over elektrostrictie

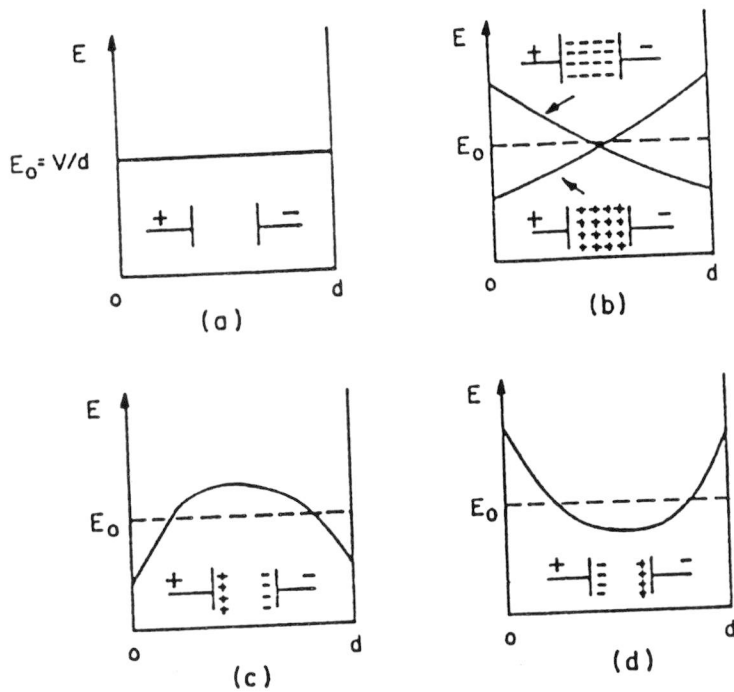
In deze paragraaf worden een tweetal theorieën over elektrostrictie toelichten. De eerste theorie geldt alleen voor rubbernetwerken en is speculatief. De tweede gaat uit van de Coulomb-aantrekking. Dit is de "klassieke" elektrostrictie.

1 Moleculair beeld

Als we een rubber deformeren verandert de configuratie van een keten-molecuulkluwen. De vorm zal afwijken van de ideale bolvorm en meer ellipsvormig worden. In ketens met een zijgroep is de richting van de zijgroep loodrecht op de hoofdketen. Hierdoor zal gemiddeld de polaire zijgroep meer in de richting loodrecht op de spanningsrichting komen te staan. De oriëntatie van de ketens met de zijgroepen is optisch meetbaar als een dubbelbreking en staat bekend als het Kerr-effect [8, 24]. De dubbelbreking is evenredig met de spanning. De nitrilzijgroep staat loodrecht op de hoofdketen.

Als we een elektrisch veld over een polair rubber aanleggen zullen de dipolen zich richten in het veld. Op de ketenkluwen komt nu een extra kracht te staan. Hierdoor zal de hoofdketen gemiddeld meer in een richting loodrecht op het veld komen te liggen en zal het materiaal macroscopisch in deze richting langer worden. We krijgen dus een soort omgekeerd Kerr-effect te zien. We mogen verwachten dat dit elektromechanische effect versterkt wordt als de hoofdketens al een voorkeursrichting hebben. Een probleem bij deze theorie is dat in het algemeen de dipolen slechts zeer weinig georiënteerd worden in een veld. In een veld van 1000 V/mm zullen de dipolen in het nitrilrubber slechts een fractie 0.003 oriënteren. Vergroten van deze fractie kan door:

- 1 Verminderen van de temperatuurbeweging door een lagere temperatuur (niet erg praktisch omdat onder de glastemperatuur de bewegingsmogelijkheden van de dipolen ingevroren zijn).
- 2 Vergroten van het veld. Dit kan door een groter extern of intern veld. Vergroten van het externe veld is beperkt door beperkingen in de doorslagsterkte. Een sterker



figuur 2.11 a, b, c en d Verstoring door ruimtelading van het elektrische veld.

(a) Homogeen veld zonder ruimtelading $E = E_0 = V/d$

(b) Een van de elektroden injecteert lading. Het veld bij de injecterende elektrode neemt af en neemt toe bij de andere elektrode

(c) Bipolaire homocharge injectie. Het veld aan de elektroden neemt af, in het midden toe.

(d) Bipolaire heterocharge injectie. Het veld aan de elektroden neemt toe, in het midden af [43].

intern veld ontstaat als de dipolen samen gaan werken, dus als het materiaal **ferro-elektrisch** wordt.

Er zijn theorieën die veronderstellen dat er op microschaal enige coöperatieve effecten optreden in een rubber. Een groot elektrostrictie-effect zou een bewijs zijn voor deze coöperatieve dipolen.

2 Fenomenologisch beeld

Als over een condensatorplaat een elektrisch veld wordt geplaatst zullen de elektroden elkaar aantrekken. Dit is een direct gevolg van de wet van Coulomb. In figuur 2.10 zijn de spanningstoestand en de bijbehorende relaties weergegeven. Combineren van de wet van Coulomb en formule 2.22 levert de elektrostrictie-constanten in de 1-richting:

$$\text{Spanning} \quad \gamma_{13}(\epsilon) = \frac{1}{2} \nu \epsilon'(\epsilon) \epsilon_0 \quad 2.28 \text{ a}$$

$$\text{Deformatie} \quad \tau_{13}(\epsilon) = \frac{\frac{1}{2} \nu \epsilon'(\epsilon) \epsilon_0}{E_y(\epsilon)} \quad 2.28 \text{ b}$$

De grootte van het elektrostrictie-effect is dus evenredig met de poissonconstante, de diëlektrische constante en de compliantie. Om een eenvoudige vergelijking van het elektrische gedrag van het elektrostrictieverschijnsel te kunnen maken wordt het volgende kental ingevoerd.

$$\gamma_r(\epsilon) = \frac{\tau_{13}(\epsilon)}{\epsilon_0 E_y} \quad 2.29 \text{ a}$$

$$\gamma_r(\epsilon) = \frac{S E^2}{\epsilon_0 E_y} \text{ (experimenteel) of } \frac{1}{2} \nu \epsilon'(\epsilon) \text{ (theoretisch)} \quad 2.29 \text{ b}$$

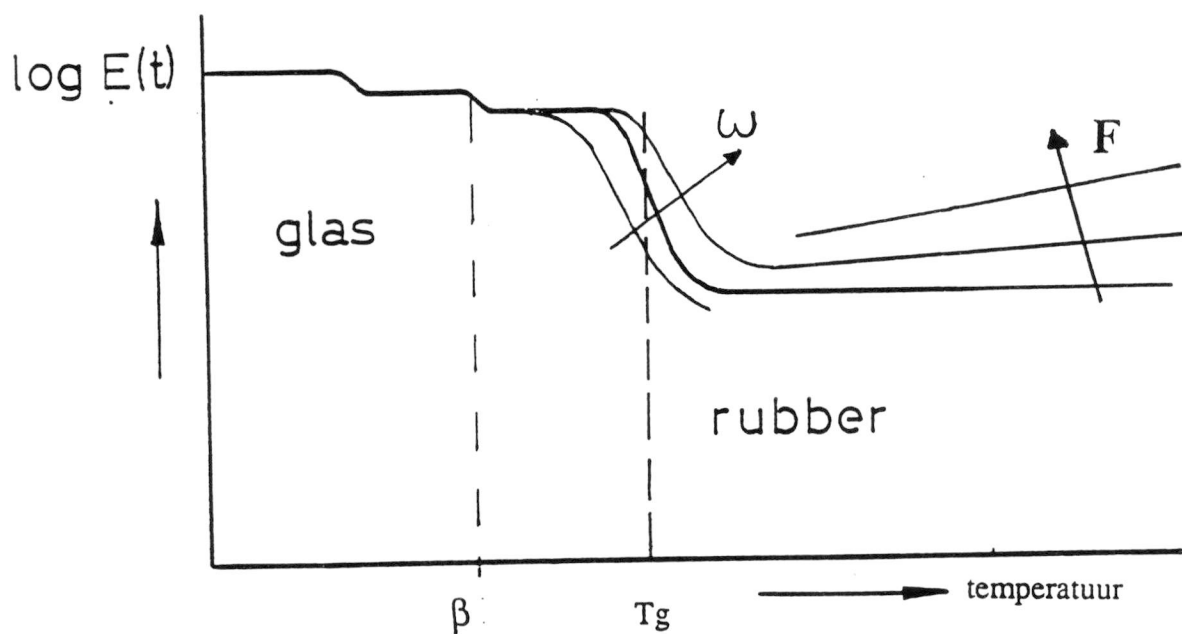
De *relatieve elektrostrictieconstante*. Theoretisch is deze volgens de "Coulomb"theorie gelijk aan $1/2 \nu \epsilon$.

Als er aan de elektroden of aan inwendige oppervlakken ladingsophoping plaatsvindt, is de veldsterkte niet meer constant over de dikte van het materiaal. Het gevolg is dat E^2 in formule 2.25 vervangen moet worden door:

$$\int_0^d \frac{E(d)^2}{d} d(d) \quad 2.30$$

In figuur 2.11 is de verandering van het veld door vier verschillende ladingsinjecties geschetst. In alle vier de situaties neemt $\langle E^2 \rangle$ toe.

Dat het elektrostrictie-effect veroorzaakt wordt door Coulomb-aantrekking is onder meer door Minnema e.a.[22] aangetoond in polyetheen. Zij vinden dat de elektrostrictieconstante van de orde $1/2 \nu \epsilon$ is.



figuur 2.12 De elasticiteitsmodulus van een vernet polymeer als functie van de temperatuur (schematisch) . Boven het glaspunt (T_g) is het materiaal in de rubberfase. β is een secundaire overgang bij lage temperatuur.

§2.4 Thermische eigenschappen

De eigenschappen van een polymeer worden sterk beïnvloed door de beweeglijkheid van de ketendelen. De beweeglijkheid wordt bepaald door de moleculaire structuur. De beweeglijkheid zal toenemen als de temperatuur toeneemt. Deze paragraaf zal een kort resumé geven van de temperatuursafhankelijkheid van de eigenschappen van een vernet polymeer.

De beweeglijkheid van de ketendelen kan op twee manieren onderzocht worden: Ten eerste door de respons van het materiaal op een krachtveld te volgen. De kracht kan zowel mechanisch als elektrisch van aard zijn. De toename van de vrijheid van de ketendelen leidt tot een grotere respons: respectievelijk een lagere elastische modulus en een hogere diëlektrische constante.

Ten tweede door de energie verandering veroorzaakt door een structuurverandering te meten.

De eerste methode wordt toegepast in diëlektrische en dynamisch mechanische metingen, de tweede in DSC (Differential Scanning Calorimetry) metingen.

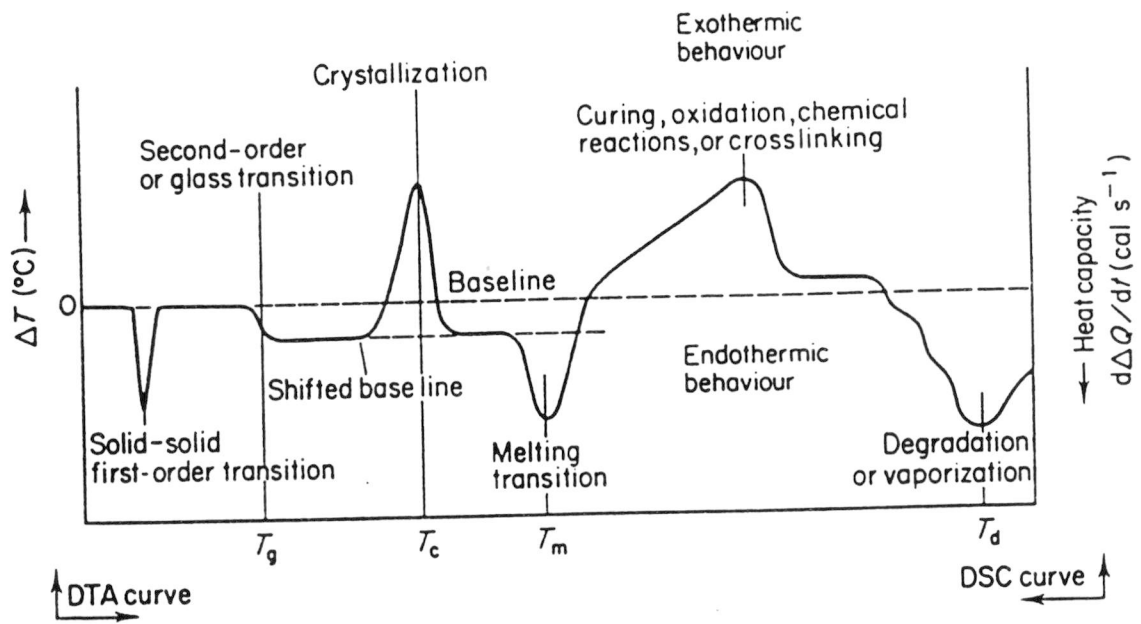
In figuur 2.12 is de stijfheid (elastische modulus) van een vernet polymeer weergegeven. De grote stap in de stijfheid is bij de glasovergang. De temperatuur waar de glasovergang plaatsvindt is afhankelijk van de tijdschaal waarop gemeten wordt. Hierdoor is vlak boven de glastemperatuur de stijfheid afhankelijk van de frequentie. De verschuiving van de glastemperatuur met de frequentie, en ook de frequentie afhankelijkheid van de modulus, kan beschreven worden met de WLF-vergelijking (formule 2.16).

Boven de glastemperatuur is het materiaal in de rubberfase, deze is rubberelastisch. Het kracht-rekgedrag van de rubberfase wordt in eerste instantie beschreven met formule 2.20. De stijfheid van het netwerk neemt toe met de temperatuur. De afhankelijkheid tussen stijfheid en temperatuur is groter als de rekgraad toeneemt.

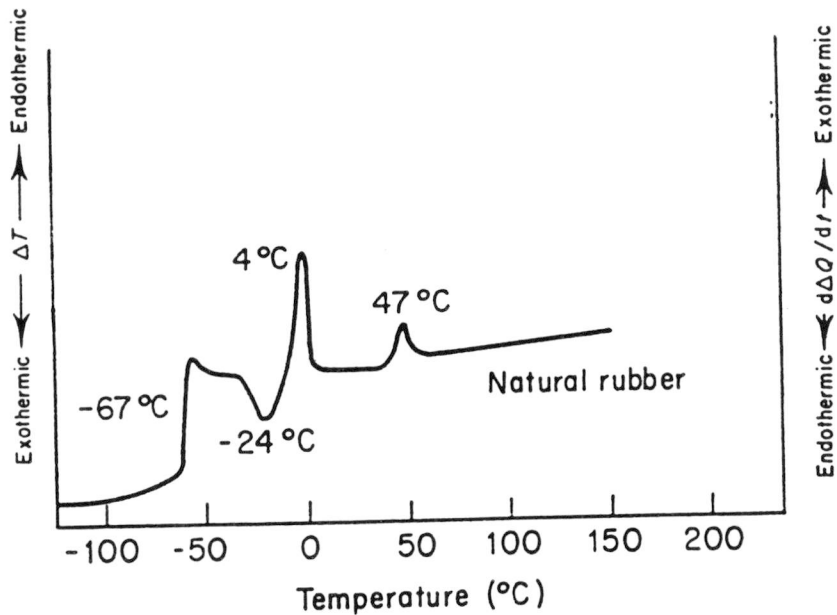
De ketendelen zijn bij lagere temperatuur ingevroren in een structuur. Bijvoorbeeld in een glasfase of een kristalfase. De vrijheid neemt plotseling toe bij het glaspunt of bij smelten van het kristal. De fase overgang gaat gepaard met een energie effect.

In figuur 2.13 is een DSC-plaatje geschetst. De verandering in de enthalpie, de energie-inhoud van het monster is gemeten. Deze kan veranderen door:

- 1 Eerste orde overgangen. Dit zijn *fasetransformaties* zoals smelten en kristalliseren of vaste stof overgangen ($\alpha \rightarrow \beta$) of de Curieovergang van ferro-elektrisch naar para-elektrisch in bariumtitanaat (zie figuur 2.5). Eerste orde overgangen gaan gepaard met een scherpe piek in de warmte-opname. In polymere materialen is deze piek vaak verbreed vanwege distributies in het molecuulgewicht en ketenconfiguraties.
- 2 "Tweede orde" of glasovergang. De Curieovergang in sommige ferro-elektrica is een tweede orde overgang. De ferro-elektrische orde verdwijnt over een temperatuurtraject en is compleet bij de overgangstemperatuur. De glasovergang is



figuur 213 a Schematische DSC-curve. Horizontaal temperatuur, vertikaal warmtestroom [36].



figuur 2.13 b DSC-curve van natuurrubber [36]

geen echte thermodynamische overgang. De glasovergang gaat gepaard met een toename van de warmtecapaciteit.

3 Chemische reacties zoals uitharding, degradatie, polymerisatie etc. Deze niet-reversibele reacties kunnen zowel exo- als endotherm zijn. Ze karakteriseren zich door brede pieken.

In een polymeer heerst nooit een volledig thermodynamisch evenwicht. Daarom wordt een monster eerst een gedefinieerde warmtebehandeling opgelegd om een reproduceerbare thermische geschiedenis te verkrijgen.

Hoofdstuk 3 Meetmethoden en de meetopstelling

§3.1 Materiaal

Het materiaal dat gebruikt is voor de experimenten is **nitrilrubber** (NBR). Dit is een ge vulkaniseerd copolymeer van butadiëen en acrylonitril. Het acrylonitril bevat de sterk polaire CN-binding. Deze binding heeft een dipoolmoment van $13.4 \cdot 10^{-30}$ Cm. Het nitrilrubber is geproduceerd en geleverd door de firma Polysar en draagt de handelsnaam Krynac. Polysar heeft twee soorten nitrilrubber geleverd. Eén met 27% nitril en één met 50% nitril. Beide zijn gecrosslinked met dicumylperoxide en worden in gewalste vellen van ca. 1 mm dik geleverd. Dit onderzoek heeft zich toegespitst op het rubber met 50% nitril. Bij eerder onderzoek is gebleken dat dit materiaal het grootste elektrostrictie-effect vertoonde.

Voor de thermodynamische overgangen van de componenten worden de volgende waarden gegeven [25].

Afhankelijk van de configuratie en de tacticiteit (isotactisch of syndiotactisch) heeft butadiëen een glasovergang bij $-80 \sim -110$ °C en een smeltpunt tussen 0 en 156 °C. Trans 1,4 butadiëen bezit een eerste-orde-overgang bij 75 °C. De diëlektrische constante bij kamertemperatuur is 2.5

Polyacrylonitril heeft een glastemperatuur tussen 80 en 100 °C. Het smeltpunt van PAN is 319 °C. Het ontleedt bij ongeveer 250 °C. De diëlektrische constante bij kamertemperatuur (dit is onder T_g) is 6.5 bij 60 Hz.

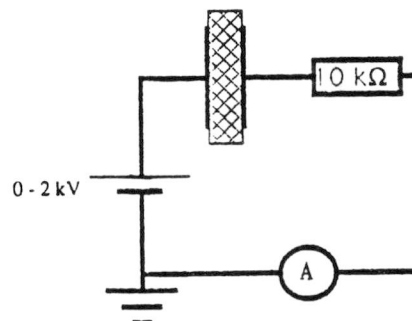
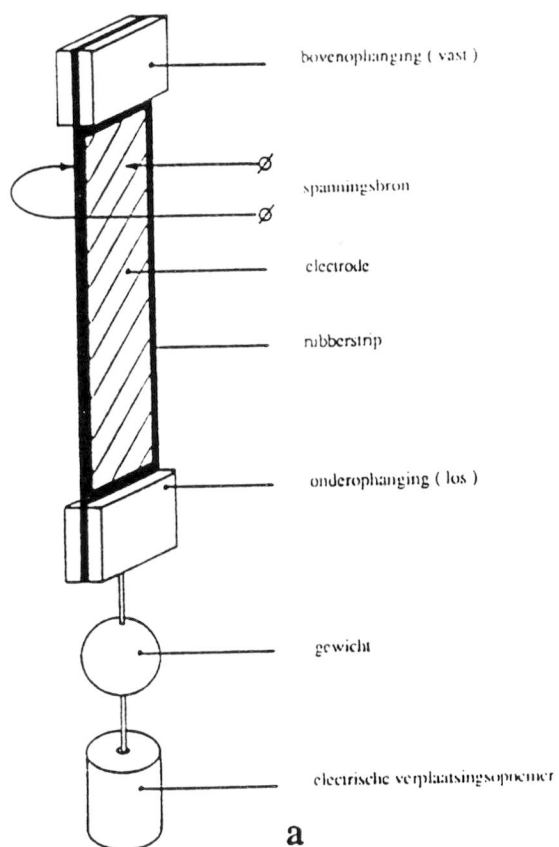
Nitrilrubber is door de sterke polaire groep zeer bestand tegen olie [26]. Hoe hoger het nitrilgehalte wordt hoe groter de bestendigheid. Helaas neemt met het nitrilgehalte ook de glastemperatuur toe. Als het materiaal één fase vormt op microschaal, wordt de glastemperatuur bepaald door de mengverhouding. NBR met 25% nitril heeft een glastemperatuur van -20 °C, Nitrilrubber met 50% nitril van 0 °C.

Als het copolymeer een blokpolymeer is met kleine blokken (ca. 20 herhalingeenheden per blok), kunnen ketendelen nog hun eigen karakter behouden terwijl het materiaal toch één glaspunt heeft. Hierdoor blijven de thermodynamische overgangen van de componenten nog aanwezig. Door de menging en de traagheid van de overgangen zullen de overgangstemperaturen zeker verschuiven.

NBR is bruikbaar tot ca. 120 °C [26].

§3.2 Elektrostrictie

Doel van de metingen is inzicht te krijgen in het elektrostrictiegedrag zoals dat waargenomen is door Binnendijk [27], Beekman [28 en 29] en Van der Ven [30]. Om



figuur 3.1 a (links) Schematische weergave van de opstelling voor elektrostrictiemetingen. De gehele opstelling is in een temperatuurkast geplaatst. Het elektrische circuit is in figuur b (rechts) weergegeven.

dit te bereiken is het effect onderzocht op verschillende tijdschalen en temperaturen tussen de glastemperatuur en de maximale gebruikstemperatuur.

Meetopstelling

De gebruikte opstelling is in figuur 3.1 geschetst. Deze bestaat uit:

- 1 Een ophangstelsel voor een proefstuk.
- 2 Een hoogspanningsbron voor het elektrisch veld.
- 3 Een detector voor de verplaatsing van en de stroom door het monster.
- 4 Een klimaatkast waarin de temperatuur kan worden gevarieerd.

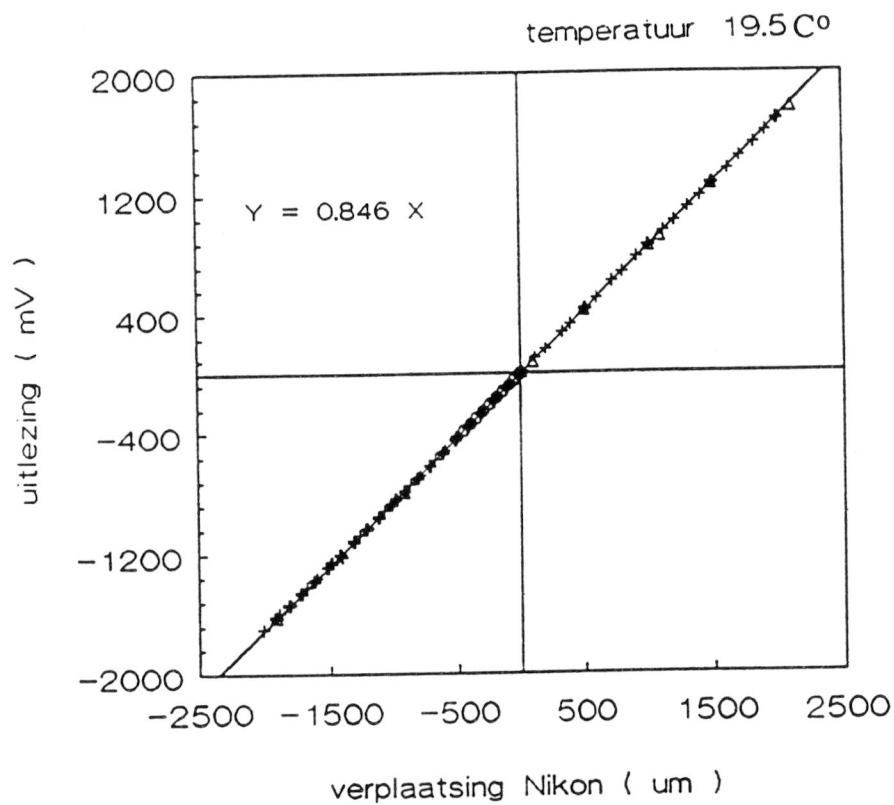
Het **ophangstelsel** bestaat uit een door de werkplaats vervaardigd frame. Tussen de klemmen wordt het rubber proefstrookje bevestigd. De bovenophanging kan via een fijn en een grof instelling in hoogte variëren. De vrije onderklem met een gewicht van 140 g (later ook 40 g) dient om het rubberstrookje een voorrek op te leggen en kan door gewichten verzwakt worden.

De **hoogspanningsbron** is door Binnendijk, Beekman en Van der Ven al beschreven. Het is een Fluke 412B high power supply met een maximale bronspanning van 2000 V. Van deze bron zijn er meerdere aanwezig zodat een maximaal spanningsverschil van 4 kV beschikbaar is.

De **stroom** door de strip is **gedetecteerd** met een zeer gevoelige Keithley 150B microvoltmeter. Deze meter kan stromen van 0.1 nA tot 1 mA goed detecteren. Hoewel de Fluke hoogspanningsbron beveiligd is voor te hoge stromen, is in serie met de ampèremeter een weerstand van 10 k Ω geplaatst om ontlad- of doorslagstromen te beperken en de ampèremeter te beschermen.

De **verplaatsing** van de onderklem wordt gedetecteerd met een inductieve verplaatsingsopnemer. Deze opnemer, de DFG 1 van Schlumberger kan met een nauwkeurigheid van 0,1 μm wrijvingsloos verplaatsingen tot 1 mm detecteren. De inductieve verplaatsingsopnemer wordt gevoed door een zeer stabiele 10,000 V gelijkspanningsbron en uitgelezen met een digitale multimeter en een penschrijver. De gevoeligheid van de opnemer is sterk afhankelijk van de in- en de uitgangsimpedantie van de voltmeter en de voeding. Het hele opnemersysteem is daarom bij 19.5 °C gekoeld met een nikonverplaatsingsopnemer. In figuur 3.2 is de respons van de voltmeter weergegeven. De gevoeligheid is 846 mV/10V/mm. De respons is lineair tot 1 mm uit het midden. Om de verplaatsingsopnemer te beschermen tegen te hoge temperaturen is deze in een koperen koelspiraalkoelwater stroomt, geplaatst. Bij een omgevingstemperatuur van 100 °C blijft de temperatuur in de kern onder de 50 °C. Overigens is de opnemer volgens specificatie bestand tegen temperaturen van 80 °C en is de temperatuurgevoeligheid kleiner dan 1%/100 °C.

De stroom en de verplaatsing zijn continu genoteerd met een Kipp-twee-pensschrijver.



figuur 3.2 IJkcurve voor Schlumberger DFG1 verplaatsingsopnemer serienummer 938701.
 Voeding: 10.0020V uit Micromat DC standaard type 3401 , Uitlezing Fluke digitale voltmeter metingangsimpedantie 10M Ω . De gevoeligheid is 0.0846 V/V/mm

De **temperatuurskast** is afkomstig van de Zwicktrekbank. Deze kast van Brabender heeft de volgende specificaties:

- 1 Temperatuursbereik van -60 tot 150 °C.
- 2 Opwarmtijd van 20 tot 150 °C ca. 15 minuten.

De toegestane rimpel in de temperatuur is instelbaar. Tijdens alle experimenten is de temperatuur binnen één graad constant gebleven. De lucht in de kast wordt met hoge snelheid rondgeblazen. Hierdoor wordt een homogene temperatuursverdeling bereikt, maar moet het proefstuk worden afgeschermd om te grote trillingen te voorkomen. De uitlezing van de temperatuur vindt plaats met een koper-constantaanthermokoppel.

Meetmethode

De metingen zijn verricht aan 20 mm brede en ca. 130 mm lange strips. Deze zijn uit vellen van 13x13 cm gestanst. Op deze strips wordt een elektrode aangebracht van 18,0 bij 100,0 mm (zie paragraaf 3.3). Zo'n proefstuk wordt in de klemmen bevestigd en gedurende enige tijd gerekt. Vervolgens worden met veel Fingerspitzengefühl het statief en de opnemer zo gesteld dat de weekijzeren kern vrij in de opnemer hangt. Daarna kan het windscherm geplaatst worden en kunnen de elektroden door middel van een stukje aluminiumfolie met de aansluitdraden verbonden worden. Na instellen van de temperatuur moet minimaal 15 uur gewacht worden met meten. Het rubber kruipt ten gevolge van het aangehangen gewicht. Het gevolg van de lengteverandering is dat de dikte van de strip afneemt en dat de veldsterkte toeneemt. De veldsterkte is berekend uit:

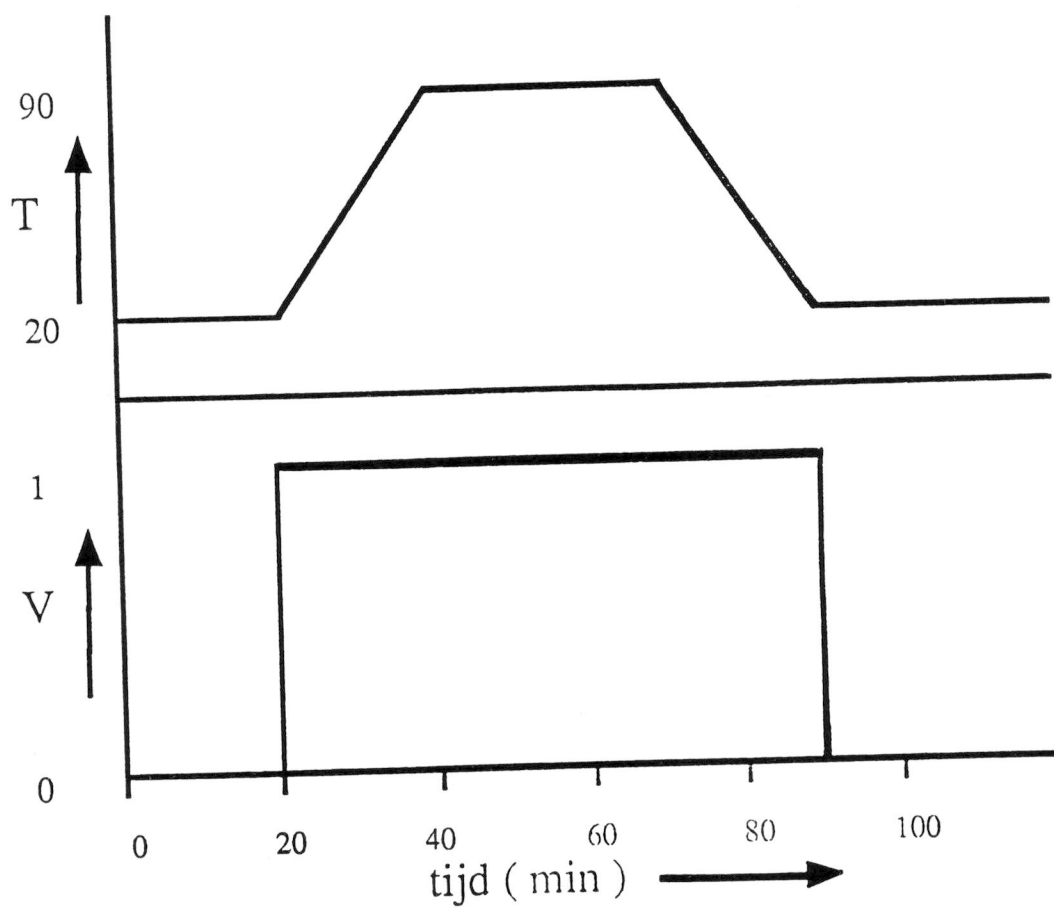
$$E = \frac{V}{d} \quad \text{met} \quad d = d_0(1 - \nu(\lambda - 1)) \approx \frac{d_0}{\sqrt{\lambda}} \quad 3.1$$

Met d_0 de oorspronkelijke lengte, ν de poissonconstante en λ de rekgraad van de elektrode, gedefinieerd door oorspronkelijke lengte gedeeld door huidige lengte (l_0/l_λ). De rek ten gevolge van het elektrostrictie-effect, S , is de relatieve verlenging ten opzichte van l_λ .

Er zijn de volgende metingen uitgevoerd:

- 1 Metingen als functie van de elektrische spanning over de strip bij verschillende temperaturen.
- 2 Metingen bij één spanning waarbij de historie en de temperatuur gevarieerd zijn.
- 3 Metingen aan gepoolde en ongepoolde monsters.
- 4 Metingen aan gewassen monsters (zie §3.10).

De meettijd bedraagt 20 minuten. De poolbehandeling is in figuur 3.3 symbolisch weergegeven. Door de monsters in aanwezigheid van een elektrisch veld op te warmen en vervolgens weer af te koelen kan het aantal ladingdragers verminderd worden. Hier-



figuur 3.3 Schematische poolbehandeling Boven: temperatuur (°C), onder Spanning (kV).

door neemt de stroomsterkte af. De experimenten zijn met tussenpozen van minimaal 15 uur uitgevoerd om een volledige elektrische en mechanische relaxatie te verkrijgen. Om de invloed van herhaalde metingen na te gaan, zijn er duplometingen verricht 20 minuten na de eerste meting.

§3.3 Elektroden

Om een elektrisch veld over het materiaal te kunnen zetten moet er een elektrode op het materiaal worden aangebracht. De elektrode moet aan de volgende eisen voldoen:

- 1 Bestand tegen grote deformaties.
- 2 Een minimale bijdrage leveren aan de stijfheid van het rubber.
- 3 Een lage elektrische weerstand.
- 4 Een goed omschreven elektrisch gedrag ten aanzien van ruimteladingen.

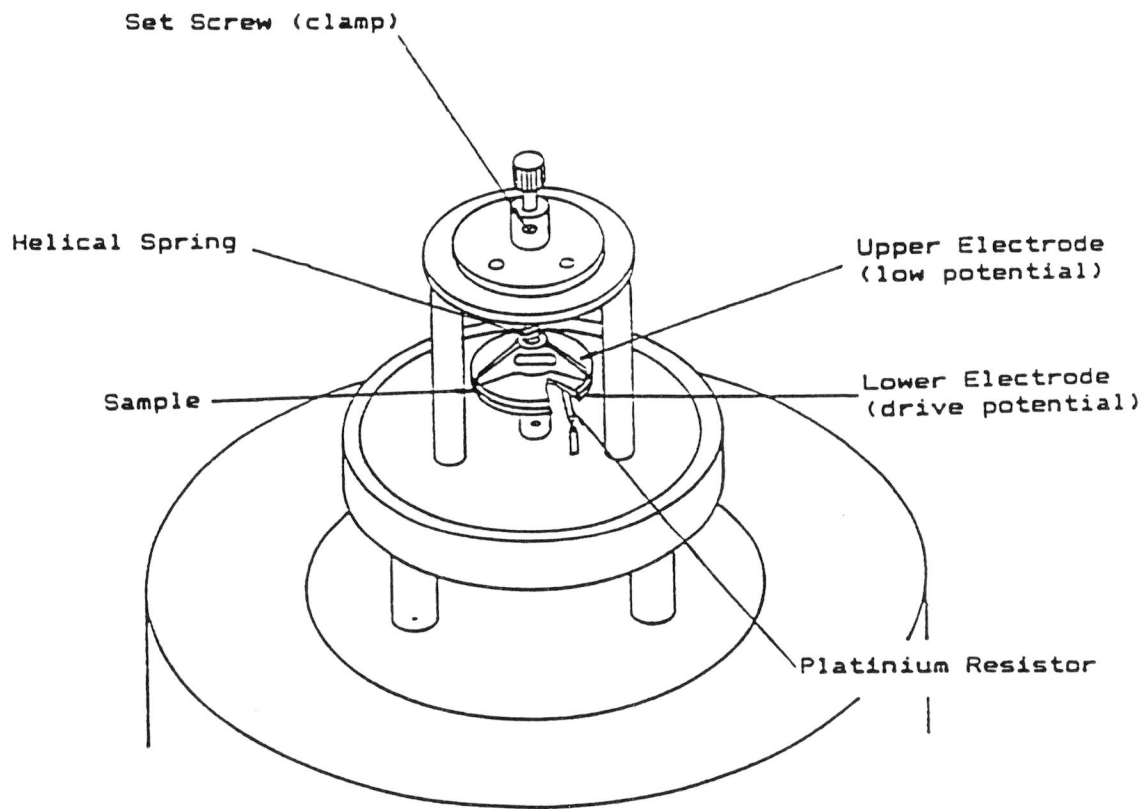
In voorgaand onderzoek is gebruik gemaakt van een mengsel van norit (actieve kool) met siliconenolie als elektrode. Deze elektrode voldoet zeer goed aan de eerste drie eisen. Ten aanzien van de laatste eis is echter niets bekend. De volgende drie typen elektroden zijn onderzocht op elektrisch en mechanisch gedrag:

- 1 Mengsels van norit, grafiet of geleidend roet met 30 Pa s siliconenolie
- 2 Metaal film (gesputterd goud, grafietpoeder, zilverpoeder of zilververf)
- 3 Geleidende tape

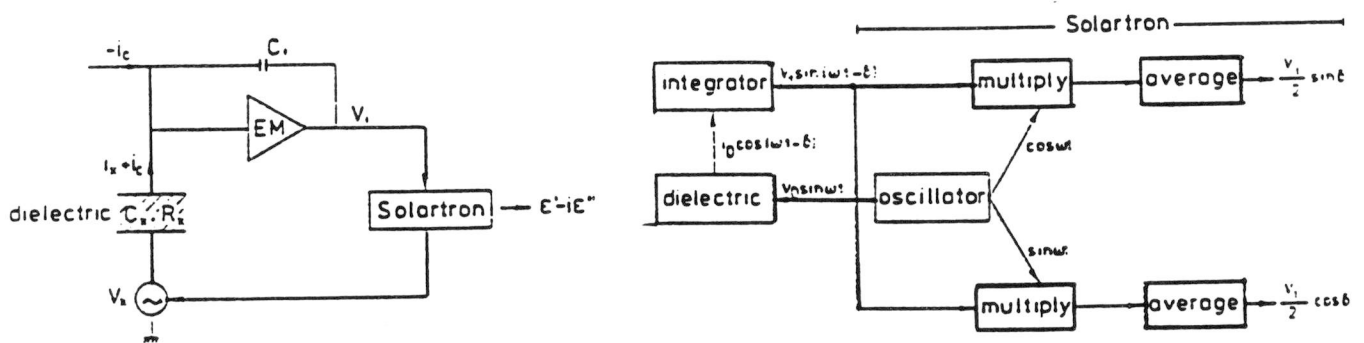
De mengsels zijn verkregen door goed mengen van de geleidende stoffen met de olie. Er ontstaat een pasta die in een dunne laag op de elektrode gesmeerd kan worden. Hiertoe wordt de strip afgeplakt met plakband zodat een reproduceerbaar oppervlak ontstaat. De goudfilm is gesputterd. De instelling van het apparaat is als volgt: Stroom 20 mA (dit komt overeen met een spanning van 1.5 kV), tijd: zes minuten aan beide kanten, Druk 6.5 mbar. De poeders zijn met een spatel op het rubber gewreven. De zilververf is met een kwast aangebracht en is 24 uur gedroogd. De geleidende tape is van het type ARclad 8005 van Adhesive Research, Inc. Dit is een dunne elastomere tape met aan één kant een geleidende plaklaag. De tape is in drie richtingen geleidend.

Het mechanisch gedrag van een strip met elektrode is vergeleken door de respons van de strip op een toename van de spanning te vergeleken met die van een strip zonder elektrode. Zie ook §3.7.

De weerstand van de elektrode is gemeten met een Ohmmeter. De weerstand is bepaald tussen twee aluminiumfolie-elektroden die op 8 cm afstand op het elektrode materiaal zijn aangebracht. De overgangsweerstand aluminium-elektrode is bewust in de meting meegenomen. Verder is de rek op de geleidbaarheid van de elektrode onderzocht door de rubberstrip en de elektrode te rekken. Tenslotte is het diëlektrisch gedrag van elektrode en rubber onderzocht in de DETA (Dynamic Electrical Thermal Analyser).



figuur 3.4 Schematische weergave van de DETA elektroden voor diëlektrische metingen [31].



figuur 3.5 Deel van de elektrische schema's van de diëlektrische meetapparatuur. Solatron TNO [32].

§3.4 Diëlektrische metingen

Ter bepaling van de diëlektrische constanten is gebruik gemaakt van de DETA (Dynamic Electrical Thermal Analyser) van Polymer Laboratories met de bijbehorende randapparatuur voor besturing en gegevensverwerking en van de Solartron en randapparatuur van TNO.

In de DETA kunnen het beste cirkelvormige monsters met een diameter groter dan 33 mm worden getest [31]. De monsters worden schoongemaakt met methanol en gedroogd in een vacuümoven op 50~80 °C. Vervolgens kan een elektrodemateriaal worden aangebracht. De dikte van de monsters is de dikte van de strip. Dit is 0.8 à 1.0 mm. Deze monsters worden tussen twee cirkelvormige elektroden geplaatst (zie figuur 3.4). Via deze elektroden wordt een wisselspanning aangelegd, eventueel gesuperponeerd op een gelijkspanning. De opstelling bevindt zich in een verwijderbare oven. Deze oven kan van -100 tot 300 °C worden opgewarmd met een instelbare opwarmsnelheid of kan op een gewenste temperatuur in dit interval worden gehouden.

De monsters zijn op de volgende manieren onderzocht:

- 1 Isotherm tussen -40 en 200 °C in stappen van 5 °C bij 12 frequenties tussen 20 Hz en 100 kHz.
- 2 Op het zelfde temperatuurtraject met een constante opwarmsnelheid van 1 °C/min bij 20, 30, 150 en 1000 Hz. Deze metingen zijn uitgevoerd met verschillende elektroden en voorbehandelingen.
- 3 Isotherm op 30, 60, 90 en 120 °C bij 12 frequenties tussen 20 Hz en 100 kHz in aanwezigheid van een gelijkspanningsveld (bias) van 30 V.

Verdere gegevens van de metingen:

Meetspanning 1.0 V (bij biasmetingen 0.5 V)

Number of average is 10 points.

Measurementspeed: slow.

En bij de isotherme meting: soakttime between measurements 6 min.

Naast de metingen met de DETA zijn ook metingen met een Solartron bij TNO uitgevoerd. Dit apparaat heeft hetzelfde temperatuursbereik als de DETA maar het frequentiebereik is veel groter. De Solartron kan van 1/16 Hz tot 100 kHz meten. Hierdoor kunnen de laagfrequente ruimteladingsrelaxaties gemeten worden. Naast het grotere frequentiebereik zijn er meer verwerkingsmogelijkheden van de data [32]. Zo kan bijvoorbeeld ϵ'' gesplitst worden in het geleidingsdeel en het relaxatiedeel. Het geleidingsdeel wordt bepaald uit dat deel van ϵ'' dat evenredig is met ω^{-1} en het relaxatiedeel uit het verloop van ϵ' met de frequentie (zie formule 3.2 a). Ook kan de activeringsenergie (A) van de α relaxatie (glasovergang) en andere overgangen als functie van de temperatuur en de frequentie worden bepaald. Distributies in relaxaties worden hierdoor

zichtbaar. De gebruikte methode is gebaseerd op het feit dat de relaxatiepieken breed zijn. Voor zulke pieken geldt dat:

$$\varepsilon'' \approx -\pi/2 \frac{d\varepsilon'}{d \ln(\omega)} \quad \text{en} \quad \varepsilon'' \approx \frac{\pi k T^2}{2 A} \frac{d\varepsilon'}{dT} \quad 3.2 \text{ a en b}$$

Het proefmonster is met goud opgedampt. De metingen zijn isotherm uitgevoerd tussen -80 en 120 °C met stappen van 2.5 °C. Er is gemeten bij 10 frequenties tussen 1/16 en 32 Hz. De generatorspanning bedraagt 10.0 V.

In figuur 3.5 zijn de elektrische schema's van de Solartron en de DETA schematisch weergegeven. De Solartron bezit een extra integrator. Hierdoor kunnen de lage frequenties nauwkeuriger bepaald worden. Verder bezit de Solartron een compensator voor galvanische stromen, terwijl de DETA alleen een constante bias over het monster kan aanleggen. De bepaling van $\tan\delta$ en ε gebeurt in beide systemen met dezelfde methode. De DETA kan echter makkelijk fouten maken met het bepalen van de fasehoek. Dit kan resulteren in zeer grote fouten in ε .

§3.5 Thermisch gestimuleerde ontlading, TSD-meting

Doel van een TSD-experiment is het detecteren van ingevroren polarisaties.

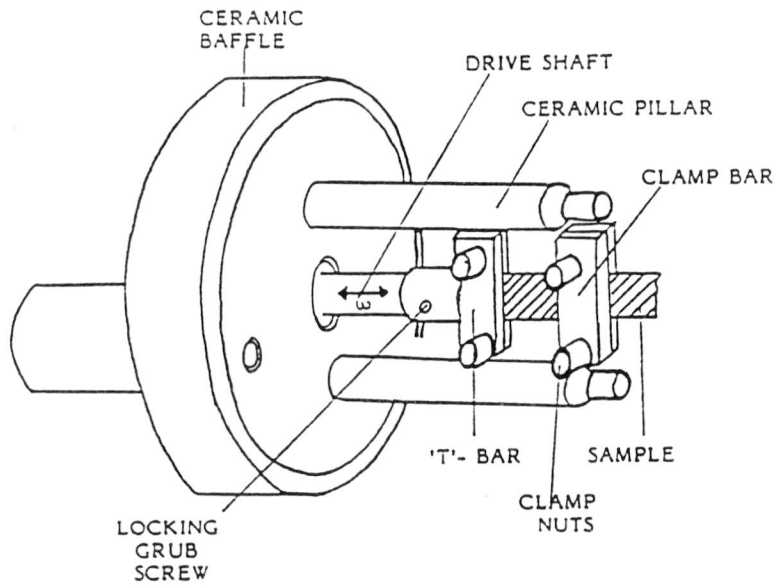
De gebruikte *opstelling* bestaat uit een aanpassing van de DETA-opstelling. De diëlektrische meetbrug is vervangen door:

- 1 Een gelijkspanningsbron, die maximaal 40 V kan afgeven, en
- 2 Een gevoelige ampèremeter voor het detecteren van de ontlaadstroom. Hiervoor is de Keithley ampèremeter gekoppeld aan een Kipp-recorder gebruikt. De Keithley kan stromen tot 0.02 nA detecteren.

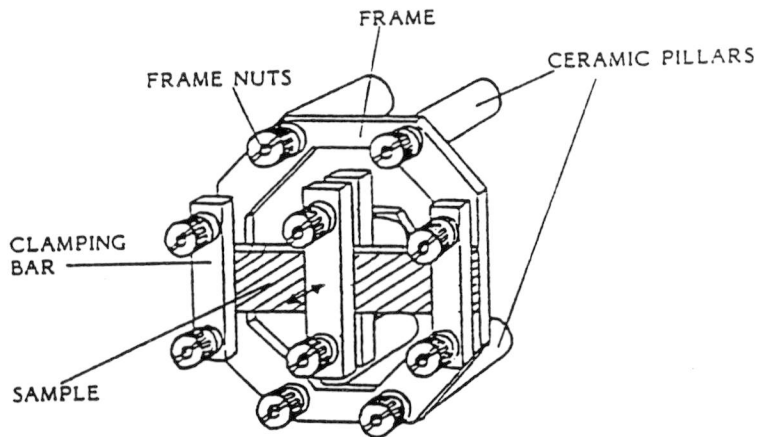
De *meetmethode* : Een cirkelvormig monster wordt gepoold in het gelijkspanningsveld (zie figuur 3.3) en vervolgens wordt de ontlaadstroom gedetecteerd als functie van de temperatuur. De opwarm snelheid tijdens de meting is constant en bedraagt 1 °C/min. TSD-metingen zijn uitgebreid beschreven door Van Turnhout [33].

§3.6 Dynamisch-mechanische metingen

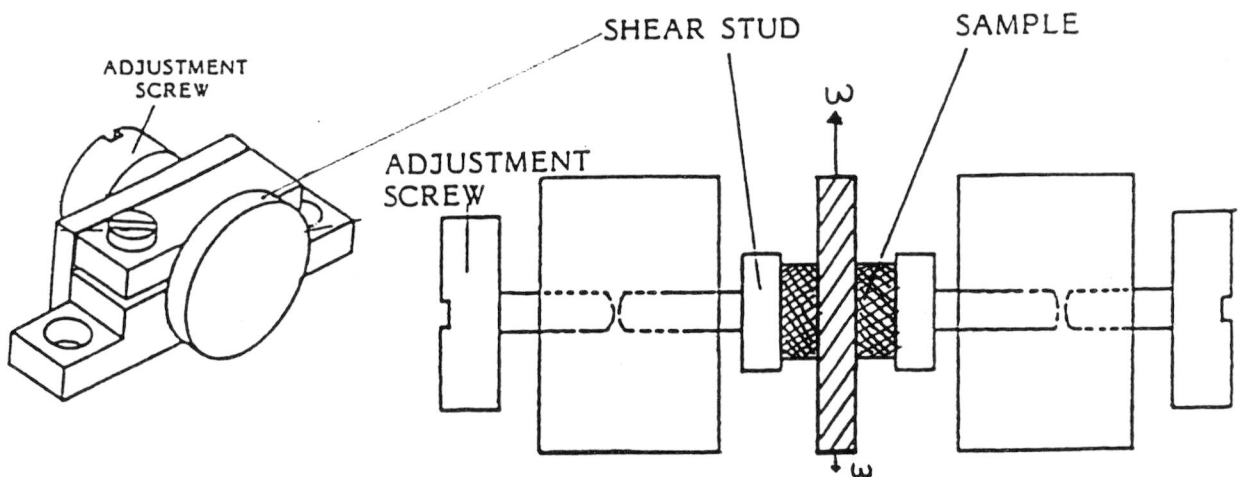
Ter bepaling van de glasovergangstemperatuur en het mechanische gedrag in het rubbergebied is gebruik gemaakt van de DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) van Polymer Laboratories en de bijbehorende randapparatuur voor besturing en gegevensverwerking. De DMTA legt een proefstuk met een bepaalde geometrie een sinusvormige deformatie op [34]. De optredende kracht en de faseverschuiving worden gemeten en hieruit worden de dynamische elastische moduli en $\tan \delta$ bepaald. De moduli kunnen bepaald worden als functie van de frequentie (0.01 tot 100 Hz) en de temperatuur (-100 tot 300 °C). De modulus van het proefstuk kan met drie verschillende opstellingen bepaald worden. De keuze wordt bepaald door de stijfheid van het materiaal. Voor de juiste keuze van monstergeometrie en opstelling bezit de DMTA een keuze pro-



figuur 3.6 a Monsterinklemming in de DMTA. Schematische weergave van de tensilehead. Monster wordt op trek belast [34].



figuur 3.6 b Monsterinklemming in de DMTA. Schematische weergave van de buiging-head. Monster wordt in een vierpuntsbuigproef op buiging belast [34].



figuur 3.6 c Monsterinklemming in de DMTA. Schematische weergave van de shearhead. Monster wordt op afschuiving belast. Diameter shear stud 12 mm, diameter proefstuk 11 mm [34].

gramma. De drie opstellingen, het meest geëigende materiaal voor deze opstelling en de bepaalde modulus zijn in tabel 3.1 verzameld(zie ook figuur 3.6 a, b en c voor de geometrie van de proefstukken):

tabel 3.1 De verschillende opstellingen van de DMTA, het materiaal waarvoor deze opstelling geschikt is en de modulus die bepaald wordt.

opstelling	materiaal	modulus
Tensile head	stijve polymeren	elasticiteitsmodulus
Bending head	rubbers rond T_g	buigmodulus
Shear head	rubbers en gelen	schuifmodulus

Het nitrilrubber is in alle drie de opstellingen onderzocht. De tensilemode komt het meest overeen met de geometrie van de elektrostrictie-metingen. Het monster wordt een instelbare voorspanning opgelegd en de respons van een kleine sinusvormige deformatie wordt bepaald. Helaas is het materiaal te slap om de benodigde voorspanning te kunnen weerstaan.

In de bendingmode wordt het proefstuk aan een soort dynamische vierpuntsbuigproef onderworpen. De modulus van het rubber kan rond het glaspunt gemeten worden. Boven T_g veroorzaken de lage modulus en de hoge uitzettingscoëfficiënt van het rubber dat het monster uit de bekken slipt en dat vreemde trillingsvormen gaan optreden. Hierdoor neemt de verlieshoek sterk toe.

Alleen in de shearmode kan ver in het rubbergebied gemeten worden. In de shearmode wordt niet de elasticiteitsmodulus maar de schuifmodulus (G) bepaald. In een ideaal rubber is de poissonconstante 0.5 zodat:

$$E_y(\omega) = 2(1 + \nu) G(\omega) = 3 G(\omega) \quad 3.3$$

Het materiaal is in alle drie de opstellingen beproefd vanaf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ met belastingsfrequenties van 0.1, 0.3, 3 en 30 Hz en een opwarmsnelheid van $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Verder is het materiaal in de shearmode bij 8 belastingsfrequenties tussen 0.1 en 50 Hz isotherm beproefd. De temperatuur is vanaf $0\text{ }^\circ\text{C}$ in stappen van $10\text{ }^\circ\text{C}$ verhoogd tot $150\text{ }^\circ\text{C}$. De resultaten van deze meting kunnen gebruikt worden voor tijd-temperatuur-superpositie. De afmetingen van de proefstukken zijn;

Tensilemode: $d \times b = 0.8 \times 6$ en 15 mm.

Bendingmode: $d \times b = 0.92 \times 15.3$ mm, afstand tussen de inklembekken is 5 mm.

Shearmode: diameter 11 mm, dikte 0.8 mm.

§3.7 Bepaling van de poissonconstante en statische modulus

Om de schuifmodulus van de metingen in de shearmode om te zetten in de elastische modulus en om de theoretische elektrostrictieconstante te bepalen moet de poissonconstante bekend zijn. Daar het polaire rubber geen ideaal rubber is en dus niet per definitie 0.5 is, zijn metingen van de poissonconstante uitgevoerd. Deze metingen zijn als volgt uitgevoerd

Een rubberstrip van 130x20.0x1.0 mm wordt in de trekbank ingeklemd. De lengte wordt stapsgewijs opgevoerd tot een totale rek van 100%. Na iedere verlenging wordt na twee minuten relaxeren de lengte, breedte en dikte gemeten met een schuifmaat of een schroefmicrometer. De temperatuur tijdens de meting bedraagt 25.0 °C. De poissonconstanten in de breedte en de dikte richting zijn als volgt gedefinieerd:

$$\nu_{12} = -\frac{s_2}{s_1} = -\frac{\Delta b/b_0}{l/l_0} \quad \text{en} \quad \nu_{13} = -\frac{s_3}{s_1} = -\frac{\Delta d/d_0}{l/l_0} \quad 3.4 \text{ a en b}$$

Om de respons van het rubber op de elektrische kracht te kunnen splitsen in een mechanisch en een elektrisch deel is het volgende experiment uitgevoerd. Op de onderophanging van de elektrostrictie-opstelling is een klein gewichtje geplaatst dat een ongeveer evengrote verplaatsing geeft als een elektrische spanning van 1 kV over de strip. Er is gebruik gemaakt van gewichtjes van 4.79 gram.

Om de kruipsnelheid te bepalen is gedurende lange tijd (8 uur) de verlenging ten gevolge van het gewicht van de onderklem gevolgd. Het gewicht van de onderklem is 140 gram. De strip, de opstelling en de meetopstelling zijn voor de bepaling van de compliantie en de kruipsnelheid verder identiek aan de in §3.2 beschreven opstelling en meetmethode.

§3.8 DSC-metingen

Bij DSC is de fysische grootheid die gemeten wordt de enthalpieverandering. DSC is een techniek waarbij het verschil in de energietoevoer tussen een monstermateriaal en een referentie wordt gemeten als functie van de temperatuur. Dit gebeurt terwijl monster en referentie aan een zelfde gecontroleerd temperatuursprogramma zijn onderworpen, zie ook Perkin & Elmer [35] of Rabec [36]. De DSC-metingen zijn verricht op de DSC-7 van Perkin en Elmer. Het monstergewicht bedraagt tussen 4 en 17 mg. Er is gemeten met een opwarmingsnelheid van 10 en 20 °C/min. De meting bestaat uit twee delen, eerst een warmtebehandeling om een reproduceerbare uitgangstoestand te krijgen en vervolgens een meting van -20 tot 150 °C. Het temperatuurtraject is als volgt: 10 minuten isotherm op hoge temperatuur en vervolgens gecontroleerd afkoelen tot -20 °C. Na 10 minuten isotherm begint een meting. De meting gebeurt met dezelfde opwarmingsnelheid als de afkoelingsnelheid van de warmtebehandeling.

§3.9 Optische microscopie

Ter bepaling van de microstructuur is het materiaal in de Jenapol microscoop onderzocht. Gekeken is met gepolariseerd licht naar structuren in het materiaal en met opvallend licht naar de elektrodelaaag. De vergroting bedraagt 32, 100 en 200x. Het monster is tussen <0.1 en 1 mm dik. Om de structuur bij hogere temperatuur en om structuurveranderingen te onderzoeken is gebruik gemaakt van een hotstage. De temperatuur van het monster is met de hotstage aan elk temperatuurstraject tussen kamertemperatuur en 300 °C te onderwerpen.

§3.10 Zuiveringstechnieken

Om het rubber te reinigen van laagmoleculaire ketendelen, initiator- of katalisatorresten en ionogene verontreinigingen is het in een sterk polair oplosmiddel gewassen. De gevolgde werkwijze is als volgt:

- 1 Rubberstrips van 1x20x120 mm worden met methanol schoongeveegd, gedroogd en gewogen.
- 2 Deze strips worden in een afgedekte glazen bak met DMF (DiMethylFormaldehyde) gelegd.
- 3 Na 24 uur wordt de DMF ververs.
- 4 Na nogmaals 24 uur wordt de DMF verdreven door spoelen met aceton.
- 5 De aceton wordt verdampt in een vacuümstoof gedurende drie weken bij 50 °C en 10^{-3} bar.

Na wege wordt het materiaal mechanisch, diëlektrisch en elektromechanisch getest.

Hoofdstuk 4 Resultaten en discussie

In eerder onderzoek binnen de vakgroep TMS zijn elektrostrictie-effecten in nitrilrubber en verschillende andere rubbers op kamertemperatuur onderzocht. Zie Binnendijk [27], Beekman [28 en 29] en Van der Ven [30]. Kort samengevat zijn de resultaten van deze onderzoeken:

- 1 Het elektrostrictie-effect neemt toe met de voorrek, zolang $\lambda < 1.5$. Bij grotere voorrek neemt het effect weer af.
- 2 Alleen nitrilrubber, roet gevuld neopreenrubber en siliconenrubber vertonen een groot effect. Andere rubbers vertonen een effect ter grootte van de Coulomb-aantrekking van een condensator gevuld met dat materiaal [30].
- 3 Bij kamertemperatuur neemt het effect in nitrilrubber en neopreenrubber toe bij herhaalde metingen.

De conclusies van deze onderzoeken zijn dat het elektrostrictie-effect in nitrilrubber erg groot is; het is mogelijk toepasbaar. Het elektrostrictie-effect wordt op korte tijdschaal in sommige materialen veroorzaakt door Coulomb-aantrekking, maar in andere materialen speelt een tweede effect een belangrijke rol. Mogelijkerwijs is dit een ruimteladingseffect. Hierdoor neemt de diëlektrische constante toe en daarmee de Coulomb-aantrekking een definitieve uitspraak is hier niet over gegeven.

In dit onderzoek is het elektrostrictie-effect van nitrilrubber bij hogere temperatuur onderzocht. Uit het gedrag van het effect bij hogere temperatuur wordt getracht de herkomst van het grote effect te kunnen vaststellen.

De resultaten van het onderzoek worden in drie blokken gepresenteerd. Als eerste worden de elektrische eigenschappen gepresenteerd en besproken, vervolgens de mechanische eigenschappen en tenslotte worden de gemeten elektromechanische eigenschappen vergeleken met de combinatie van de elektrische en de mechanische eigenschappen. Tevens zal de invloed van de in paragraaf 4.3 te bestreken structuur op de eigenschappen van het materiaal worden behandeld.

§4.1 Elektrische eigenschappen

§4.1.1 Diëlektrisch gedrag

Figuur 4.1 a en b tonen het resultaat van een meting van de diëlektrische constanten met de DETA. Het monster is vacuüm gedroogd op 50 °C. Duidelijk is de glastemperatuur bij 0 °C te herkennen. Dit is de relaxatietemperatuur van de sterke CN dipolen. Boven deze temperatuur kunnen de CN groepen met het veld interfereren. De diëlektrische constante neemt toe van 4 tot 24. Boven kamertemperatuur nemen, eerst bij lage frequenties de beide diëlektrische constanten sterk toe. Dit is zeker geen dipoolrelaxatie maar zeer waarschijnlijk een ruimteladingspolarisatie. Als de diëlektrische constanten te-

gen de frequentie worden uitgezet, verkrijgt men figuur 4.2. De helling van de $\log \epsilon - \log f$ plaatjes is een indicatie van het polarisatiemechanisme. Voor het nitrilrubber is bij lage frequentie:

$$\frac{\log \epsilon'}{\log f} = -1.7 \quad \text{en} \quad \frac{\log \epsilon''}{\log f} = -1 \text{ tot } -2.7$$

De waarde van ϵ' komt overeen met de theoretische waarden die Uemura [13] en [21] geeft voor de ruimteladingsrelaxatie van één ladingsdrager aan blokkerende elektroden. De helling -1 bij hogere frequenties in de figuur van ϵ'' komt overeen met pure geleiding, als de frequentie afneemt, neemt de helling toe tot -2.7. Blijkbaar zijn er steeds meer polarisatie mogelijkheden. Als wij de resultaten van de metingen met de Solartron (figuur 4.3 a, b en c) vergelijken met die van de DETA valt direct een groot verschil in de ruimteladingspolarisatie op. De Solartron meet bij 20 Hz tot ca. 100 °C ook een grote toename van de geleiding, niet van de polarisatie. Dit is ook te zien in de inzet van figuur 4.3.b. Hier is ϵ'' gesplitst in een bijdrage van de geleiding (deel evenredig met ω^{-1}) en van de diëlektrische relaxatie. De laatste is berekend met een soort Kramers-Kronig vergelijking uit ϵ' (formule 2.13). De bepaling van de diëlektrische constante in het rubbergebied is niet erg stabiel en figuur 4.3 a vertoont een hobbeltje vlak boven kamertemperatuur. Een sluitende verklaring voor dit verschijnsel is niet bekend. Het verschil wordt niet veroorzaakt door verschillen in meetspanning. Mogelijk is de compensatie van de galvanische stroom in de Solartron van belang. In de DETA wordt niet stroomloos gemeten, mogelijk ontstaat hierdoor een extra ladingsopslag. De resultaten van de metingen met de DETA moeten dan ook met enige voorzichtigheid geïnterpreteerd worden. Zeker bij lage frequenties kan de meetbrug van de DETA grove fasefouten maken, hierdoor kan een deel van het diëlektrisch verlies in de opslagmodulus terecht komen.

De Solartron meet bij lage frequenties tussen -80 en -50 °C een β overgang. Dit is de glastemperatuur van de butadiëenfase. Tevens is in de glasovergang een kleine schouder te zien aan de lage temperatuur kant. Hiervoor is geen interpretatie bekend.

Invloed bias

Door een gelijkspanningsveld (bias) over het monster wordt het transport van lading sterk beïnvloed maar een coöperatief effect van dipolen (ferro-elektrische relaxatie) niet. Deze creëert een intern veld dat veel sterker is dan het biasveld. In figuur 4.4 a en b is de invloed van een biasveld op de diëlektrische constante en $\tan \delta$ bij 30, 60, 90, en 120 °C zichtbaar. Zowel de opslag- als de verliesmodulus neemt sterk af in aanwezigheid van een bias. Deze afname is alleen aanwezig bij frequenties waar de diëlektrische constanten door ruimteladingspolarisatie groot zijn. De diëlektrische constante ten gevolge van dipoolinteracties blijft gelijk. Opmerkelijk is dat de afname zeer traag is, pas na 20 uur treedt een plateau op. De diëlektrische constanten nemen na uitschakelen van de biasstroom langzaam toe in waarde, het herstel is echter niet compleet. Een verklaring kan zijn dat een aantal ladingdragers verdwijnt, de elektrode is niet geheel *blokkerend*. De frequentie-afhankelijkheid van de polarisatie verandert niet door de bias. Zie figuur 4.5.

Het polarisatiemechanisme verandert waarschijnlijk ook niet, alleen de mobiliteit van de ladingdragers neemt af. De invloed van de bias is een sterke aanwijzing dat de polarisatie bij hoge temperatuur inderdaad een ruimteladingspolarisatie-effect is en geen coöperatief dipool-effect.

De invloed van een gelijkspanningsveld kan worden gebruikt om het aantal effectieve ladingdragers te verminderen. De effectiviteit van het veld wordt nog vergroot door een temperatuursverhoging.

Wassen materiaal

Er is ook getracht het materiaal te zuiveren van verontreinigingen, vrije ladingdragers en laagmoleculair materiaal. Het diëlektrische gedrag van het gewassen materiaal wijkt nauwelijks af van het uitgangsmateriaal (zie figuur 4.7). Door het wassen met DMF is de concentratie "actieve" ladingdragers dus niet veranderd. Wel is door het wassen een gewichtsafname van 10% opgetreden.

Invloed elektroden en vocht

Op het grensvlak tussen het diëlektricum en de geleidende elektrode kan polarisatie optreden. Deze zal afhankelijk zijn van het type grensvlak. Getracht is het grensvlak te wijzigen met verschillende elektrodematerialen. De volgende elektrodematerialen zijn onderzocht:

- 1 Gesputterde goudlaag.
- 2 Zilververf.
- 3 Grafietpoeder.
- 4 Smeersel siliconenolie / grafiet / geleidend roet .
- 5 Smeersel siliconenolie / norit.
- 6 Geleidend tape.

Deze elektroden zijn aangebracht op schoon en droog rubber. Het diëlektrische gedrag van het rubber met of zonder de eerste vier elektroden verschilt nauwelijks (zie figuur 4.6). De laatste twee elektroden geven een extra polarisatie op elke temperatuur. Waarschijnlijk treedt aan interne oppervlakken in de slecht geleidende elektrode polarisatie op.

Een andere oorzaak van ongewenste polarisaties kan vocht zijn. Water heeft een hoge diëlektrische constante ($\epsilon = 80$). In figuur 4.6 zijn tevens de diëlektrische constanten van een zeer grondig gedroogd en een niet gedroogd monster weergegeven. Het gedroogde monster vertoont nog steeds de grote ruimteladingspolarisatie.

Duidelijk is dat de ruimteladingspolarisatie niet beïnvloed wordt door het **type elektrode**.

§4.1.2 Elektrisch gedrag in gelijkspanning

In het begin van het tweede hoofdstuk is gesteld dat het elektrisch gedrag van polymeren een combinatie is van polarisatie en geleiding. Beide effecten zijn tijdsafhankelijk en daardoor moeilijk te splitsen. In figuur 4.8 a is de stroom door een maagdelijk stuk rubber ten gevolge van een veld van 1.8 MV/m bij 25 °C gevolgd in de tijd. De stroom neemt af in de tijd. De afname is te beschrijven met een exponentiële functie:

$$I(t) = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau)$$

De relaxatietijd τ is zeer groot, 3,5 uur. Als er veronderstelt wordt dat er alleen polarisatie optreedt zou het materiaal een diëlektrische constante van $6,5 \times 10^5$ hebben. Waarschijnlijker is een combinatie van geleiding en polarisatie van vrije ladingen en elektronen. De ladingdragers die alleen geleiden, worden aan de elektroden doorgelaten en verdwijnen door recombinatie of geven hun lading af. De dipolen relaxeren binnen 10^{-6} seconde, zo snel kan de stroom niet gemeten worden.

In figuur 4.8 b is de op- en ontlaadstroom bij verschillende temperaturen tegen de tijd uitgezet. Bij hogere temperatuur neemt de geleidingsstroom toe, de relaxatietijd van de afname neemt af. Bij uitschakelen van de spanning daalt de stroomsterkte binnen 30 seconden tot éénhonderdste van de beginwaarde, om vervolgens na een aantal minuten weer toe te nemen met 20~50%. Na deze toename neemt de stroomsterkte langzaam af. In de ontlaadstroom lijken twee relaxatietijden een rol te spelen; één snelle relaxatie binnen een aantal seconden en één na een aantal minuten. Een verklaring voor dit verschijnsel wordt in de literatuur wel gegeven door aan te nemen dat er twee ladingdragers zijn die elkaar hinderen [12, 37, 38]. De ionen moeten springen van de ene naar de andere potentiaalkuil en er kunnen niet twee verschillende ionen in de zelfde kuil zitten. Simpel gezegd, twee stoeten auto's op een bergweggetje die elkaar niet kunnen passeren. Pas als de brutaalste (of dalende) auto's allemaal het nauwe stuk gepasseerd zijn, kan de andere stoet gaan rijden.

Bij uitschakelen van het veld komt veel minder lading vrij dan er in gestopt is. Dit komt slechts deels door de geleiding. Blijkbaar leidt de polarisatie (aktie) niet direct tot volledige dépolarisatie (reactie), maar wordt er lading opgeslagen. Deze lading stroomt zeer langzaam weg.

De reactie van het materiaal kan versneld worden door het op te warmen. We be-drijven dan TSD.

Bij het verhogen van de temperatuur wordt een ruimteladingspiek in de stroom verwacht. De temperatuur waar de ruimtelading vrijkomt is afhankelijk van de op-warmsnelheid. Bij een opwarmsnelheid van 1 °C/min. verwachten we deze piek bij ca. 30 °C, omdat 1 °C/min. ongeveer overeenkomt met een frequentie van 1/1000 Hz bij een diëlektrische meting. De ontlaadstroom neemt echter bij toenemende temperatuur alleen maar toe hierdoor is in de TSD-meting de ruimteladingspiek niet te herkennen. Van Turnhout [33] geeft als verklaring van de toename het ontstaan van een galvanische

stroom. Door verschillen in het oppervlak of de samenstelling van de twee elektroden gaat het materiaal als een batterij werken. De galvanische stroom kan verminderd worden door opwarmen van het (kortgesloten) monster voordat gepoold wordt.

§4.1.3 Discussie elektrisch gedrag

Nitrilrubber heeft boven het glaspunt een hoge diëlektrische constante ($\epsilon' = 24$). De constante neemt door ruimteladingspolarisatie toe tot extreem hoge waarden ($\epsilon' = 10^6$). Deze polarisatie is onafhankelijk van het elektrodemateriaal.

De geleiding in het rubber wordt veroorzaakt door het transport van vrije ladingdragers. De geleiding is sterk afhankelijk van de temperatuur en de spanning over het materiaal en van de historie van het proefstuk. De stroom-spanningskarakteristiek is niet lineair (niet Ohms). Een hogere spanning of temperatuur creëert extra ladingen en meer transport mogelijkheden. De geleiding neemt, ongeveer exponentieel, toe met de temperatuur. Vooral bij kamertemperatuur, vlak boven de glastemperatuur verloopt de herverdeling van lading zeer traag. Pas na vele uren is de stroom door het proefstuk constant. De gecreëerde ladingsverschuiving blijft grotendeels bestaan nadat het veld is uitgeschakeld. Het aantal effectieve ladingdragers wordt verminderd door een gelijkspanningsveld. Temperatuursverhoging maakt een deel van de gepolariseerde lading vrij. Door een veld op hogere temperatuur kan het aantal vrije ladingdragers worden verminderd. Dit noemen we schoonvegen van het monster door polen.

§4.2 Mechanische eigenschappen

De mechanische eigenschappen zijn onderzocht om een voorspelling te kunnen doen van de verlenging in de 1 richting ten gevolge van de elektrische kracht in de 3 richting (op de elektroden).

§4.2.1 Resultaten dynamische metingen

De schuifmodulus van het nitrilrubber in de rubberfase is bepaald met de DMTA. Als monster zijn twee cirkelvormige proefstukjes gebruikt. In de figuren 4.9 a en b zijn de opslagmodulus en de verlieshoek als functie van de temperatuur weergegeven. Tijdens het experiment is de opwarmsnelheid $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De glastemperatuur ligt vlak boven $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Onder de T_g is het materiaal te stijf voor deze opstelling. De werkelijke schuifmodulus is hoger dan de gemeten waarde van 13 MPa . Boven T_g is de schuifmodulus sterk temperatuur- en frequentie-afhankelijk en neemt af met de temperatuur. In de $\tan \delta$ plot is een zeer brede relaxatie zichtbaar. Deze relaxatie wordt toegeëigend aan een overgang tussen een deels coöperatieve fase (leerachtig) en de pure rubberfase. Deze overgang wordt de "leerovergang" genoemd. Pas boven deze relaxatie gedraagt het materiaal zich als een echte rubber, de modulus neemt toe met de temperatuur.

Boven de glastemperatuur is de modulus een functie van temperatuur, frequentie en van de spanningstoestand ($G = G(T, f, \sigma)$). De relatie tussen T en f wordt gegeven door de WLF-vergelijking. In het algemeen en ook in nitrilrubber zijn de invloeden van

tijd, temperatuur en spanning niet te scheiden. Omdat tijdens het experiment de spanning verandert door thermische uitzetting is toepassen van een WLF-vergelijking erg speculatief. Bovendien is de WLF alleen toepasbaar boven T_g en dit materiaal bezit twee overgangen. In figuur 4.10 is de schuifmodulus uitgezet tegen de frequentie bij verschillende temperaturen en tegen een 'vershoven' frequentie. De frequentie-as is zo verschoven dat de $\tan \delta$ vloeiend verloopt. Duidelijk is de leerovergang zichtbaar. Een gedegen onderbouwing voor deze verschuiving is niet aanwezig! Maar de G-modulus is niet tot een vloeiende curve te fitten.

Uitgaande van het simpele verband $E_y = 2(1 + \nu) \cdot G$ (formule 3.2) verwachten we voor een ideaal rubber $E_y = 3G$. In figuur 4.11 zijn de elasticiteitsmodulus en de schuifmodulus in één figuur uitgezet. Beide zijn met de DMTA gemeten. De elastische modulus in de bendingmode, de schuifmodulus in de shearmode. De elasticiteitsmodulus is $\log 2.8$ verschoven. Ten gevolge van thermische uitzetting neemt tijdens de meting van de elastische modulus de damping zeer sterk toe en hierdoor de gemeten modulus af bij oplopende temperatuur. Duidelijk is dat de elastische modulus niet direct uit de dynamische schuifmodulus berekend kan worden. Het verschil in spanningstoestand is hier de oorzaak van.

In figuur 4.12 is de schuifmodulus en de bijbehorende verlieshoek van het gewassen nitrilrubber weergegeven als functie van de temperatuur bij 3, 10 en 30 Hz. Boven de glastemperatuur is de temperatuur-afhankelijkheid van de modulus kleiner. De glasovergang is niet verschoven en de leerovergang is naar hogere temperatuur verschoven. Door het verwijderen van laagmoleculair materiaal is het rubber iets idealer geworden bij hoge temperatuur en is de leerfase breder.

§4.2.2 Resultaten statische metingen

In het tijddomein zijn de modulus, eigenlijk de compliantie, en de kruipsnelheid bepaald. Op korte tijdschaal is de extra verlenging als gevolg van een kleine extra kracht bepaald en op lange tijdschaal is de kruipsnelheid onder invloed van de onderklem bepaald.

Om de invloed van de geometrie en de spanningstoestand op de modulus te onderkennen, is de mechanische modulus bepaald op de in §3.7 beschreven methode. Een bijkomend voordeel is dat nu de C_{11} compliantie bepaald wordt in het tijddomein.

De deformatie in de tijd van de rubberstrip ten gevolge van een klein gewichtje is in figuur 4.13 weergegeven. Duidelijk is het visco-elastische gedrag zichtbaar. Bij toenemende temperatuur wordt het materiaal steeds slapper. Pas bij 80 °C toont het materiaal rubberelastisch gedrag, de stijfheid neemt toe met de temperatuur.

Bij deformatie op een langere tijdschaal spreken we van kruip. In figuur 4.13 is de kruipsnelheid (relatieve lengtetoeename / uur) uitgezet tegen de temperatuur. Tot ca. 90 °C neemt de kruipsnelheid langzaam toe. Boven 90 °C neemt de kruipsnelheid veel harder toe. Door de zeer hoge kruipsnelheid boven 100 °C (0.1 mm/mm uur) zijn bo-

ven deze temperatuur slechts moeilijk elektrostrictie-experimenten uit te voeren. De kruip tijdens een experiment van 20 minuten is even groot als de elektrostrictie-verlenging.

§4.2.3 Resultaten bepaling van de poissonconstante

In figuur 4.14 is de rek in de breedte en de dikte van een strip rubber uitgezet tegen de rek in de lengte. De helling in deze figuur is de poissonconstante. Duidelijk is dat het materiaal isotroop is, ν_{12} en ν_{13} zijn gelijk. Tot een rek van 50% zijn de poissonconstanten $\nu_{12} = \nu_{13} = 0.38$. Bij grotere rekgraad neemt de poissonconstante af. De poissonconstante van nitrilrubber wijkt bij kamertemperatuur dus sterk af van de ideale waarde $\nu = 0.5$. De afname van de poissonconstante wijst op een rekgeïnduceerde kristallisatie. Dat het nitrilrubber kan kristalliseren is met het volgende experiment aangetoond. Een strip nitrilrubber is ca. 100% gerekt door het verzwaren met een gewicht van 500 gram. Na enige weken kleurde de strip van donkergeel naar melkwit. De rekgraad nam in de tijd toe van $\lambda = 2$ tot $\lambda = 3$. Na opwarmen in de hotstagemicroscoop tot 80 °C, is de originele kleur teruggekeerd.

§4.2.4 Discussie mechanisch gedrag

Het mechanische gedrag van nitrilrubber 50% is complex en wijkt af van het ideale rubbergedrag. Het materiaal bezit naast de glasovergang een tweede (secundaire) glasovergang in de rubberfase, Deze is eerder de leerovergang genoemd. De T_g ligt bij ~ 0 °C, de leerovergang bij ~ 50 °C. De tweede overgang kan gezien worden als de glasrubberovergang van de acrylonitril ketendelen.

Door de tweede overgang is het materiaal bij kamertemperatuur deels kristallijn. Het mechanische gedrag is sterk temperatuurs- en tijdsafhankelijk. De afhankelijkheid kan slechts ten dele met een WLF-vergelijking beschreven worden. Door het rubberkarakter van het materiaal is de stijfheid rekgraadafhankelijk. Van der Ven [30] heeft bij kamertemperatuur een Mooney-Rivlin plot van het elastische gedrag gemaakt. Hij vindt een grote afwijking van het ideale rubberelastische gedrag en een grote waarde voor de constante C_2 . In de Mooney-Rivlin-plot wordt formule 2.21 uitgezet zodat de helling van de plot C_2 en is het snijpunt met de y-as C_1 . Hiertoe wordt $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ uitgezet tegen λ^{-1} .

De poissonconstante wijkt ook af van de voor rubbers verwachte waarde. Tot een rek van 50% is de poissonconstante isotroop en $\nu_{12} = \nu_{13} = 0.4$. Bepaling van de poissonconstante uit een vergelijking van de dynamische elastische modulus en de dynamische schuifmodulus is door de rekgraadafhankelijkheid van de moduli niet mogelijk.

§4.3 Microstructuur van het materiaal

§4.3.1 Resultaat waarnemingen en metingen

De structuur van het rubber is met optische microscopie, gecombineerd met DSC-metingen, onderzocht.

Het nitrilrubber is speciaal voor het elektrostrictie-onderzoek met veel zorg vervaardigd door Polysar. Vorige onderzoekers zijn dan ook uitgegaan van een ideale, homogene structuur van dit materiaal. Bijlage II toont de foto's van gepolariseerd doorvallend licht microscopie. De foto's tonen deeltjes met een Andreaskruis. Dit zijn sferulieten. Het materiaal bevat een kristallijne fase. Door opwarmen van het materiaal tot 300 °C met de hotstage microscoop verdwijnen de sferulieten niet. Boven 200 °C degradeert het materiaal echter snel. Gezien de grote thermische stabiliteit van de sferulieten zijn dit waarschijnlijk acrylonitrilkristalletjes. Acrylonitril heeft een smeltpunt van ~320 °C, het degradeert al bij lagere temperatuur [25]. Materiaal met een smeltpunt van 320 °C zou volgens de stelregel $T_g = 1/2 \text{ à } 2/3 T_m$ een glastemperatuur van 20~120 °C hebben. Deze overgang komt overeen met de leerovergang in de elastische moduli. Dit is waarschijnlijk een glasovergang van amorf acrylonitril. Het materiaal kan in de vorm van microclusters in de rubberfase aanwezig zijn of als interkristallijn materiaal in de sferulieten.

Met DSC kunnen energieveranderingen in het materiaal gemeten worden, bijvoorbeeld glasovergangen en smeltpunten. Figuur 4.15 toont een DSC-plot. De opwarm snelheid bedraagt 20 °C/min. In deze plot is de T_g rond 0 °C zichtbaar. De T_g presenteert zich als een stap in de Heatflow. De kleine piek vlak boven T_g wordt groter na 10 minuten annealen (gloeien) tussen -8 en -2 °C. Dit duidt op een kristallisatie en geen "inhaaleffect" van de overgang in het trage polymeer. Bij lagere opwarm snelheid ontstaan piekjes in de DSC-curve. Zie figuur 4.15 b. In het materiaal met 25% nitril zijn de pieken groter (figuur 4.15 c). Dit kan wijzen op smeltpieken of eerste orde-overgangen, zoals ook wel in butadiëenrubber gevonden wordt. De pieken zijn reproduceerbaar te meten in verschillende monsters. De negatieve helling van de curve is veroorzaakt door een beperking in de meetmethode.

§4.3.2 Discussie en combinatie structuur en eigenschappen

Figuur 4.16 a is het activeringsenergieplot van de beide overgangen. Weergegeven is de log van de frequentie van maximaal verlies tegen de inverse temperatuur. Zowel de DMTA, de DETA als de Solartron-metingen zijn in de figuur verwerkt. Duidelijk is dat de glasovergang een zeer hoge activeringsenergie heeft. De activeringsenergie van de met de DMTA gemeten glasovergang is 2.5 eV (250 kJ/mol), die met de Solartron bepaalde van 4 eV (400 kJ/mol). De mechanische en de elektrische relaxaties vallen niet samen. De beperking van het meetbereik van de DMTA in de shearmode van niet van invloed, de maxima in $\tan \delta$ worden met de bendingmode op dezelfde temperatuur gevonden. De temperatuursafhankelijkheid van de glasovergang kan beter beschreven worden met een WLF-vergelijking (vergelijking 2.16 a). Het verband tussen $\log f$ en $1/T$ is volgens WLF niet recht.

De leerovergang en de ruimteladingsrelaxatie vallen samen. Deze relaxaties zijn duidelijk gekoppeld. Ze kenmerken zich door een kleine activeringsenergie van circa 1 eV

(100 kJ/mol). Deze waarde komt overeen met literatuurwaarden voor ruimteladingspolarisaties. Van Turnhout [1, 32] en Te Nijenhuis [39]. Verder is de frequentie van het maximum in de bobbel in ϵ' in de Solartron metingen uitgezet. De activeringsenergie van deze overgang is circa 1.5 eV (150 kJ/mol).

In figuur 4.16 b is de activeringsenergie, zoals die door de Solartron is bepaald, uitgezet tegen de temperatuur. De glasovergang heeft de grootste activeringsenergie, 4 eV (400 kJ/mol). De activeringsenergie is zeer groot en heeft een zekere spreiding in het temperatuursdomein. Dit is karakteristiek voor glasovergangen. Verder bevindt zich vlak onder de glasovergang bij 0 °C ook een kleine overgang (α'). Het maximum in de activeringsenergie van de ruimteladingspolarisatie bevindt zich boven 40 °C. Verstoringen in de metingen maken interpretatie moeilijk. De activeringsenergie is minder dan 1 eV.

Het materiaal heeft een β overgang bij -80 °C, de glastemperatuur van butadiëen.

Bij de glasovergang neemt de beweeglijkheid van de hoofdketen en de nitrilzijgroep van het rubber toe. Hierdoor neemt de diëlektrische constante toe en de elastische modulus af.

Bij de secundaire glasovergang (ρ) neemt de diëlektrische constante enorm toe en neemt de modulus iets af. Deze twee processen zijn in eerste instantie niet gekoppeld. Een mogelijke verklaring is dat de ruimtelading ingevroren is in de secundaire fase. Deze secundaire glasovergang kan afkomstig zijn van materiaal in de glasfase dat zich in de sferulieten tussen de kristallijne lamellen bevindt of van kleine clusters acrylonitril in het rubber.

Met de DSC-metingen is de glasovergang rond 0 °C goed aantoonbaar. De secundaire glasovergang wordt bij hoge scansnelheden niet gevonden. Wel wordt bij lage scansnelheden (10 °C/min) een aantal kleine piekjes gevonden bij 2, 60, 120 °C. Deze zijn groter in het nitrilrubber met 25% nitril. Mogelijk zijn dit eerste orde-overgangen van het butadiëen (1,4 trans modificatie I naar modificatie II bij 75 °C [25]), of smeltpieken van de verschillende conformaties.

§4.4 Elektromechanische eigenschappen

§4.4.1 Elektroden

De elektroden vormen een wezenlijk onderdeel van de elektrostrictieproblematiek. Ten eerste mogen ze het mechanische gedrag van het rubber niet beïnvloeden, en ten tweede moeten de elektroden zorgdragen voor een homogeen elektrisch veld over het rubber. Dit veld moet zowel over het oppervlak van de elektrode, als over de dikte van de strip homogeen zijn. Deze eisen zijn vertaald in de in hoofdstuk 3 gestelde eigenschappen van de elektrode;

- 1 Bestand tegen grote deformaties.
- 2 Een minimale bijdrage leveren aan de stijfheid van het rubber.
- 3 Een lage elektrische weerstand.
- 4 Een goed omschreven elektrisch gedrag ten aanzien van ruimteladingen.

In tabel 4.1 zijn de eigenschappen van een zevental elektrodematerialen verzameld. Het diëlektrisch gedrag is in §4.1 reeds besproken, de norit-elektrode geleidt zo slecht dat extra ladingsopslag in de elektrode plaatsvindt.

Tabel 4.1 De eigenschappen van de onderzochte elektroden op nitrilrubber.
Oppervlakteweerstand = R opp., 3-de kolom; Oppervlakteweerstand als de elektrode 6% gerekt is, 4-de kolom; Verschil in diëlektrisch gedrag, gemeten met en zonder elektrode in de DETA, 5-de kolom; Stijfheid van een rubberstrip met elektrode gedeeld door strip zonder elektrode.

elektrode	Ropp. (kΩ/ m)	Ropp. $\lambda = 1$.06	diëlektrisch gedrag ver- schillend	Modulus ver-hou- ding met/ zonder elektrode
goud- gespuut erd	0.25	∞	nee	1
zil- ververf	0.14	0.6	nee	2
olie/ norit	13x10 ³	17x10 ³	ja, ϵ' en ϵ'' groter	1
olie/gra- fiet	50	50 ~ ∞	ja, ϵ' en ϵ'' groter	1
olie / roet / grafiet	15	17	nee	1
vac- uumvet/ de roet	∞	- niet getest	- niet getest	- niet getest
tape	3	4	ja	3

De zilververf-elektrode en de tape-elektrode vallen af vanwege de grote stijfheid van de elektrode. Aanbrengen van de elektrode op een gerekt monster zou de stijfheid verminderen maar de elektrode is dan niet reproduceerbaar. Een elektrode van grafiet- of zil-verpoeder bleek niet praktisch, het poeder waait weg door de luchtcirculatie en de geleiding is niet constant. Als elektrodemateriaal is het smeersel van geleidend roet, grafiet en 30 Pa.s siliconenolie gekozen. Met dit smeersel is eenvoudig een reproduceerbare elektrode te maken met een zeer lage stijfheid. De keuze voor het smeersel en niet voor de goudelektrode is verder gemaakt op grond van de volgende overwegingen:

- 1 Nitrilrubber 50% heeft een uitstekende weerstand tegen olie. De olie zal niet in het rubber dringen.
- 2 Het diëlektrische gedrag is identiek aan het gedrag van het rubber met de goudelektrode.

- 3 De standaard goudelektrode voldoet slecht omdat het goud opbreekt in domeintjes en slecht hecht aan het rubber.
- 4 In het sputterapparaat kan een elektrode van maximaal 8 cm lengte gemaakt worden.

Om een vergelijking te kunnen maken van het elektrostrictiegedrag van de roet- en de goudelektrode is het goud gebruikt als tussenlaag tussen het rubber en een roetelektrode. Bij kamertemperatuur is het elektrostrictiegedrag identiek.

§4.4.2 Resultaten elektrostrictiemetingen

De resultaten van de elektrostrictiemetingen worden als volgt gepresenteerd. Respectievelijk worden de invloed van de temperatuur en veldsterkte, tijd, voorbehandeling en het zuiveren van het materiaal besproken.

Invloed temperatuur en veldsterkte

Op kamertemperatuur vinden Binnendijk [27], Beekman [28 en 29] en Van der Ven [30] een elektrostrictie-effect dat ongeveer evenredig is met de veldsterkte en toeneemt bij herhaalde metingen. De verlenging van de strip bij 2 MV/m bedraagt na 4 minuten circa 0.1 mm ($S = 10^{-3}$). Dit komt overeen met een relatieve elektrostrictieconstante γ_r van 60.

In figuur 4.17 is het effect van herhaalde metingen bij 25 °C en bij hogere temperatuur (60 en 100 °C) getoond. De geleiding van de rubber strip is verminderd door voor de meting een klein veld van 100 V over de strips te zetten. In tegenstelling tot metingen bij kamertemperatuur neemt het effect niet toe bij herhaling van de meting. Wel wordt de strip langer met elke meting. Deels is dit het gevolg van kruip, deels van het niet-lineair visco-elastische gedrag. De relaxatietijd voor het wegrelaxeren van de rek is langer dan de relaxatietijd van de aangebrachte deformatie (kortweg, korter worden duurt langer dan langer worden).

In figuur 4.18 is relatieve elektrostrictieverlenging S na 5, 10 en 20 minuten uitgezet tegen de spanning bij 60, 80 en 100 °C. Het effect is in alle gevallen evenredig met het kwadraat van de spanning over de strip. Het nulpunt in figuur 4.18 is willekeurig gekozen. Het materiaal is al eens eerder in een even sterk veld geweest. Hierdoor is een permanente polarisatie P_s aanwezig. In tabel 4.2 zijn de correlatiecoëfficiënten en de berekende permanente polarisatie bijeengezet.

Tabel 4.2 De parabolische interpolatieparameters voor de correlatie tussen elektrostrictie-effect en veldsterkte van de meetpunten na 5 minuten in figuur 4.18.

Temperatuur (°C)	a ax^2+bx+c	b	c	Vpermanent (kV)
60	1.46	0.36	-0.007	-0.12
80	1.61	0.58	-0.022	-0.18
100	1.40	0.81	-0.026	-0.29

De permanente polarisatie is in de richting van het veld, maar door de keuze van het assenstelsel is deze negatief (zie figuur 4.18 b).

Bij hogere temperatuur nemen de dikte en de modulus van de strip af. Als hiervoor gecorrigeerd wordt, is de relatieve elektrostrictieconstante na 20 minuten bij 60 °C ongeveer 450 en bij 100 °C 270. Bij 60 °C resulteert een spanning van 2 kV in een relatieve verlenging van 3% binnen 1 minuut! Dit is een zeer grote, technisch interessante deformatie. De stroomdichtheid door het rubber is groot, 50 mA/m² (I = 0.1 mA). De stroom kan het proefstuk opwarmen, maar door de rubberelasticiteit zal een verhoging in de temperatuur resulteren in een verkorting als het materiaal gerekt is (modulus ~ T).

Omdraaien van de veldrichting geeft een zeer merkwaardig elektrostrictie-effect; na een momentane verlenging neemt de lengte af, en tegelijkertijd neemt de stroomsterkte toe. Om dit effect systematisch te onderzoeken is een experiment uitgevoerd waarbij het materiaal aan een soort wisselspanning is onderworpen. De veldsterkte is stapsgewijs gevarieerd tussen -2 kV en 2 kV. De respons van het materiaal op deze serie metingen staat in figuur 4.19. Duidelijk is dat er een hystereselus optreedt. Door het kwadratische verband tussen S en E ontstaat de vlindervormige (butterfly) respons.

Invloed tijd

De historie van het materiaal is bij kamertemperatuur van zeer grote invloed. Ook bij hogere temperatuur blijft het materiaal een elektrisch en mechanisch geheugen bezitten.

Figuur 4.20 toont het verschil in de verlenging na een drietal voorbehandelingen. De voorbehandelingen zijn:

- 1 Een meting na 20 uur rust.
- 2 Een meting 20 minuten na de vorige meting.
- 3 Een meting 20 minuten na de vorige meting met een andere polariteit.

De opbouw van het grote elektrostrictie-effect en dus van de (ruimteladings)-polarisatie kost tijd. Dit blijkt ook uit de figuur 4.21. Hierin is de elektrostrictie-verlenging bij 30 °C, op elk tijdstip gedeeld door de verlenging op hetzelfde tijdstip ten gevolge van

een verzwaring van het gewicht met 4.79 gram. Na 300 seconden neemt de verhouding tussen elektrostrictieverlenging en mechanische verlenging toe. Het elektrostrictie-effect na een half uur is 10 x zo groot als na 5 minuten. In deze tijd is de stroomdichtheid door het proefstuk bijna een factor 100 gedaald.

Invloed voorbehandeling

Aangezien de historie zo'n grote en moeilijk controleerbare invloed op de elektrostrictie-eigenschappen heeft, is getracht de historie te vernietigen. Eerst met een *temperatuursverhoging*. Een strip waarover op 30 °C 1/2 uur lang 1 kV over heeft gestaan is vervolgens opgewarmd tot 90 °C, en de stroom gedetecteerd. Bij opwarming komt een lading vrij. Maar op 90 °C gaat de strip als batterij werken, de stroom blijft constant en de ladingsverdeling blijft dus deels aanwezig. Verder moet na afkoeling de strip gedurende 20 uur relaxeren om de kruip tot een acceptabel niveau te laten afnemen. Later is een andere weg gevolgd. Aangezien de spanning over het materiaal resulteert in een deels blijvende verschuiving van lading, is getracht deze lading grotendeels te verschuiven, *schoonvegen*, en zo een reproduceerbare uitgangstoestand te verkrijgen. Deze ladingsverschuiving is gecreëerd door "polen".

Het elektrostrictiegedrag van materiaal dat gepoold is, is in de figuren 4.22 a en b weergegeven. De pooltemperatuur is 100 °C, de spanning over de strip 1 kV. De elektrostrictieverlenging neemt momentaan (snelle stap) toe tot $S \cong 1 \times 10^{-4}$ en neemt na een aantal minuten, afhankelijk van de temperatuur verder toe. In 4.23 is de berekende relatieve elektrostrictieconstante van deze metingen uitgezet tegen de temperatuur. Het effect is tot één minuut onafhankelijk van de temperatuur. $\gamma_r = 10$. Bij langere tijden neemt het effect sterk toe, waarbij er een maximum optreedt bij ~70 °C. Bij de pooltemperatuur verdwijnt het grote effect. Bij een herhaalde meting op lagere temperatuur blijft het grote effect afwezig.

Een mogelijke verklaring voor het verdwijnen van het grote effect kan zijn dat na een aantal metingen op hoge temperatuur het aantal polarisatiemogelijkheden afneemt. Dit kan door het afnemen van interne polarisatieplaatsen of door het verdwijnen van ladingdragers bij hoge temperatuur door een niet-blokkerende elektrode.

De gevolgen van polen zijn:

- 1 Splitsing van het elektrostrictiegedrag in een snelle en een langzame stap.
- 2 Kleinere stroomdichtheid. Hierdoor blijft de meting isotherm en neemt de kans op doorslag af
- 3 Reproduceerbare uitgangstoestand.
- 4 Verder neemt het elektrostrictie-effect af in grootte.

Invloed zuiveren

Behalve dat het rubber blijkbaar elektrisch schoongeveegd kan worden is het ook gezuiverd van laagmoleculaire ketendelen en andere oplosbare bestanddelen.

Van het gewassen materiaal zijn twee strips voor elektrostrictiemetingen beschikbaar. Hiervan is er één gepoold op 90 °C. De metingen zijn vervolgens verricht met oplopende temperatuur tussen 25 en 120 °C. De tijd tussen de metingen is minimaal 15 uur. De andere strip is beproefd met hetzelfde temperatuurprogramma zonder polen, maar na 15 uur biasspanning van 100 V op iedere temperatuur.

De relatieve elektrostrictieconstanten van beide meetmethoden zijn in figuur 4.24 a en b weergegeven. Duidelijk is dat wederom een maximum in de elektrostrictieconstante gevonden wordt bij ~70 °C. De afname van het effect is definitief, ook bij afkoelen naar lagere temperatuur is het grote elektrostrictie-effect verdwenen. Verder is door de biasspanning het effect veel sneller. De stap in de respons is verdwenen.

§4.4.3 Discussie en moleculaire verklaring van het elektromechanische gedrag

Het elektrostrictie-effect zoals dat waargenomen is in het rubbergebied van nitrilrubber wordt veroorzaakt door Coulomb-aantrekking. De ladingsophoping in het rubber is afkomstig van twee verschillende polarisatieprocessen. De eerste is intrinsiek voor het rubber en wordt veroorzaakt door moleculaire en dipoolpolarisatie. De tweede is niet intrinsiek en wordt veroorzaakt door de ruimteladingspolarisatie van vrijeladingdragers. In deze paragraaf wordt het elektrische en het elektromechanische gedrag verklaard. Deze verklaring is grotendeels kwantitatief en berust op een combinatie van waarnemingen en literatuurstudie.

Het snelle, maar kleine effect dat in alle rubbers wordt gevonden, kan worden toegeschreven aan de dipool- plus de moleculairepolarisatie. Van der Ven [30] vindt dat voor een vijftal materialen voor korte tijden dat het elektrostrictiekental κ voor korte tijden ongeveer $0.5 \cdot \epsilon_0$ is. Dit kental heeft hij als volgt gedefinieerd:

$$\kappa_1(t) = \frac{S(t) \cdot E_y}{E^2 \epsilon'} = \frac{\gamma_r}{\epsilon' \cdot \epsilon_0} \quad 4.1$$

In gepoold nitrilrubber wordt gevonden dat $\gamma_r \approx 10$, dus ook dat $\kappa = \gamma_r / \epsilon' \approx 0.5 \cdot \epsilon_0$. Deze waarde is twee keer zo groot als de, met formule 2.29, verwachte waarde voor een isotroop rubber. Volgens formule 2.29 is $\gamma_{13}(t) = \frac{1}{2} \nu \epsilon(t)$. Dit verschil kan veroorzaakt worden door de complexe spanningstoestand van het rubber. Alleen in een ééndimensionaal gerekt rubber is formule 2.29 toepasbaar. Door de voorrek zou ν_{31} groter dan een half kunnen worden. In eerder onderzoek is gevonden dat het elektrostrictie-effect toeneemt met de voorrek. Deze waarneming kan tendele verklaart worden met de rekgraad afhankelijkheid van de poissonconstante.

Het trage elektrostrictie-effect en het elektrische gedrag kunnen worden beschreven met de polarisatie van twee soorten ladingdragers aan interne en/of elektrode-oppervlakken. We nemen aan dat de positieve + ladingen een grote beweeglijkheid hebben

(bijvoorbeeld H^+) en de negatieve - ladingen een kleine beweeglijkheid (bijvoorbeeld CN^-). Het elektrische en elektrostrictiegedrag door transport van deze twee ladingdragers in verschillende uitgangstoestanden zal worden beschreven.

In een maagdelijk proefstuk zullen de ionen homogeen over het monster verdeeld zijn (toestand 1). Als er een veld over het materiaal wordt aangelegd, zullen beide ladingen bewegen in het veld en zullen nieuwe ladingdragers worden gecreëerd, het materiaal geleidt stroom. Als een lading op een grensvlak stuit ontstaat een ladingsophoping. Dit wordt gemeten als een toename van de polarisatie. De polarisatie wordt in de tijd langzaam opgebouwd (toestand 2). Als het veld wordt verwijderd, verdwijnt ook een deel van de polarisatie door recombinitie van ladingen. De vorm van de waargenomen ontladstroom is in de literatuur verklaard met een model wat uifgaat van twee, elkaar beïnvloedende ladingdragers [37,38].

Zonder veld is de beweeglijkheid van de negatieve ladingdragers erg klein. De polarisatie zal dan als eerste worden opgeheven door een redistributie van de positieve ladingen. Als het veld opnieuw wordt aangelegd is de polarisatie snel opgebouwd omdat alleen de positieve ladingen hoeven te diffunderen om de vorige toestand (2) te bereiken.

Het elektrostrictie-effect neemt dus iedere meting toe. Na uitschakelen van het veld zal er een concentratieverloop over het proefstuk aanwezig zijn. Dit veroorzaakt een permanente polarisatie. Hierdoor is de respons niet meer symmetrisch, vertoont de elektrostrictie hysteresis en is het proefstuk een galvanische cel.

Bij een veld op hogere temperatuur worden beide ladingsdragers mobieler en neemt de concentratie toe. Hierdoor wordt de geleidingsstroom groter en het elektrostrictie-effect groter en sneller. Bij nog hogere temperatuur kunnen de ladingen over de barrières in het materiaal heen, en neemt het aantal polarisatieplaatsen af. De geleiding zal zeker niet afnemen.

Wat gebeurt er nu met de ladingsverdeling na polen? Het veld op hogere temperatuur transporteert **alle** ladingdragers naar de rand van het materiaal. Hierdoor nemen de concentratie ladingsdragers in de bulk af en vervolgens de geleiding ook. Als het materiaal afgekoeld wordt in aanwezigheid van het veld is het gepoold. De ladingsverdeling na polen is schematisch weergegeven met toestand 4. Als er nu een veld over het monster wordt aangelegd, zullen alleen de positieve ladingen in het veld diffunderen. Deze komen pas na een **looptijd** bij de andere elektrode aan. Ze worden daar tegengehouden en bouwen een polarisatie op. Het elektrostrictie-effect treedt pas op na deze looptijd. Bij uitschakelen van het veld treedt wel altijd een momentane verkorting op. Op hogere temperatuur is de lengte, afgezien van de kruip, na de meettijd weer op de originele waarde. In een duplometing 20 minuten na de eerste meting is geen sprake van een looptijd, de elektrostrictie-verlenging wordt direct opgebouwd. Als meerdere malen gepoold wordt, verdwijnt het grote elektrostrictie-effect. Er wordt dan alleen het intrinsieke effect gevonden. Waarschijnlijk verdwijnen de vrijeladingdragers voorgoed.

Hoofdstuk 5 Conclusie

Het elektrostrictie-effect in (nitril)rubber wordt veroorzaakt door Coulomb-aantrekking. Hierdoor is de gemeten verlenging evenredig met $\epsilon \cdot \epsilon_0 E^2 / E_y$. Het effect wordt veroorzaakt door polarisatie van dipolen en ruimteladingen.

De **dipoolpolarisatie** boven de glastemperatuur leidt tot een diëlektrische constante van $\epsilon = 25$. De aan de dipoolpolarisatie toegeschreven elektrostrictieconstante bij een rekgraad van $\lambda = 1.06$ is twee keer zo groot als theoretisch verwacht wordt voor een homogeen isotroop materiaal. Het verschil kan worden verklaard door het complexe spanning-rekgedrag van het nitrilrubber.

Dit rubber kenmerkt zich door een sterke afwijking van het ideale rubberelastische gedrag. De poissonconstante, in een ééndimensionale spanningstoestand is kleiner dan $1/2$ en rekgraad afhankelijk. De afwijking van het ideale rubbergedrag wordt veroorzaakt door het polaire karakter van het rubber en een tweede disperse fase van acrylonitril. Hierdoor bevat het kristalletjes (van acrylonitril) en een tweede glasovergang boven kamertemperatuur.

In het heterogene materiaal kunnen grote **ruimteladingspolarisaties** optreden aan interne (kristalletjes) en externe (elektrodepolarisatie) oppervlakken. Hierdoor neemt de diëlektrische constante enorm toe als door temperatuursverhoging ionogene ladingen in het materiaal vrijkomen. De diëlektrische constante neemt toe tot 10^5 . De ruimteladingspolarisatie valt samen met de tweede glasovergang. Mogelijk zijn de vrije ladingen gebonden in de glasfase en komen ze vrij bij deze glastemperatuur.

In een gelijkspanningsveld wordt de bewegingsvrijheid van de ladingen beperkt. Hierdoor is in een gelijkspanningsveld de diëlektrische constante kleiner. Tevens ontstaat een permanente polarisatie van lading. Hierdoor is het elektrostrictie-effect niet symmetrisch en vertoont het elektrostrictie-effect in wisselspanning een vlindervormige hystereselus. De elektrostrictieconstante ten gevolge van de ruimteladingspolarisatie is bij hogere temperaturen en langere tijdschalen ongeveer een factor 20 groter dan ten gevolge van de dipoolpolarisatie. Het elektrostrictie-effect is maximaal bij ca. 70°C . Bij hogere temperatuur neemt het af, waarschijnlijk door verdwijnen van lading via de elektroden of door het verdwijnen van ladingsophoping aan inwendige (kristal)grensvlakken.

Boven kamertemperatuur is de verlenging door het elektrostrictie-effect groot en heeft bij de juiste voorbehandeling een kleine relaxatietijd. Verlengingen tot enige procenten binnen 30 seconden bij een veldsterkte van 2MV/m zijn mogelijk. Elektrostrictie in rubbers is een mogelijk technisch interessant elektromechanisch effect als de doorslagsterkte vergroot en de geleidingsstroom verkleind kan worden.

Hoofdstuk 6 Aanbevelingen voor verder onderzoek

De herkomst van het elektrostrictie-effect is met een zeer grote zekerheid vastgesteld. Een mogelijk onderzoeksgebied is het ontwikkelen van een materiaal met een grote en reproduceerbare ruimteladings elektrostrictie. We zoeken dan naar een materiaal met een maximale concentratie aan ionogene "verontreinigingen" en een zo laag mogelijke modulus. De snelheid van de elektrische respons moet dan minimaal gelijk zijn aan de mechanische responssnelheid. Mogelijk kan door het creëren van een groot **inwendig oppervlak** de diffusie-afstand verminderd worden waardoor de respons sneller wordt. Er treedt dan tevens extra grensvlakpolarisatie op (Maxwell-Wagner effecten).

Een geheel andere weg is het zoeken naar materialen waarin de **ketenstatistiek** wordt beïnvloed door een elektrisch veld. Door het elektrische veld moeten de dipolen dan over een grote hoek georiënteerd worden. We zoeken dan naar een rubber met een ferro-elektrisch karakter. Deze materialen zullen zeer zuiver moeten zijn. Ten eerste om ruimteladingseffecten te voorkomen. En ten tweede moet de geleiding laag zijn omdat sterke velden nodig zijn.

Een andere mogelijkheid is het zoeken naar een rubber waarin door een elektrisch veld een **fasetransformatie** optreedt. Er kan gedacht worden aan een kristallisatie zoals die optreedt bij *mechanische spanning geïnduceerde kristallisatie* . Dit komt voor bij een grote rekgraad in natuurrubber. Of een vloeibaarkristallijne fasetransformatie. Helaas zijn fasetransformaties in polymeren meestal erg traag (zie ook Van der Ven [40]).

Een andere interessante groep materialen zijn de **ferro-elektrische vloeibaarkristallijne elastomeren**. Deze materialen zijn opgebouwd uit een gecrosslinked hoofdketen met daaraan een mesogene zijgroep. Sommige zijgroepen vormen de smectisch-C* fase, die is ferro-elektrisch. Als de smectische fase in het gehele materiaal in dezelfde richting geordend is, is het materiaal piëzo-elektrisch (zie ook Bos [41]).

Literatuurlijst

- 1 Brüggemann, H. M. (red.) , *Kunststoffen 1986 Terugblik en Toekomst* . Kunststoffen en Rubber instituut TNO, Wijt, Rotterdam, 1986 .
- 2 McCrum, N.G., Read, B.E. en William, G. , *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. London, 1967.
- 3 Blythe, A.R. , *Electrical properties of polymers*. Cambridge, 1979.
- 4 Ku, C.C. en Liepens, R. , *Electrical properties of polymers*, München, 1987.
- 5 Böttcher, C.J.F. , *Theorie of electric polarisation. vol. I Dielectrics in static fields*, Amsterdam, 1973.
- 6 Coelho, R. *Physics of Dielectrics*. Elsevier, Amsterdam, 1979 .
- 7 Böttcher, C.J.F., *Theorie of electric polarisation vol. I Dielectrics in static fields*. Amsterdam, 1978.
- 8 Böttcher, C.J.F. en Bordewijk, *Theorie of electric polarisation vol. II Dielectrics in time-dependent fields*. Amsterdam, 1978.
- 9 Ross Macdonald, J. (ed.), *Impedance spectroscopy*. John Willey, New York, 1987.
- 10 Young, R.J. , *Introduction to Polymers*. Chapman & Hall, London, 1983.
- 11 Kittel, C. , *Introduction to solid state physics*. 1986.
- 12 Beekman, H. A. , *Ruimteladingseffecten in polymeren in vaste toestand en in nematische vloeibaarkristallijne polymeren*. literatuurscriptie, T.U. Delft (1990).
- 13 Uermura, S., *J. Pol. Sci. Pol. Phy. Ed.*, 10 (1972), 2155-2166.
- 14 Treloar, L.R.G. , *The physics of rubberelasticity*. Oxford, 1958.
- 15 Dieter, G. E. , *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, 1986.
- 16 Van der Vegt, A. K. , *Collegediktaat D66, polymeren*, zie ook Challa, G. , *Polymeerchemie*. onbekend.
- 17 Dunn, P.E. en Carr, S.H. , *J. of Material Education*. 9(3) (1987), 271-296.
- 18 Amin, M. e.a. , *Ferroelectrics*, 81 (1988), 387-392.
- 19 Binnendijk, H. , *Piëzo-elektriciteit en electrostrictie in polymeren*. literatuurscriptie. T.U. Delft, 1989.
- 20 Hayakawa, R. en Wada, Y. , *Adv. Chem. Sci.*, 11 (1972), 2-51.
- 21 Wada, Y. *Dielectric and related prop. of polymers in the solid state*. uit *Diel. and related mol. processes*, Chem. Soc., 3 (1977), 143-170.
- 22 Minnema, L. e.a. , *IEEE Trans. El. Ins.*, EI15 (1980) 6, 461-472.
- 23 Furukawa, T en Naoya, S. , *Jap. J. Appl. Phy.* , 29 (1990) 4, 675-680.
- 24 Flory, P.J. , *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, John Wiley, 1969.
- 25 Brandrup, J. en Immergut, E.H. , *Polymer Handbook* , J. Wiley & Sons 3de editie.
- 26 Kunststoffen & Rubbers, TNO jaarboek1988. (1988)
- 27 Binnendijk, H. , *Exploratief onderzoek naar electrostrictie in nitrilrubber*. afstudeerverslag, T.U. Delft (1989).

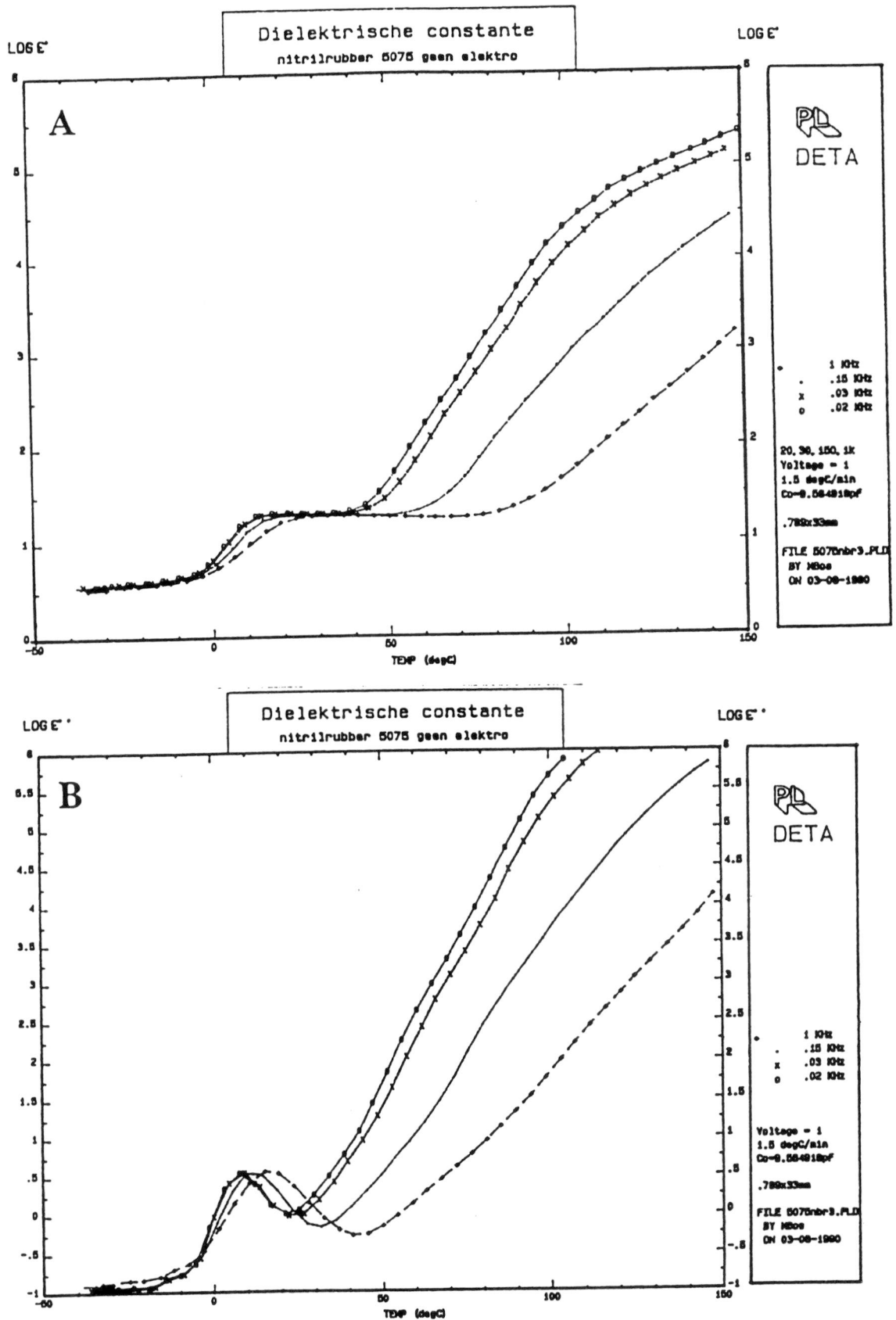
Bijlagen

- 28 Beekman, H. A. , *Onderzoek naar de reproduceerbaarheid van statische electrostrictiemetingen aan nitrilrubber*. stageverslag, T.U. Delft (1990).
- 29 Beekman, H. A. , *Afstudeerverslag*. , T.U. Delft (nog niet gepubliceerd).
- 30 Van der Ven, R.W.A. , *Electrostrictie in rubbers*. , afstudeerverslag, T.U. Delft (1989).
- 31 Handleiding Polymer Labaratories DETA.
- 32 Van Turnhout, J en Wapenaar, K.E.R. , *Nieuwe methoden voor meting en analyse van diëlektrische relaxaties in vaste stoffen*. gepresenteert op Voorjaarsverg. NNV, sect. toegep. Natuurk. U.N., 13-14 april 1982.
- 33 Van Turnhout, J. , *Thermal stimulated discharge of polymer electrets*. Thesis, Amsterdam, 1975.
- 34 Handleiding Polymer Labaratories DMTA.
- 35 Perkin & Elmer , *Differential Scanning Calorimetry*. Instruction book for DSC.
- 36 Rabec, F.R. , *Experimental methods in polymer chemistry*. J. Wiley & Sons, Chichester, 1981.
- 37 Franceschetti, D.R. en Macdonald, J.R. , J. Appl. Phys., 50 (1979),1 ,291-302.
- 38 Rybicki, J. e.a. , *J. Phys.:Condens. Matter*. 2 (1990), 3547-3552.
- 39 Te Nijenhuis, K. , *Vervormingsgedrag van macromoleculaire stoffen*. , college-diktaat, T.U. Delft (1986).
- 40 Van der Ven, R.W.A. , *Elektrisch veld geïnduceerde faseovergangen in polymeren*. literatuurscriptie, T.U. Delft (1989).
- 41 Bos, M. , *Diëlektrische eigenschappen van vloeibaarkristallijne zijketenpolymeren*. , literatuurscriptie, T.U. Delft (1990).
- 42 Adv. Mat., Technical Highlights (mei 1989) Verwijzing naar: Mechanical Engineering Labatory, 1-2, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan. tel: 0298 54 2501.
- 43 Zahn, M. , *Nato ASI ser., ser B*, 193, (1990), 367-430.

Bijlage I

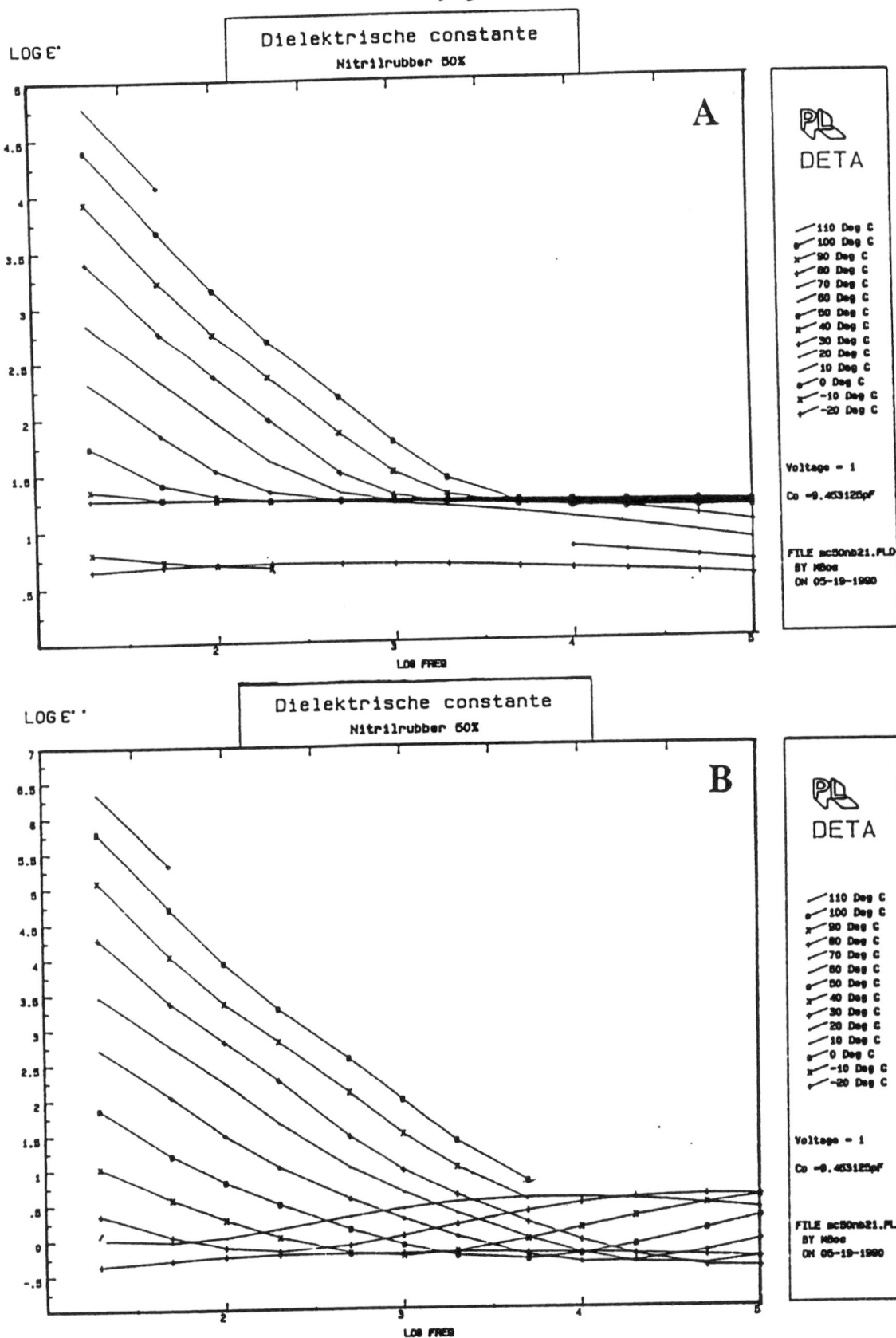
Figuren hoofdstuk 4

Bijlagen

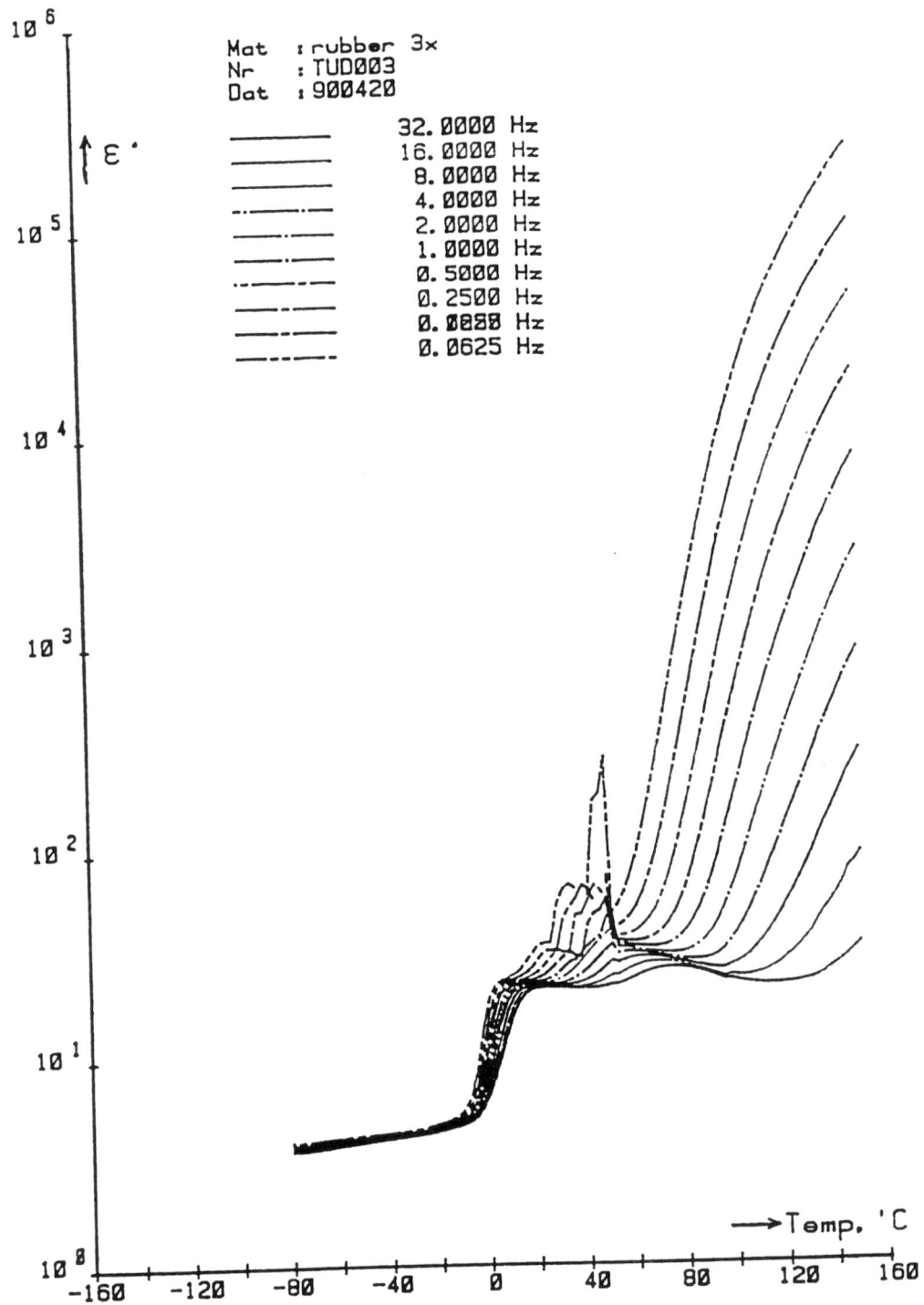


figuur 4.1 Diëlektrische constanten. Gemeten met de DETA bij 20, 30 150 en 1000 Hz met een constante opwarmsnelheid van 1.5 °C/min. Boven A: opslagmodulus ϵ' , onder B: verliesmodulus ϵ'' .

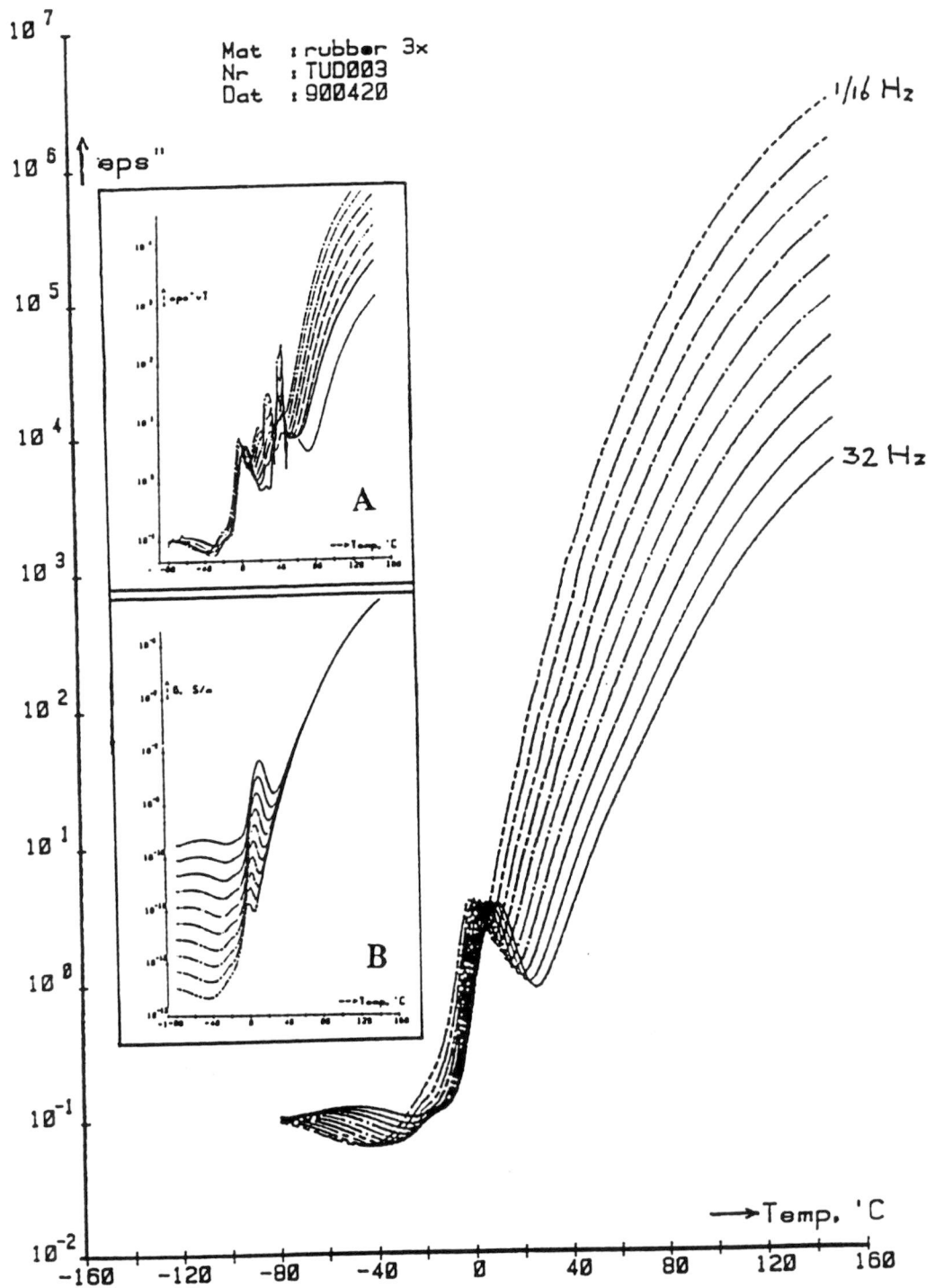
Bijlagen



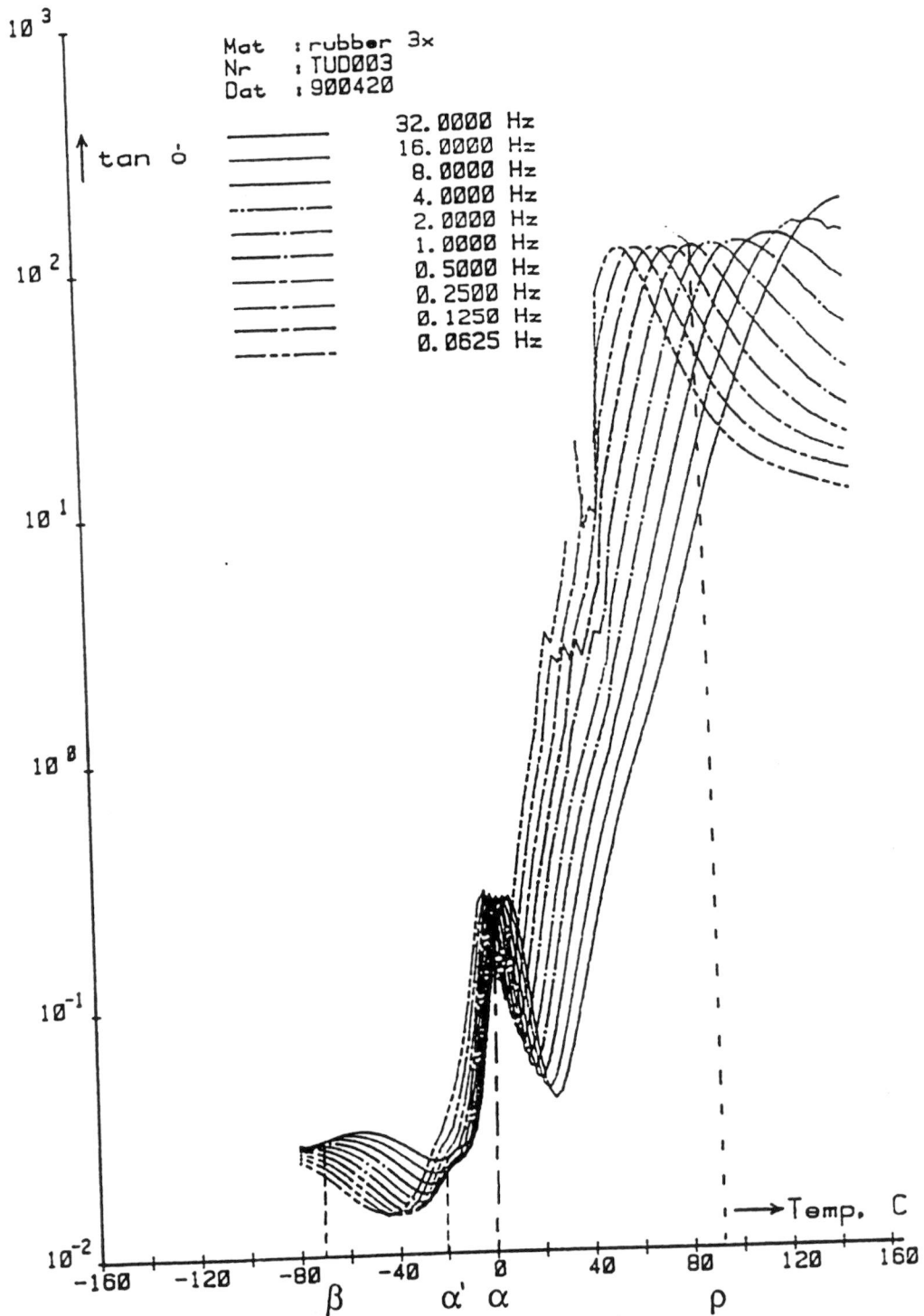
figuur 4.2 Diëlektrische Constanten. gemeten met de DETA. Isotherme metingen. Boven A: opslagmodulus ϵ' , onder B: verliesmodulus ϵ''



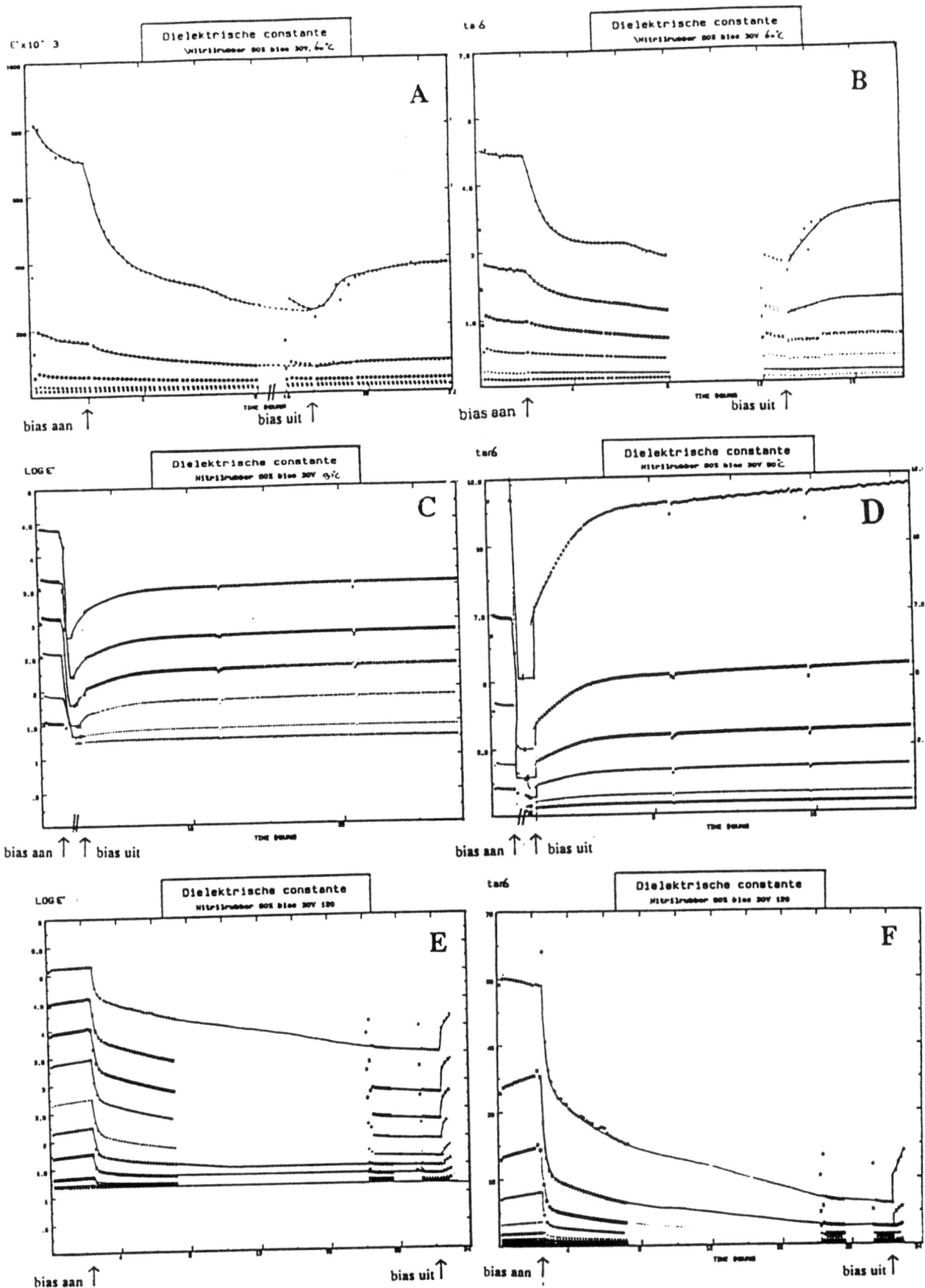
figuur 4.3 a Diëlektrische constante ϵ' gemeten met de Solartron (TNO). Meetfrequenties 1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8, 16, 32 Hz.



figuur 4.3 b Diëlektrische constante ϵ'' gemeten met de Solartron (TNO). In de inzet is ϵ'' gesplitst in een geleidingsdeel, deel $\epsilon'' \sim \omega^n$ (b) en een deel veroorzaakt met de diëlektrische relaxatie. Dit is met een formule zoals Kramers-Kronig (2.13) uit ϵ' bepaald. Figuur a



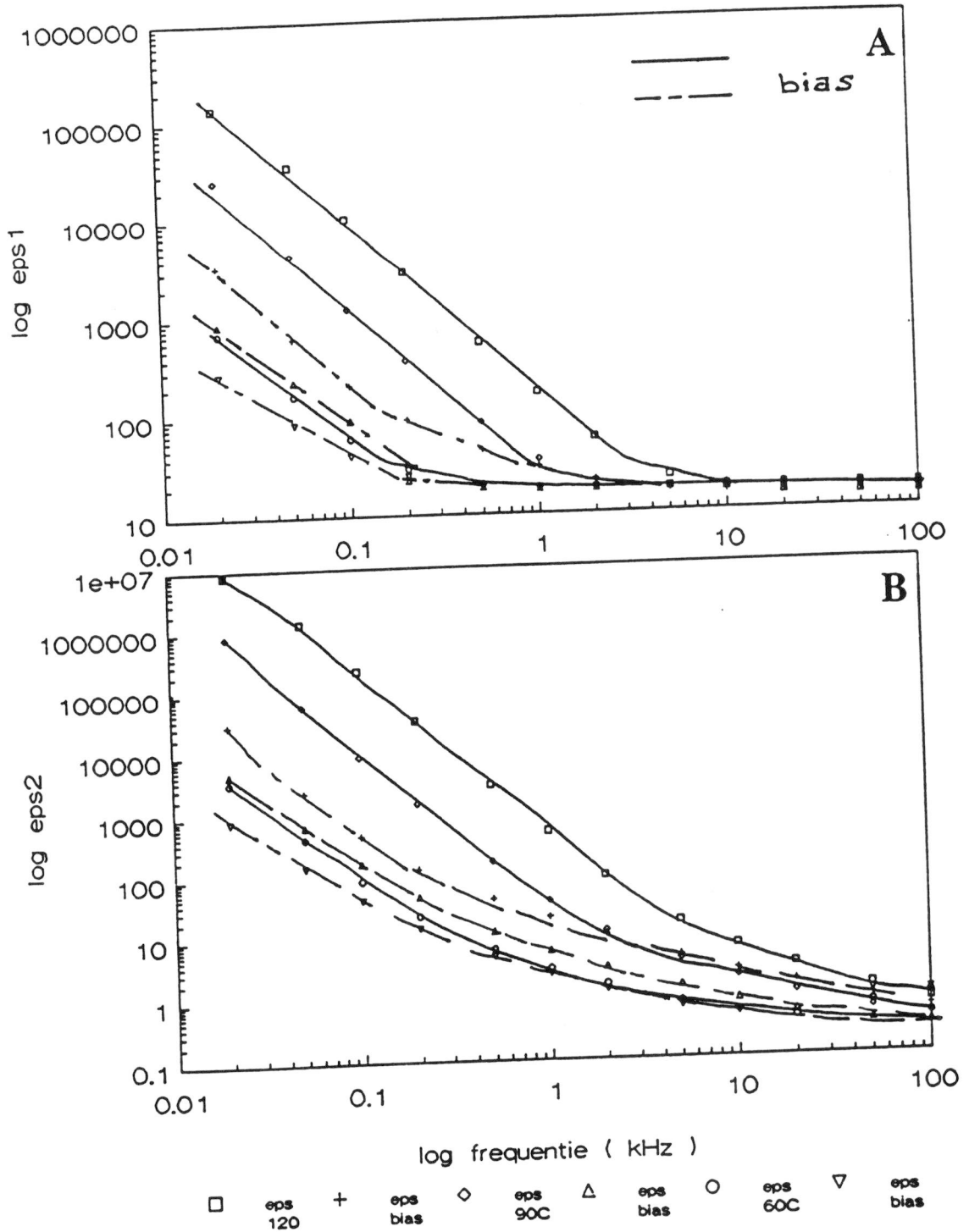
figuur 4.3 c Diëlektrische verliesfactor $\tan \delta$ gemeten met de Solartron (TNO). De verschillende overgangen zijn aangegeven: β glasovergang butadiëen, α glasovergang acrylonitril-butadiëen of T_g , α' schouder in de glasovergang, ρ ruimteladingspolarisatie



figuur 4.4 Effect van een biasveld op de diëlektrische constante (A, C en E) en de verlieshoek (B, D en F). Gedurende de aangegeven tijdsduur is een gelijkspanning van 30V over het proefstuk aanwezig. Ook als niet gemeten wordt blijft de bias aanwezig. Van boven naar beneden zijn de meetfrequenties 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, ,20, 50, 100 kHz. De resultaten van de hoge frequenties vallen samen.

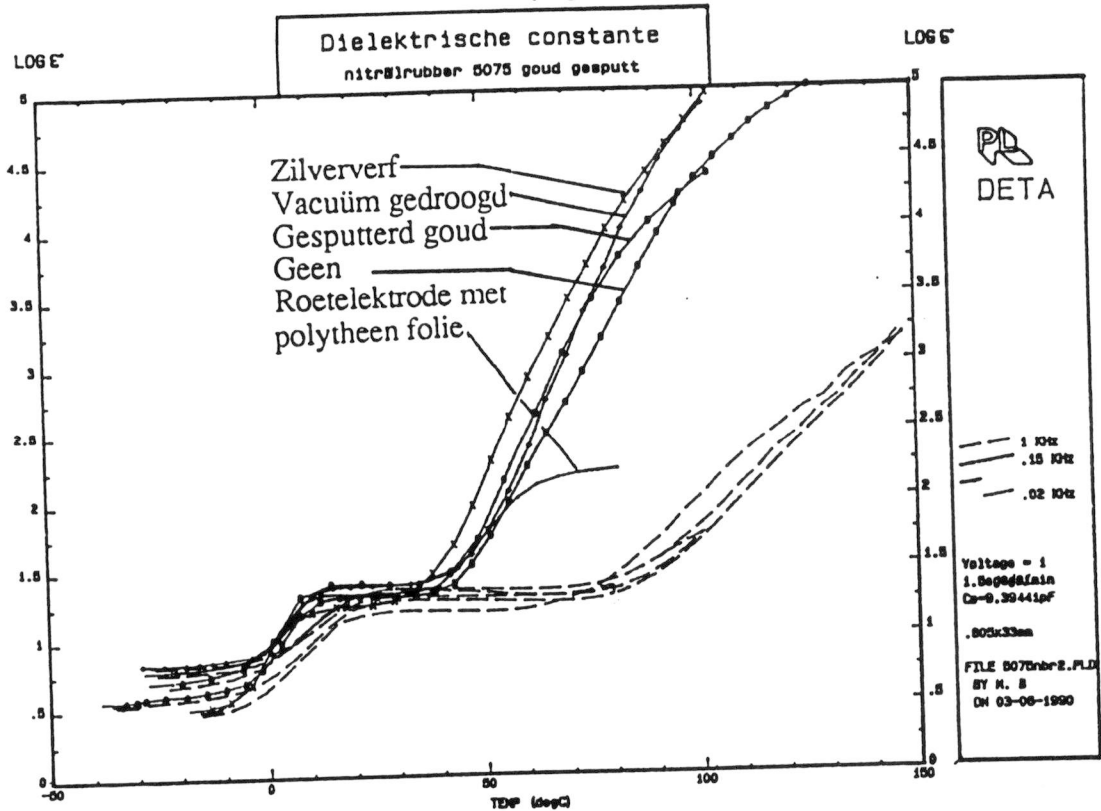
Bijlagen

Dielektrische constante oiv een biasveld
60,90 en 120C v=30V



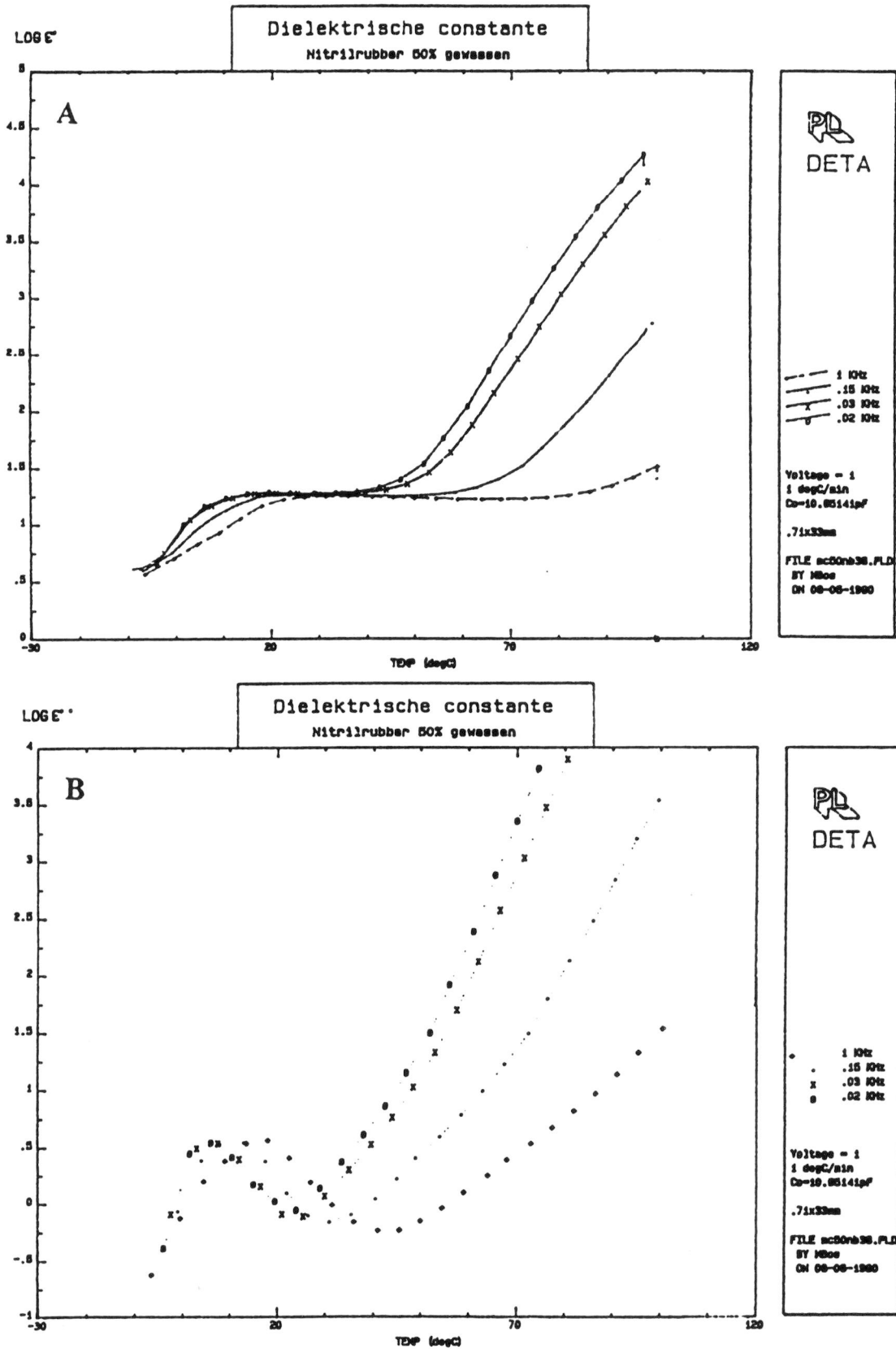
figuur 4.5 Invloed van een bias veld op de dielektrische constanten. In de figuren zijn de dielektrische constanten van het materiaal op drie temperaturen uitgezet tegen de frequentie op een dubbel logaritmische schaal. Zonder bias (—) en na 20 uur een biasveld van 30 V (— — —). Boven a: opslagmodulus ϵ' , onder b: verliesmodulus ϵ'' .

Bijlagen



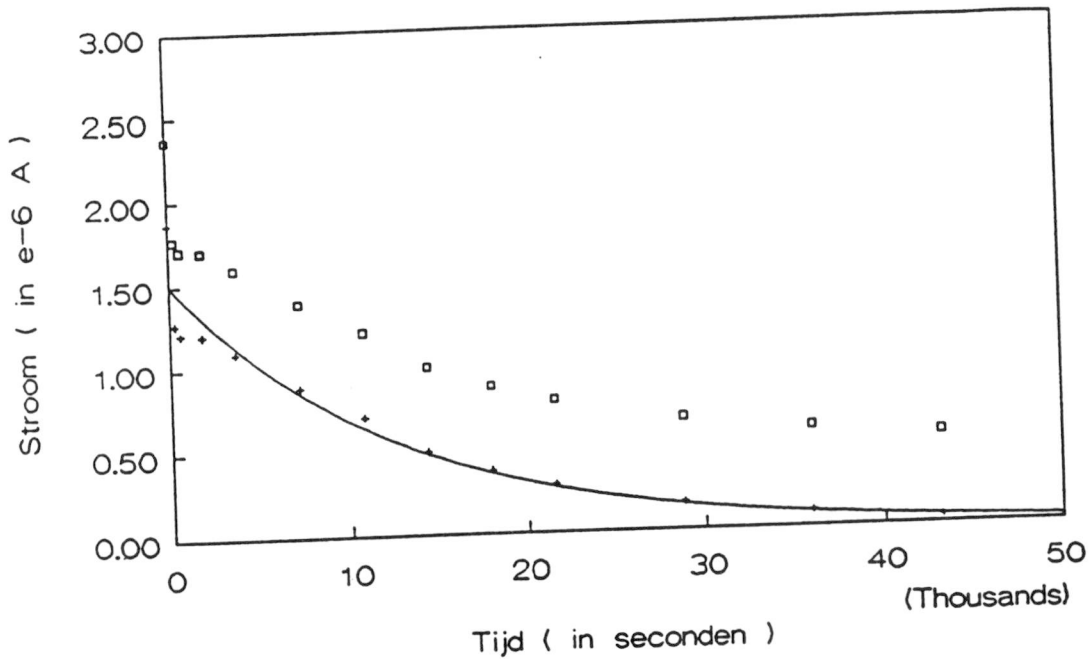
figuur 4.6 Diëlektrische constante ϵ' van nitrilrubber met verschillende elektroden bij 20 en 1000 Hz. De verschillende elektroden zijn in de figuur aangegeven. De diëlektrische constante van het rubber met de norit-elektrode is op elke temperatuur groter dan 10^6 . Als barriere voor de stroom is polyetheenfolie gebruikt.

Bijlagen



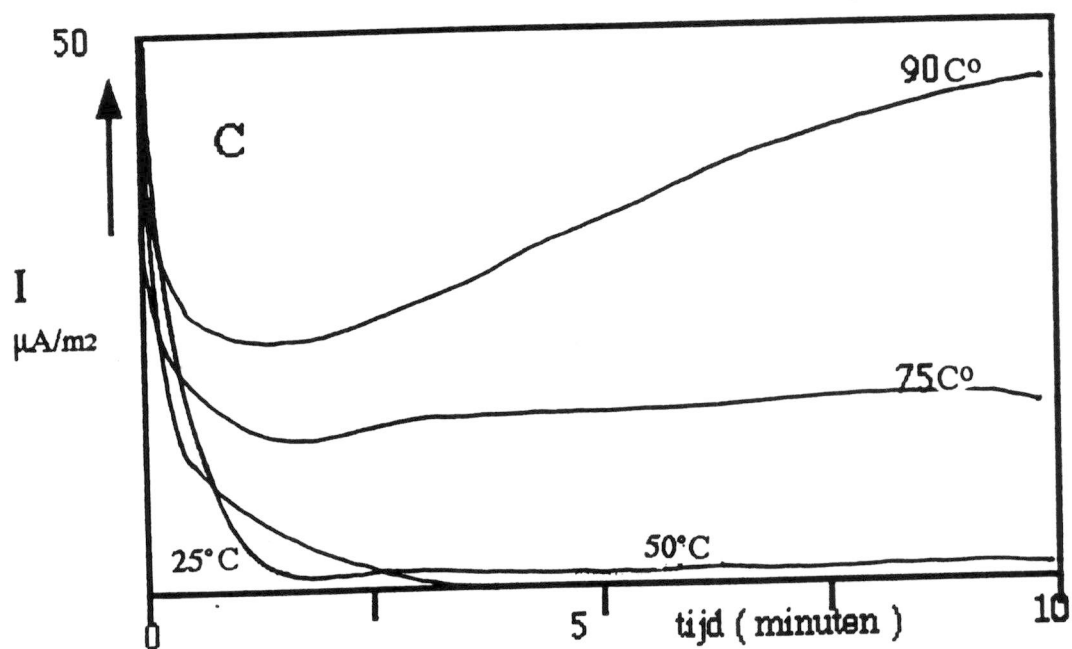
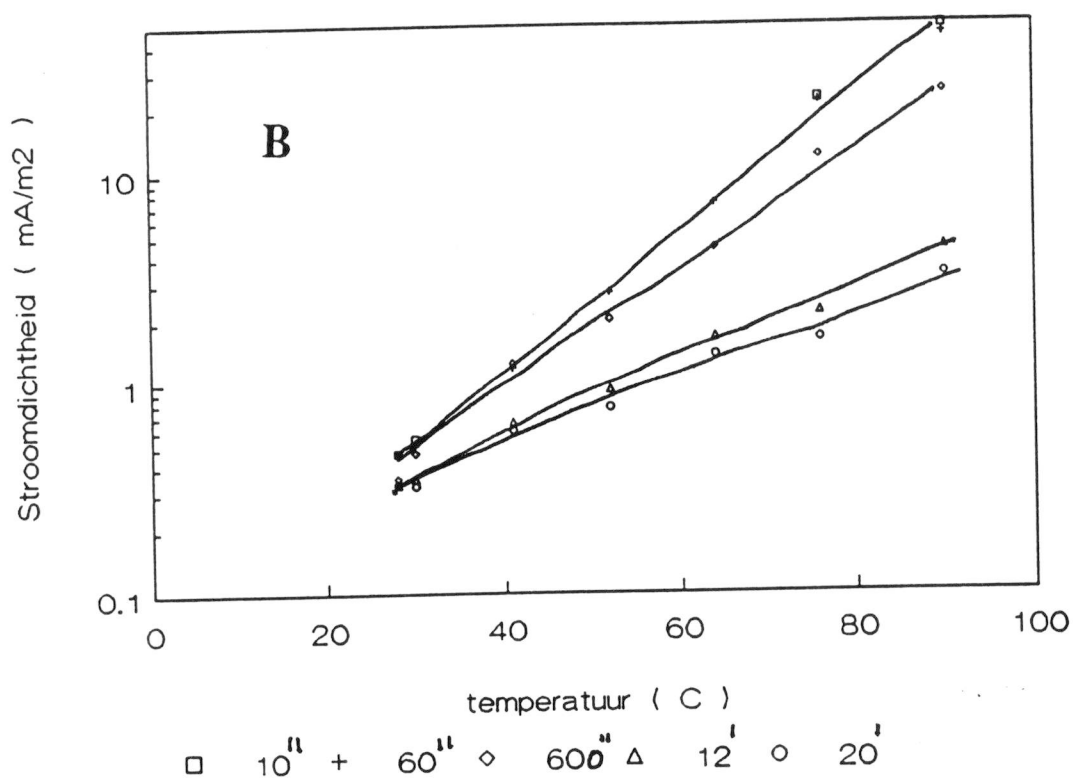
figuur 4.7 Diëlektrische constanten ϵ' en ϵ'' van gewassen nitrilrubber bij 20, 30 150 en 1000 Hz.

Stroomkarakteristiek bij 25°C, 1.5 kV
Nitrilrubber 50%

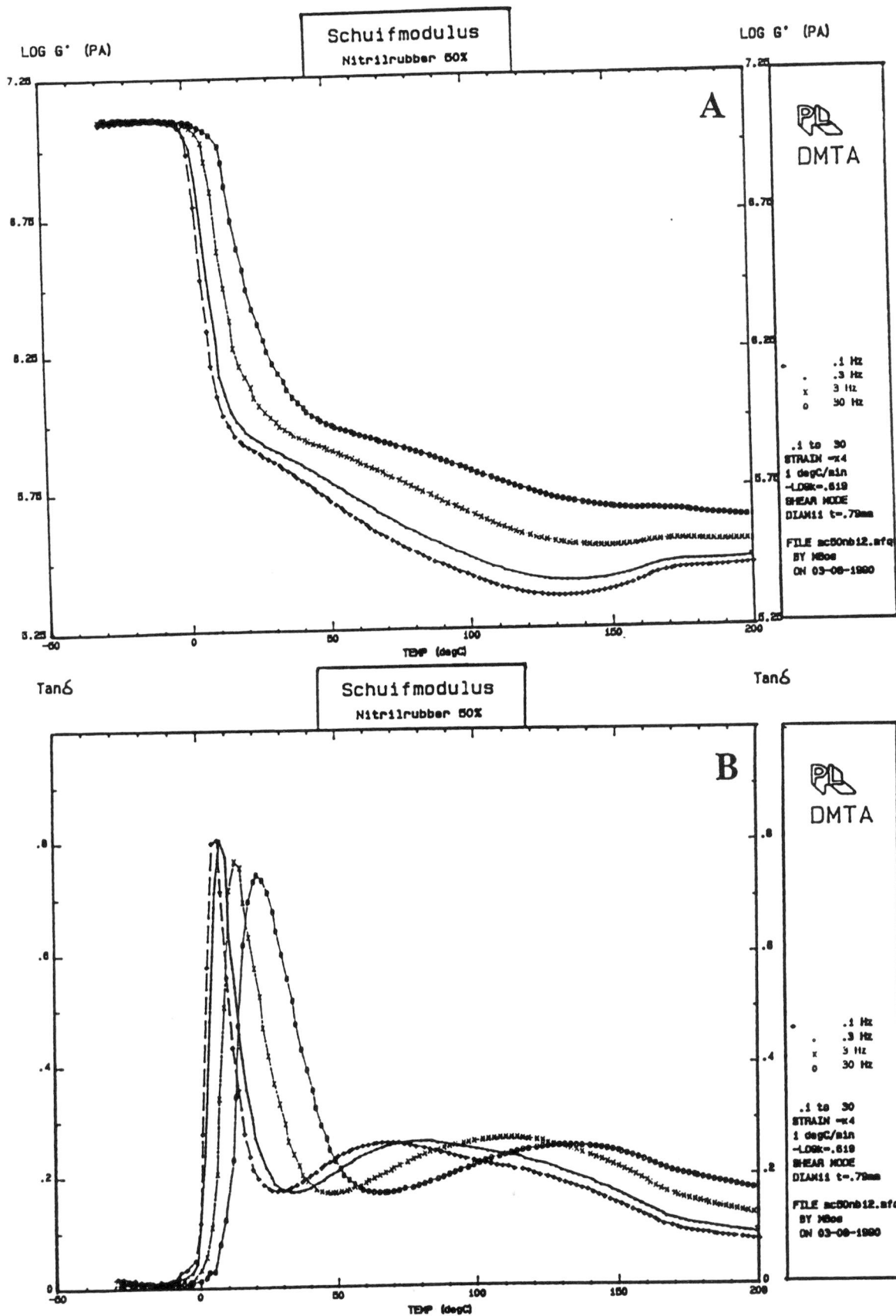


figuur 4.8a Verloop van de stroom in de tijd bij 25 °C en een veldsterkte van 1.7 MV/m (o). Door de meetpunten $I - I_0$ is een exponentiële curve gefit (—x—). $I - I_0 = a \exp t/\tau$.

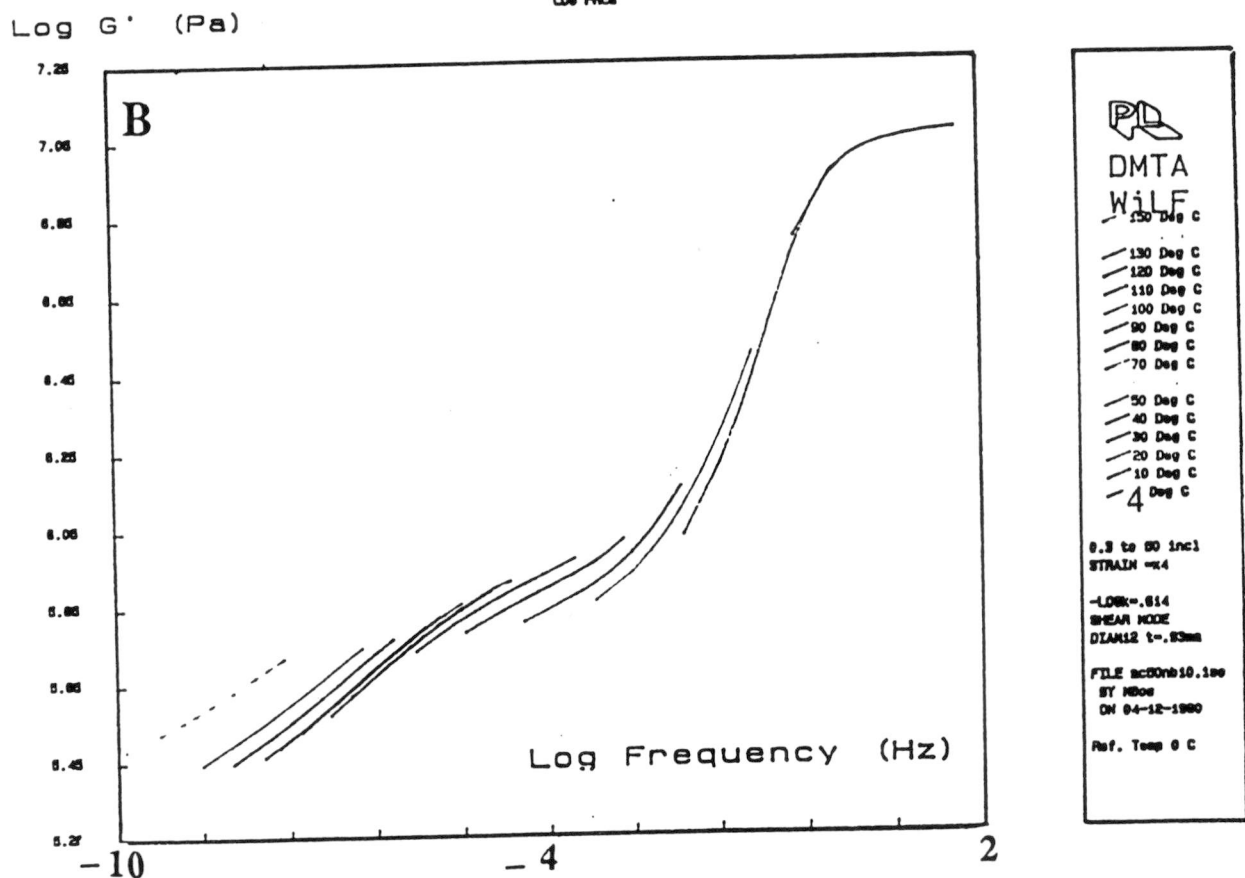
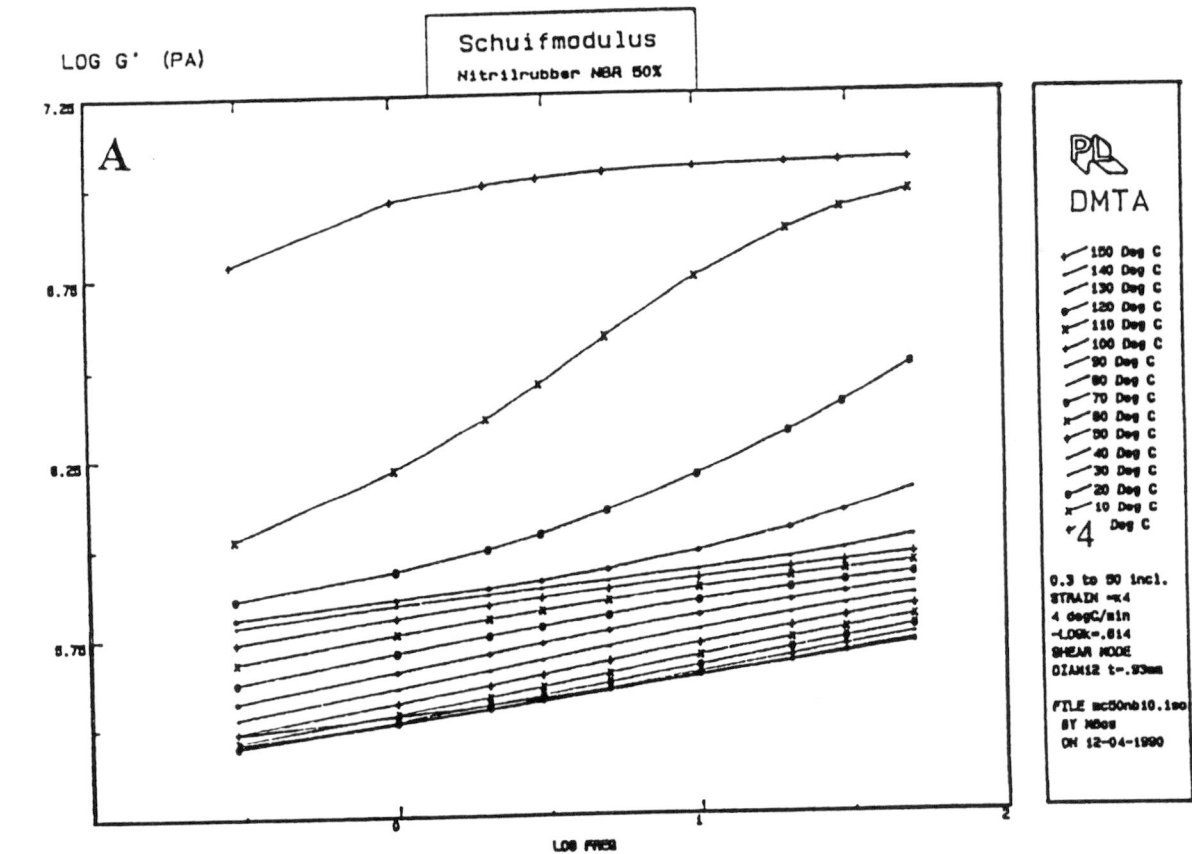
Bijlagen
Spanning 1 kV na polen op 90C



figuur 4.8 b en c Verloop van de oplaadstroom (b) als functie van de temperatuur na verschillende tijden. b: de ontladstroom in de tijd bij verschillende temperaturen. Bij ontladen is de stroomrichting omgedraaid.

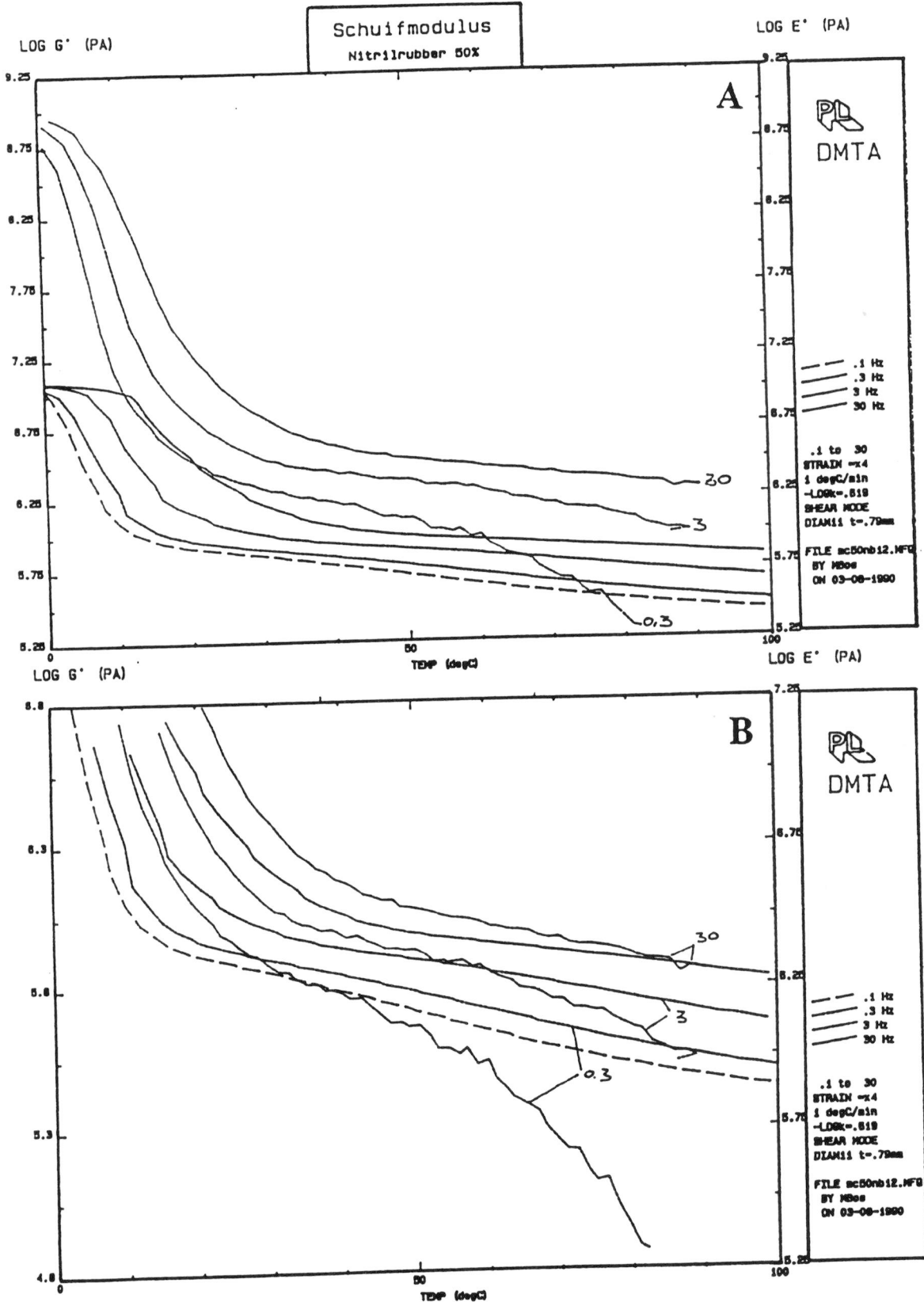


figuur 4.9 De schuifmodulus (boven) en de verlieshoek (onder) van nitrilrubber in de rubberfase. Meetsfrequenties 0.1, 0.3, 3 en 30 Hz., Constante opwarmingsnelheid 1 °C/min.



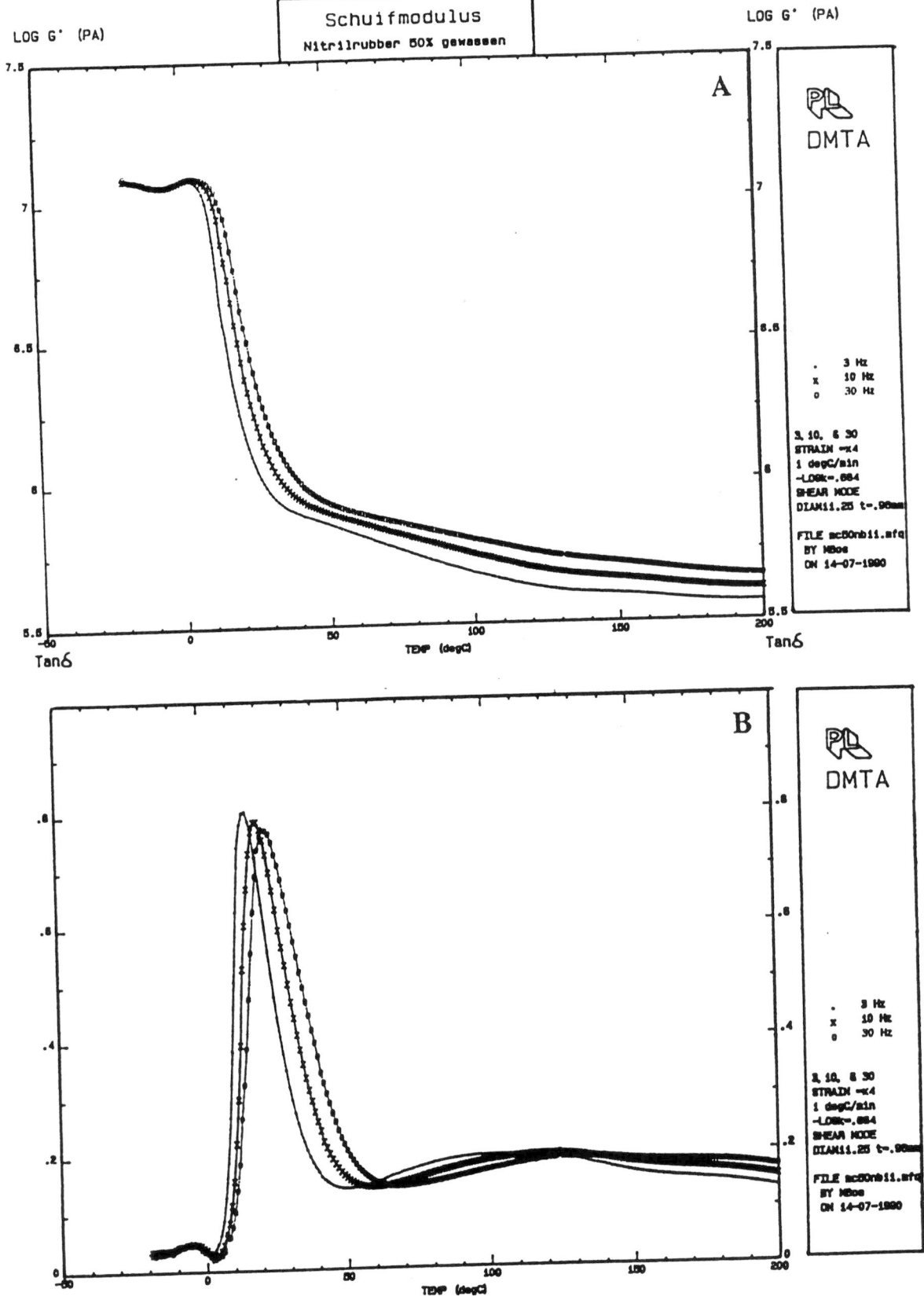
figuur 4.10 Schuifmodulus van nitrilrubber als functie van de frequentie bij verschillende temperaturen (boven) en volgens de WLF-vergelijking verschoven frequentie (onder). Verschuiving ten opzichte van 4 °C zodat Tan δ curve één vloeiende curve vormt.

Bijlagen

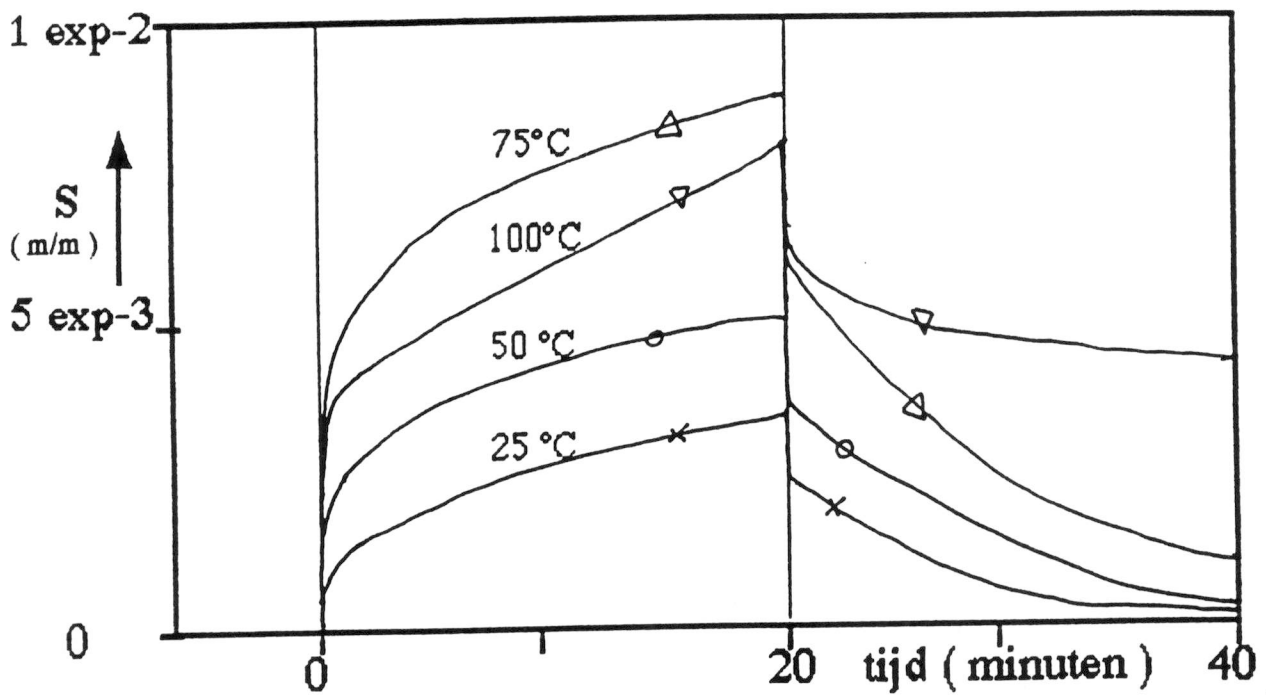


figuur 4.11 a en b Vergelijk schuifmodulus G' en elasticiteitsmodulus E' bij 0.3, 3 en 30 Hz. In figuur b (onder) is de G' modulus $\log 2.8 = 0.45$ verschoven. De poissonconstante (afstand tussen de curven) is afhankelijk van de frequentie en de temperatuur.

Bijlagen

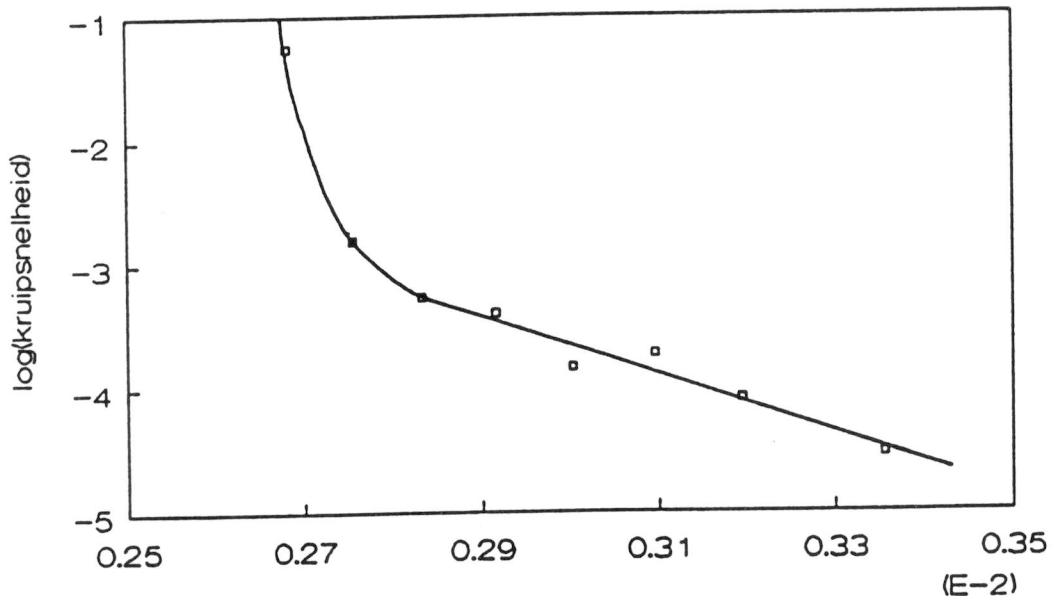


figuur 4.12 De schuifmodulus en het verlies van het gewassen nitrilrubber. De invloed van de zuivering heeft een kleine invloed op de glasovergangen. Het materiaal is wel stijver. Boven a: opslagmodulus G', onder b: verlies tan δ.

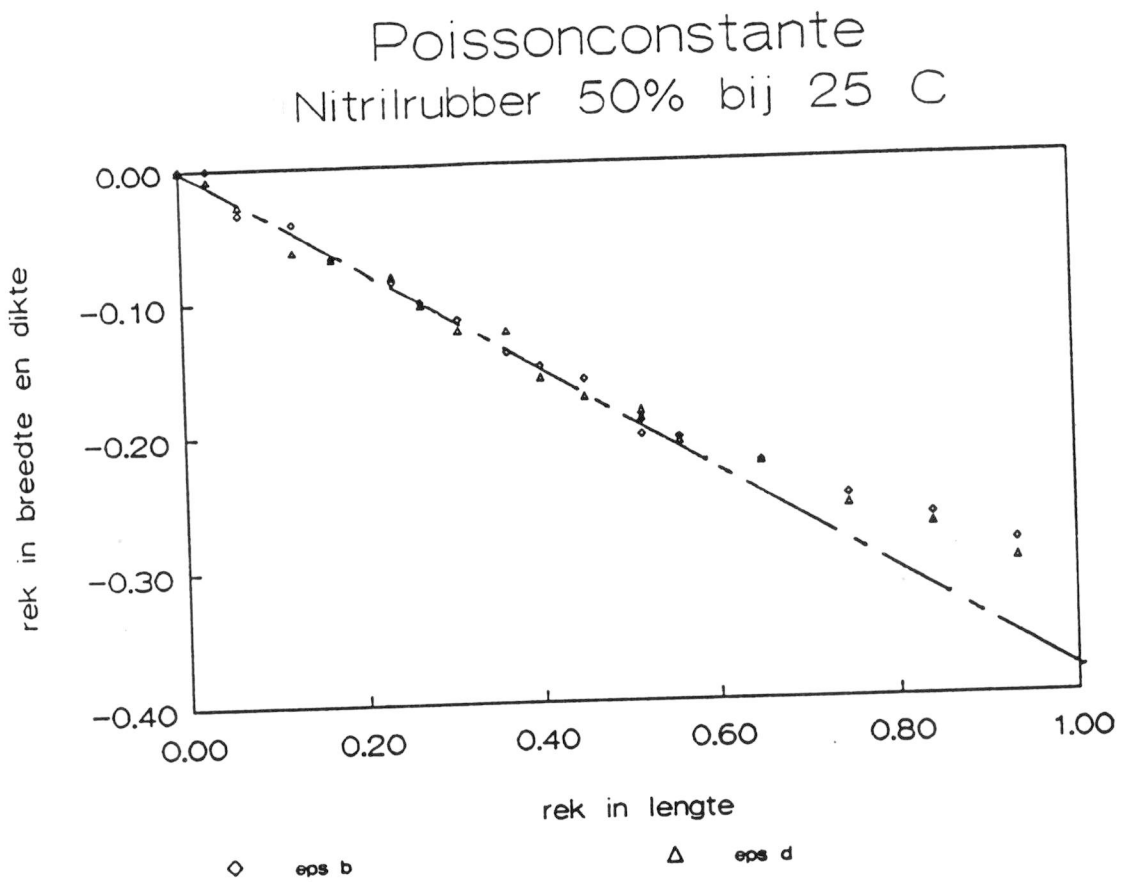


figuur 4.13 a Respons van nitrilrubber op een momentane kracht in de 1-richting:
 25 °C (x), 50 °C (o), 75 °C (Δ) en 100 °C (∇).

Kruipsnelheid

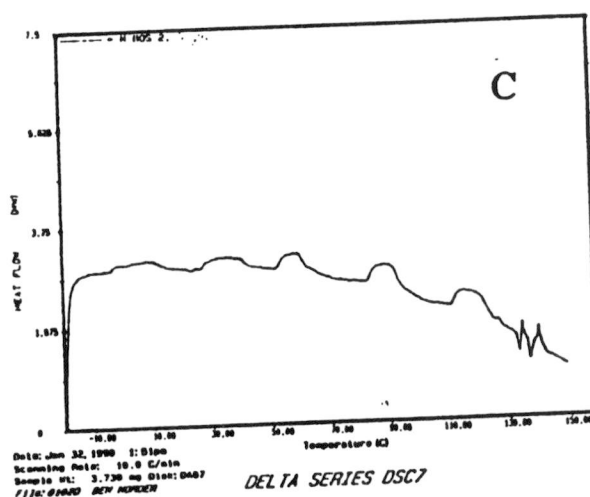
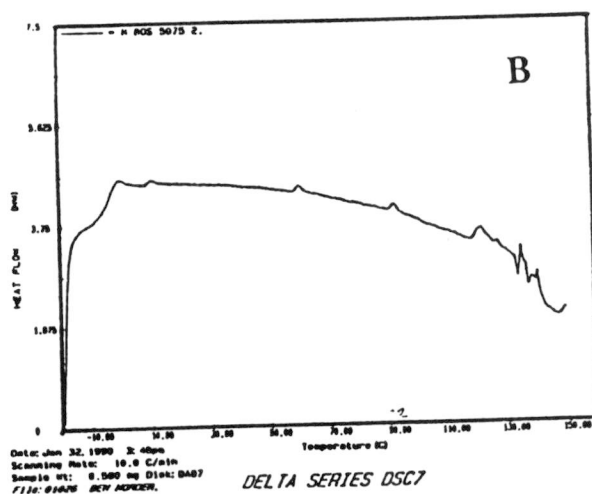
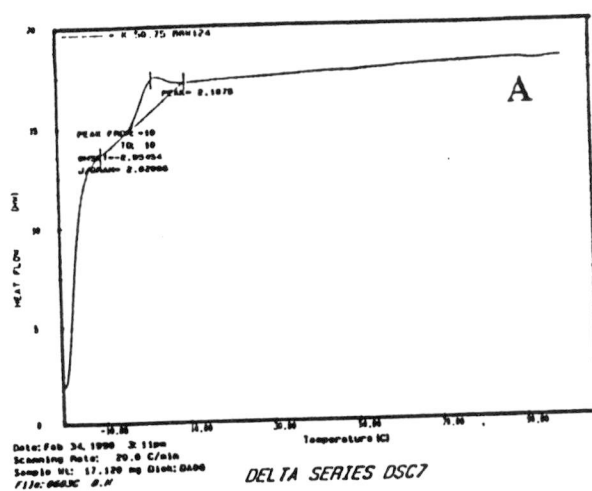


figuur 4.13 b Kruipsnelheid onder invloed van een trekspanning van 69 kPa. De viscositeit wordt gegeven door $\eta = 0.25/\text{kruipsnelheid}$ [GPa.s]. (n.b. $0.27 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} = 97^\circ\text{C}$ en $0.33 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} = 30^\circ\text{C}$)



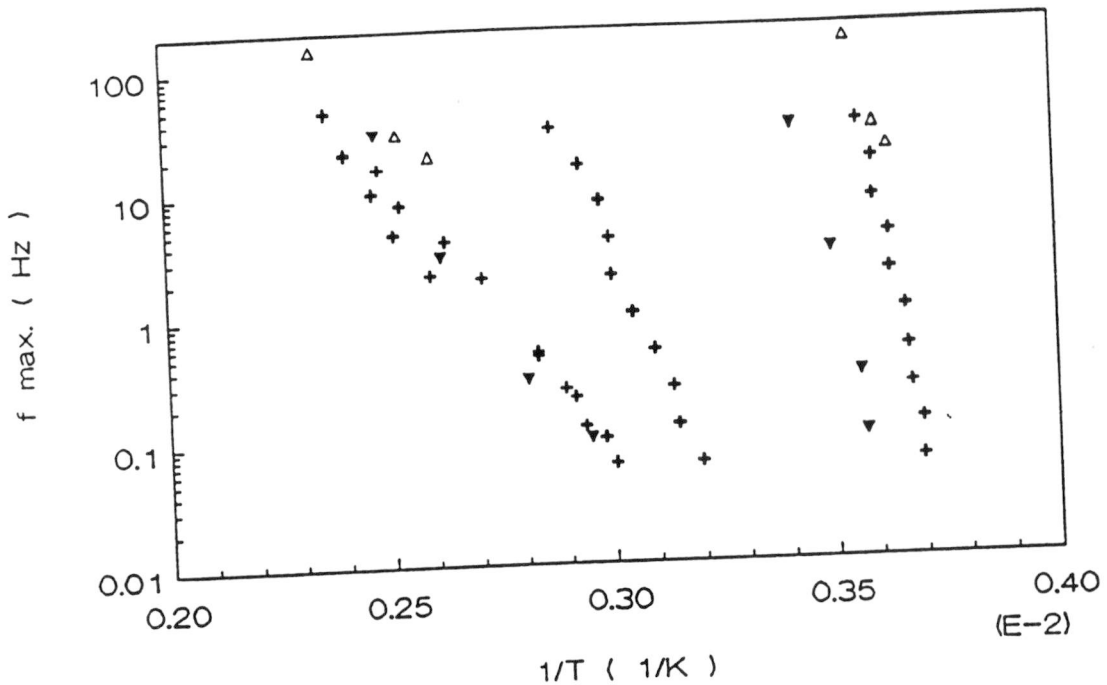
figuur 4.14 Rek in de dikte (Δ) en in de breedte ($\diamond$) als functie van de rek in de lengte.
De negatieve helling (— — —) in de figuur is de poissonconstante, 0.38.

Bijlagen

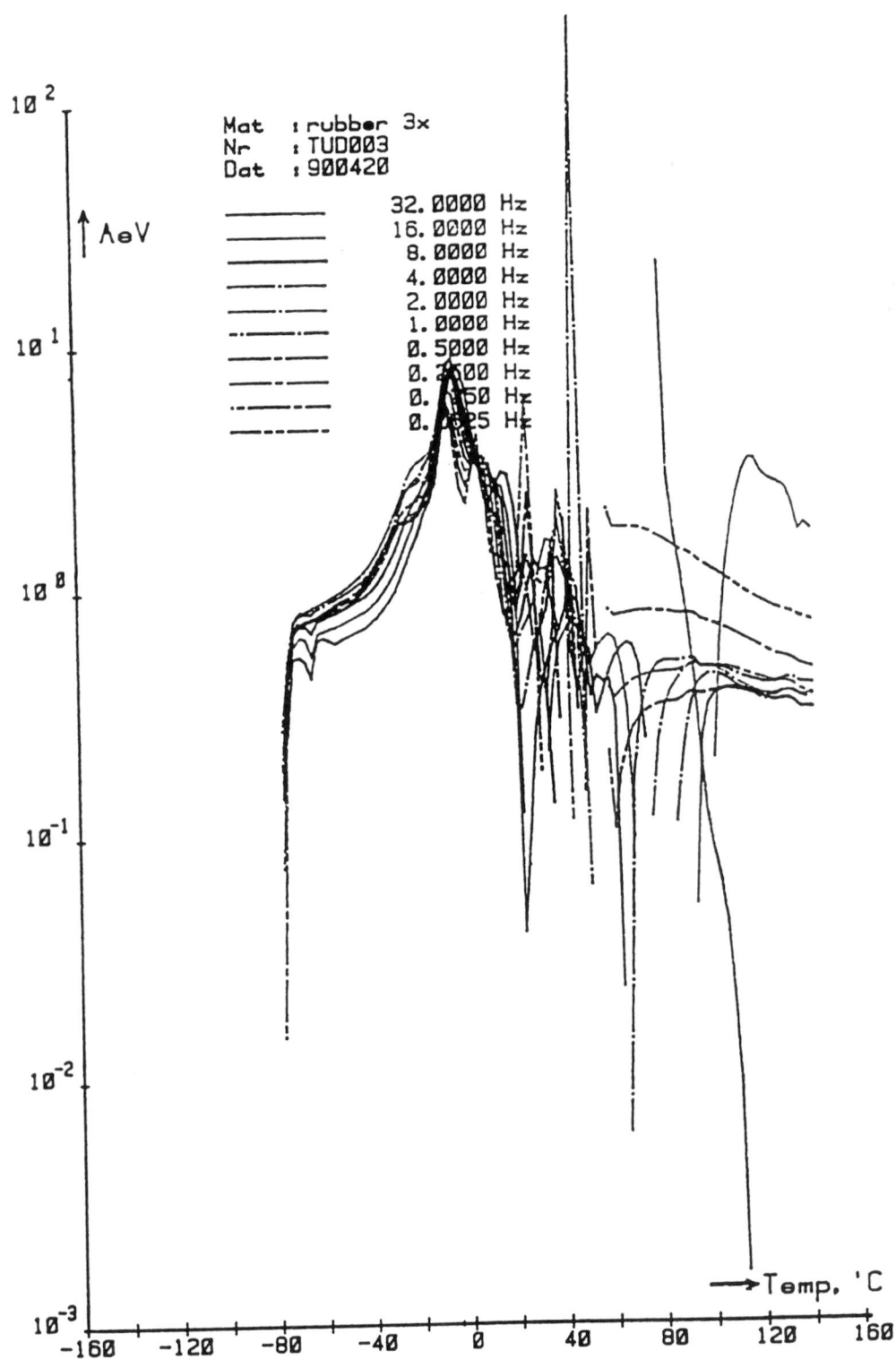


figuur 4.15 DSC-curve van nitrilrubber. Figuur a: Nitrilrubber 50%, opwarm-
snelheid 20 °C/min. Figuur b: Nitrilrubber 50%, opwarm-
snelheid 10 °C/min. Figuur c: Nitrilrubber 25%, opwarm-
snelheid 10 °C/min.

Arrheniusplot voor glas- en rhorelaxatie Nitrilrubber 50%



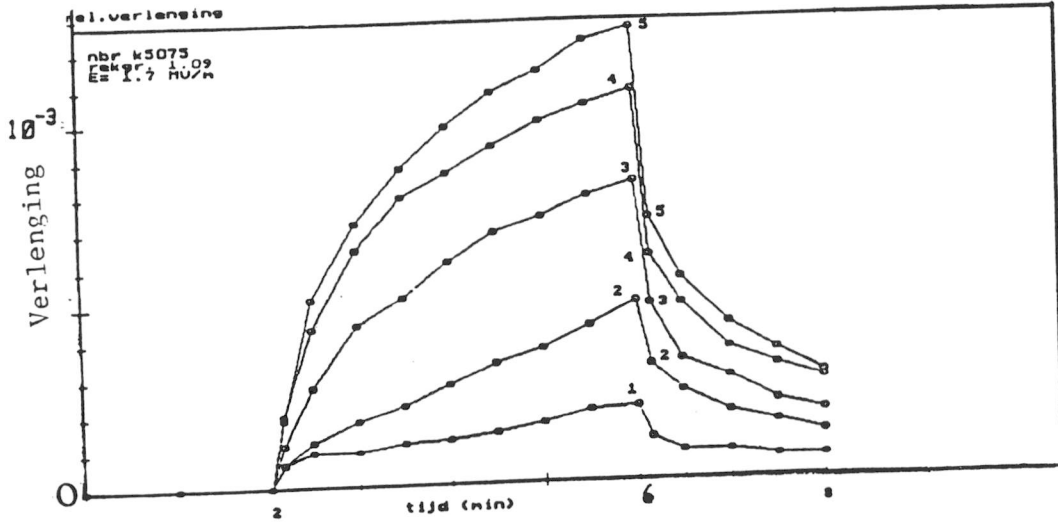
figuur 4.16 a Arrheniusplot van de glas-rubberrelaxatie (α) en de secundaire relaxatie (ρ) en het maximum vlak boven kamertemperatuur in ϵ' is figuur 4 a (ρ'). Solartron (+), DETA (Δ) en DMTA (∇). De helling van de rechten is de activeringsenergie. $Q_p = 1$ eV, $Q_{p'} = 1.5$ eV, $Q_{\alpha \text{ mech}} \approx 2.5$ eV en $Q_{\alpha \text{ elektr.}} = 4$ eV.



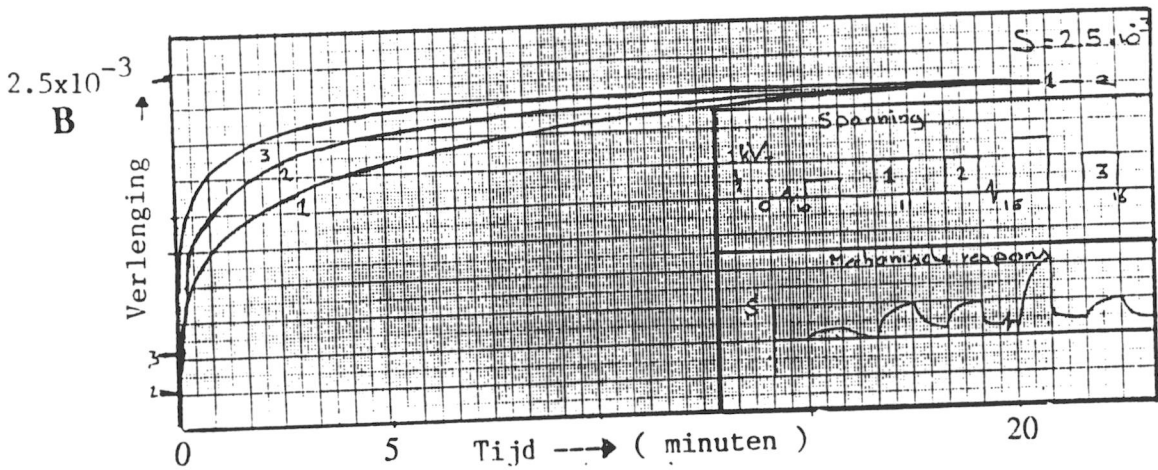
figuur 4.16 b Activeringsenergie van de diëlektrische relaxatie als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties, bepaald met de Solartron.

Bijlagen

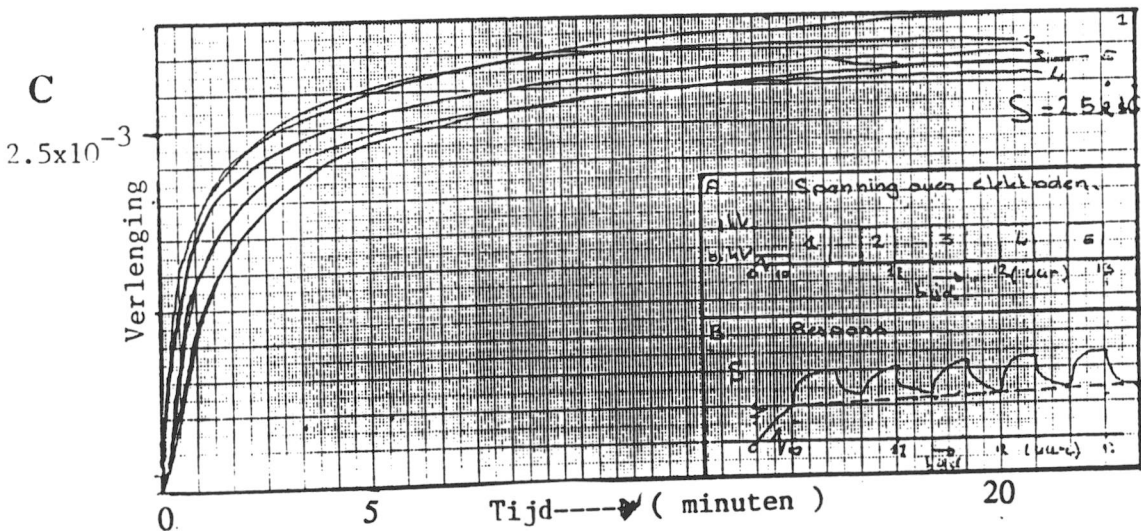
A



B



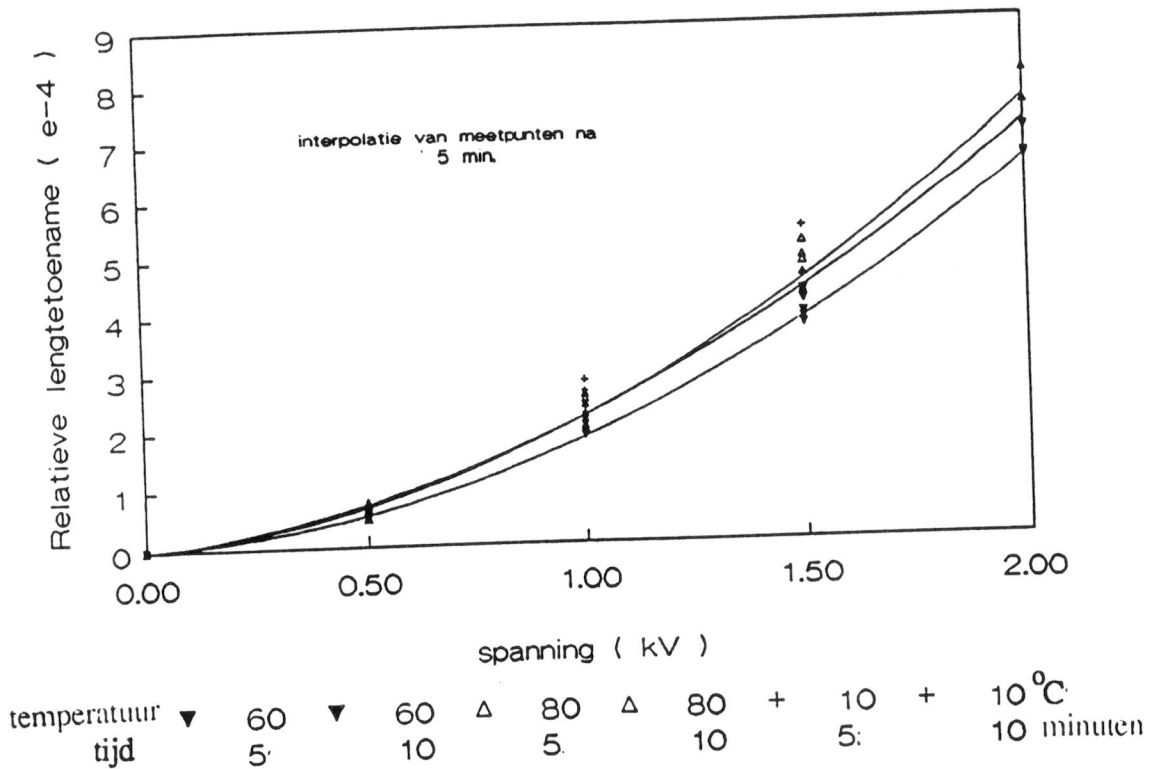
C



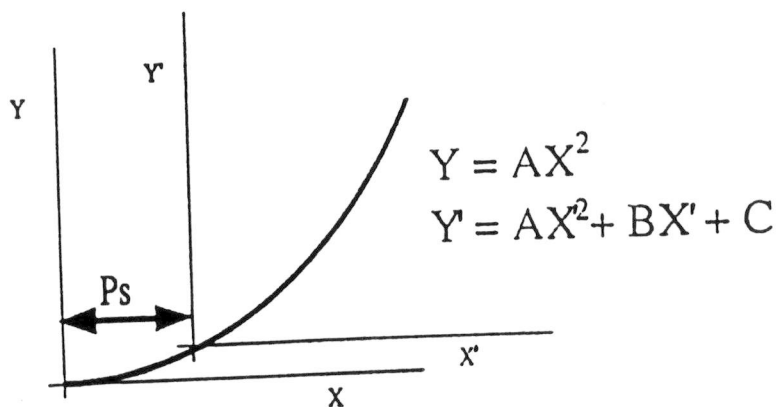
figuur 4.17 Elektrostrictieverlenging in de tijd. Het effect van herhaalde metingen. Figuur a: bij 25 °C $l = 1.09$ en $E = 1.7$ MV/m overgenomen uit Beekman [28], figuur b bij 60 °C en c bij 98 °C. $l = 1.06$ en $E = 1.2$ MV/m. In figuur b en c komen tien centimeterhokje overeen met een elektrostrictieverlenging $S = 2.5 \times 10^{-3}$. Bij 98 °C is gecorrigeerd voor de kruipsnelheid (zie inzet).

Elektrostriktie effect

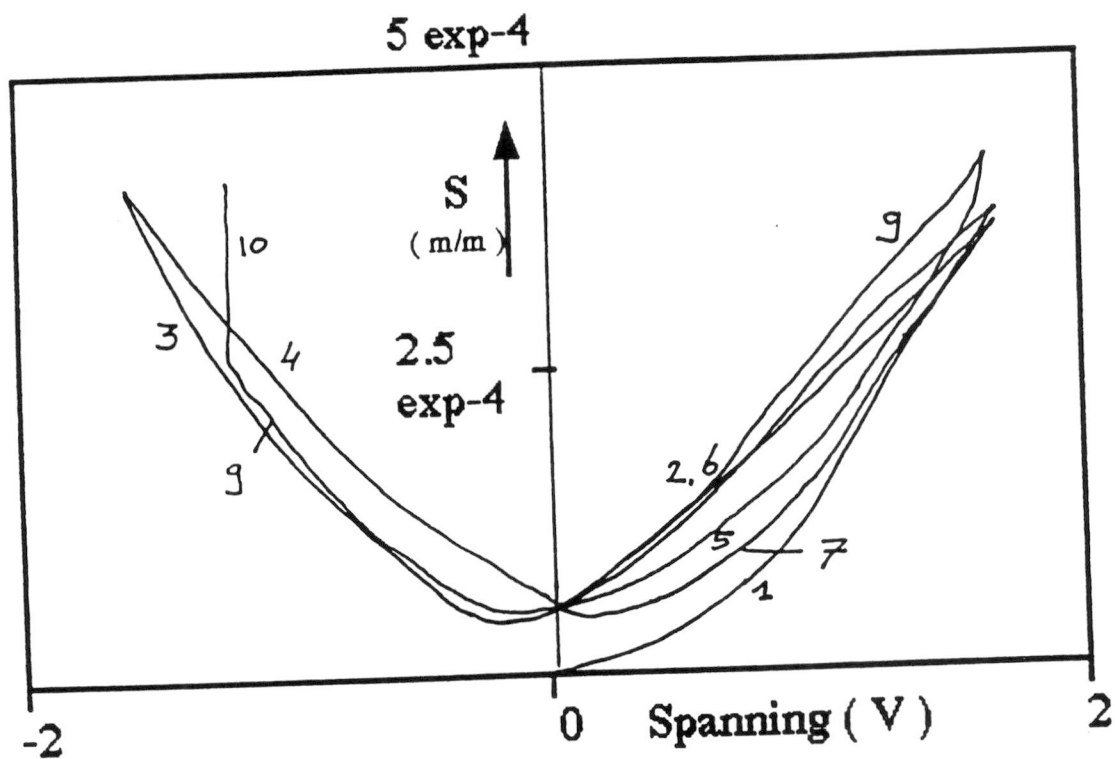
nitri rubber 50% 60, 80 100C



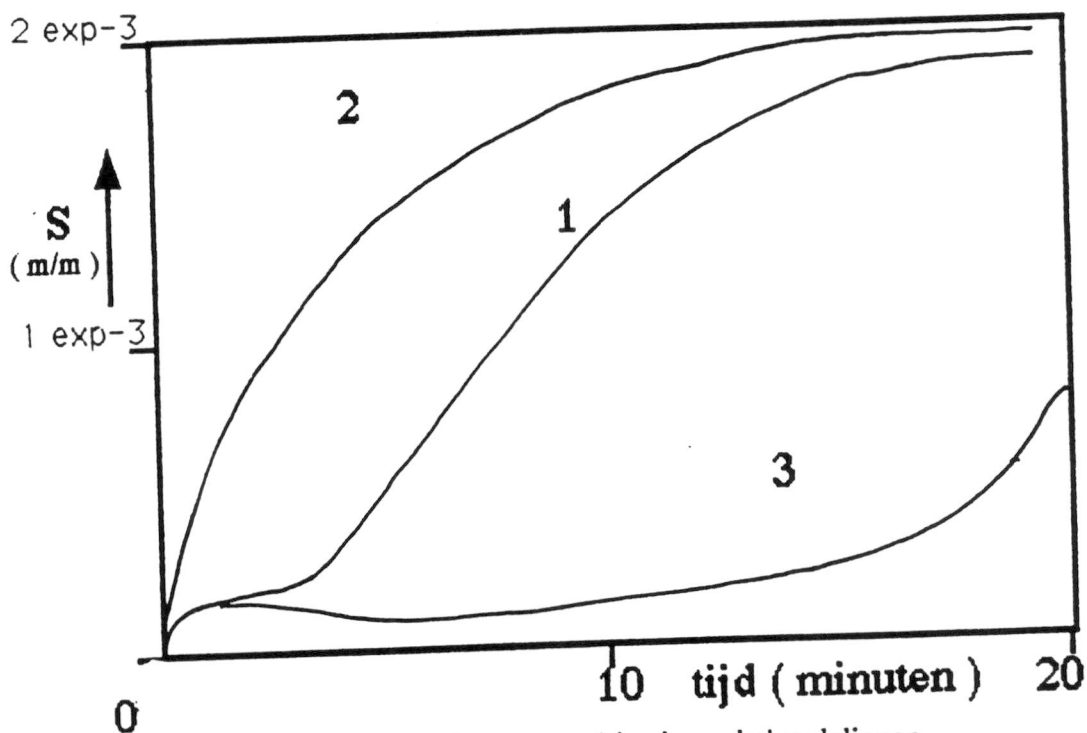
figuur 4.18 a Relatieve elektrostrictie-verlenging als functie van de spanning over de strip. Bepaald op 60, 80 en 100 °C na 5 en 10 minuten.. Dikte van de strip: 0.8 mm. Door de meetpunten na 5 minuten is een parabool getrokken. De algemene vergelijking hiervan is: $S = aV^2 + bV + c$. De constanten a, b en c. Zijn in tabel 4.2 vermeld.



figuur 4.18 b De verschuiving van het assenkruis en de permanente polarisatie

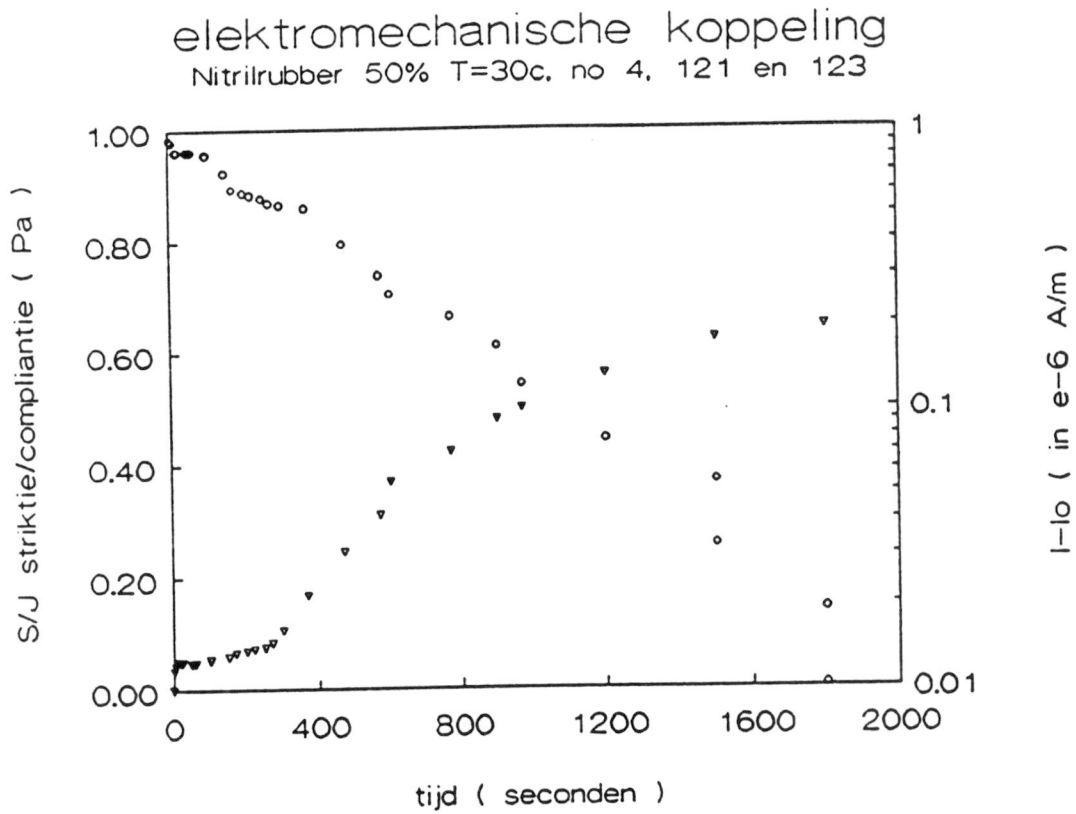


figuur 4.19 De verlenging ten gevolg van een wisselspanningsveld. De verlenging is uitgezet tegen de spanning over de strip. Stripdikte is 0.9 mm. De cijfers geven de volgorde waarin de hysteresevlinder doorlopen is. Bij 10 trad doorslag op.

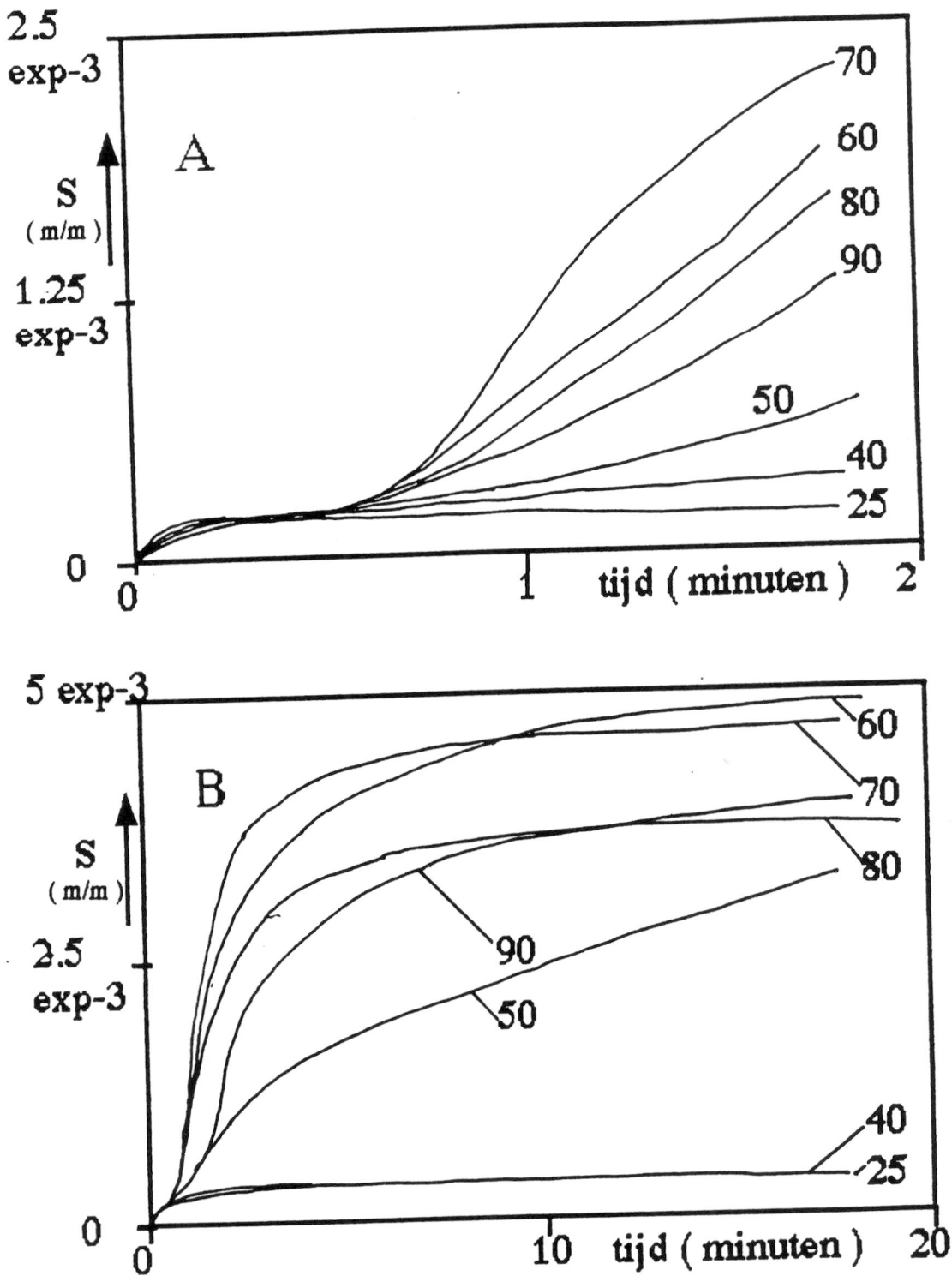


figuur 4.20 Elektrostrictie-verlenging na een drietal voorbehandelingen.

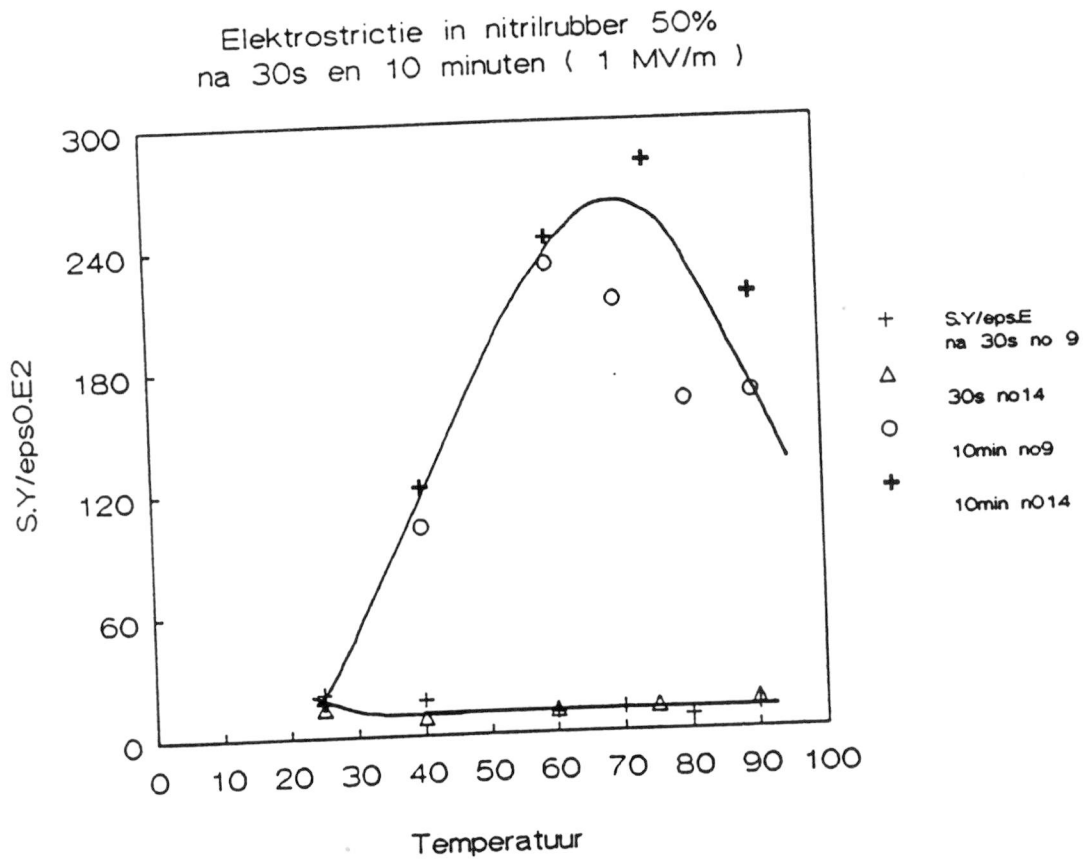
- 1: Meting na 20 uur rust.
- 2: Meting 20 minuten na de vorige.
- 3 Meting 20 minuten na de vorige, omgedraaide veldrichting. Spanning over de strip is 1 kV.



figuur 4.21 Verhouding van de elektrostrictieverlenging en de verlenging door een mechanische kracht in de 1 richting (▽), en de stroom door het proefstuk (o). De "rimpel" in de stroom wordt veroorzaakt door aan/uitschakelen van de thermostaatkast.

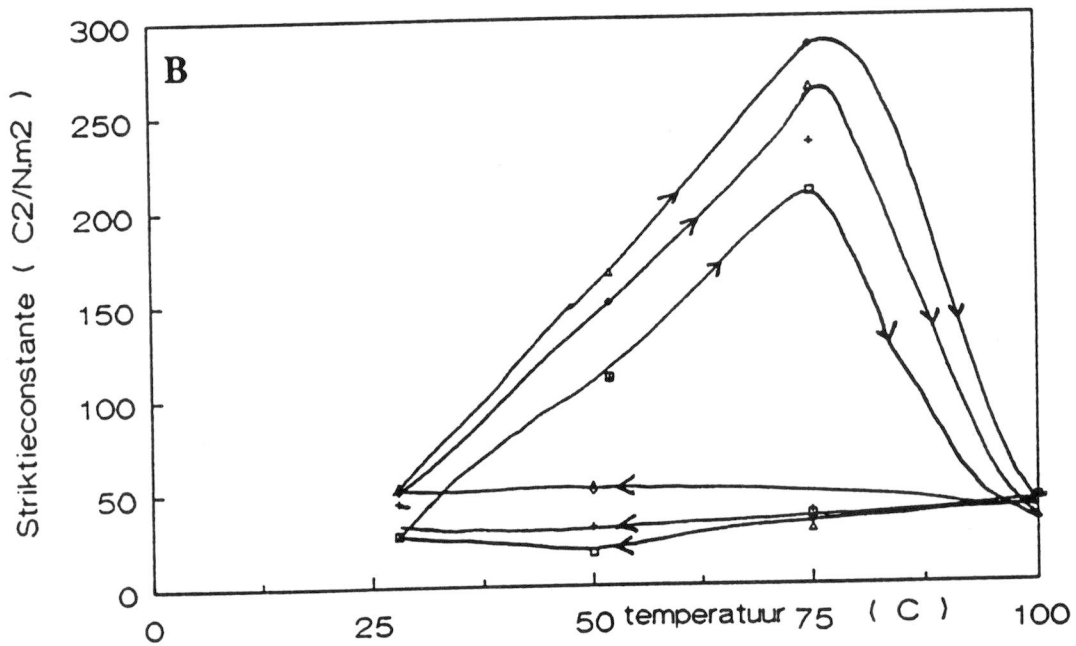
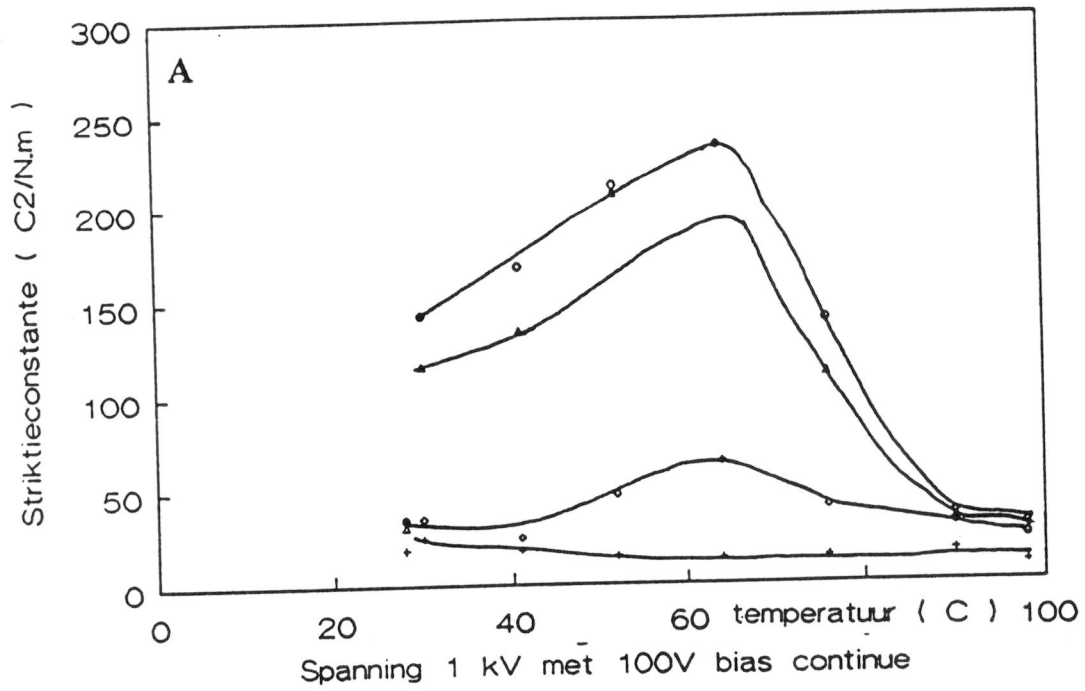


Figuur 4.22 a en b De elektrostrictieverlenging in de tijd bij verschillende temperaturen. Het monster is gepoold en voor elke meting is 20 uur gerust. De spanning over de strip is 1 kV. De eenheden van de verticale as zijn mV's. Dit is de aflezing van de verplaatsingsopnemer. 250 mV komt ongeveer overeen met $S = 2.5 \times 10^{-3}$. In de inzet (a) is de lengteverandering van de eerste twee minuten gevolgd.



figuur 4.23 Elektrostrictieconstante in nitrilrubber na 30 seconden (Δ en +) en 10 minuten (o en +). De meting is in duplo uitgevoerd aan twee verschillende strips. (Stripnummer 9 en 14.)

Elektrostriktie gewassen monster
Spanning 1 kV na polen op 90°C



figuur 4.24 Elektrostrictieconstante van gewassen monster. Boven: na polen op 90 °C. Onder: na een biasspanning van 100 V. Met de pijlen is de volgorde van de metingen aangeduid. Bij dalende temperatuur is het grote effect verdwenen.

Bijlage II foto's

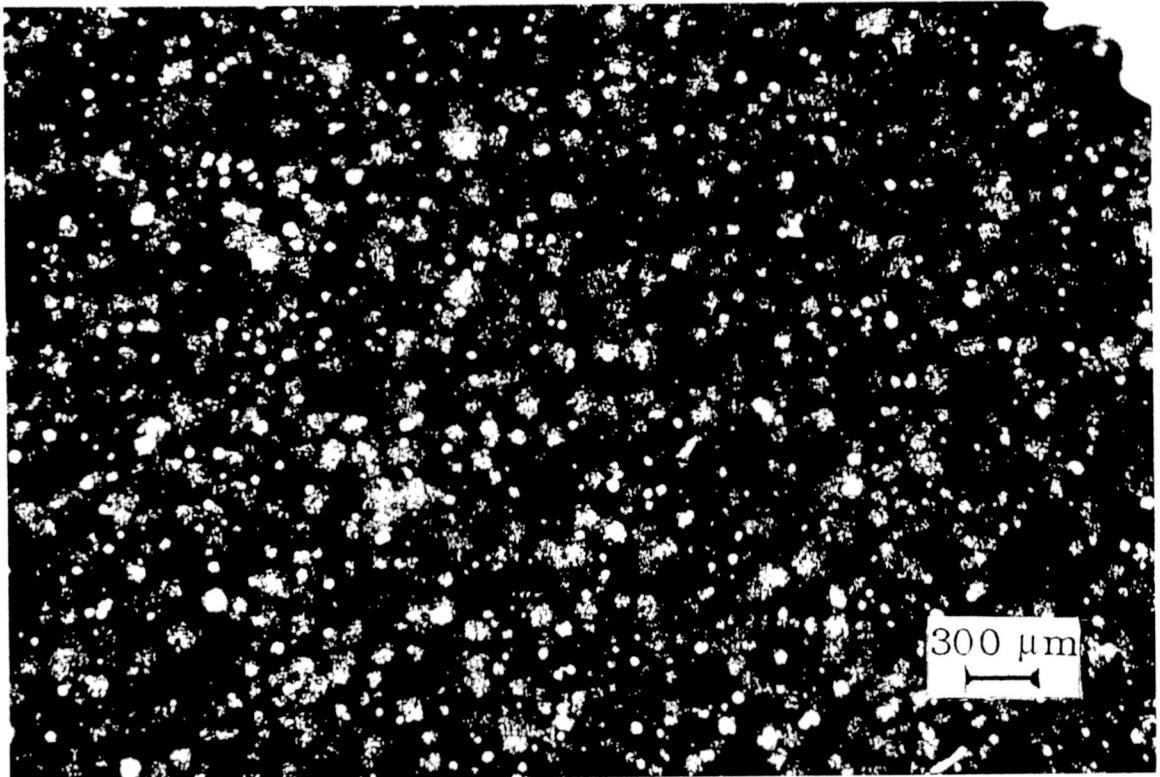


Foto 1 Donkerveldmicroscopie, 32 x vergroot

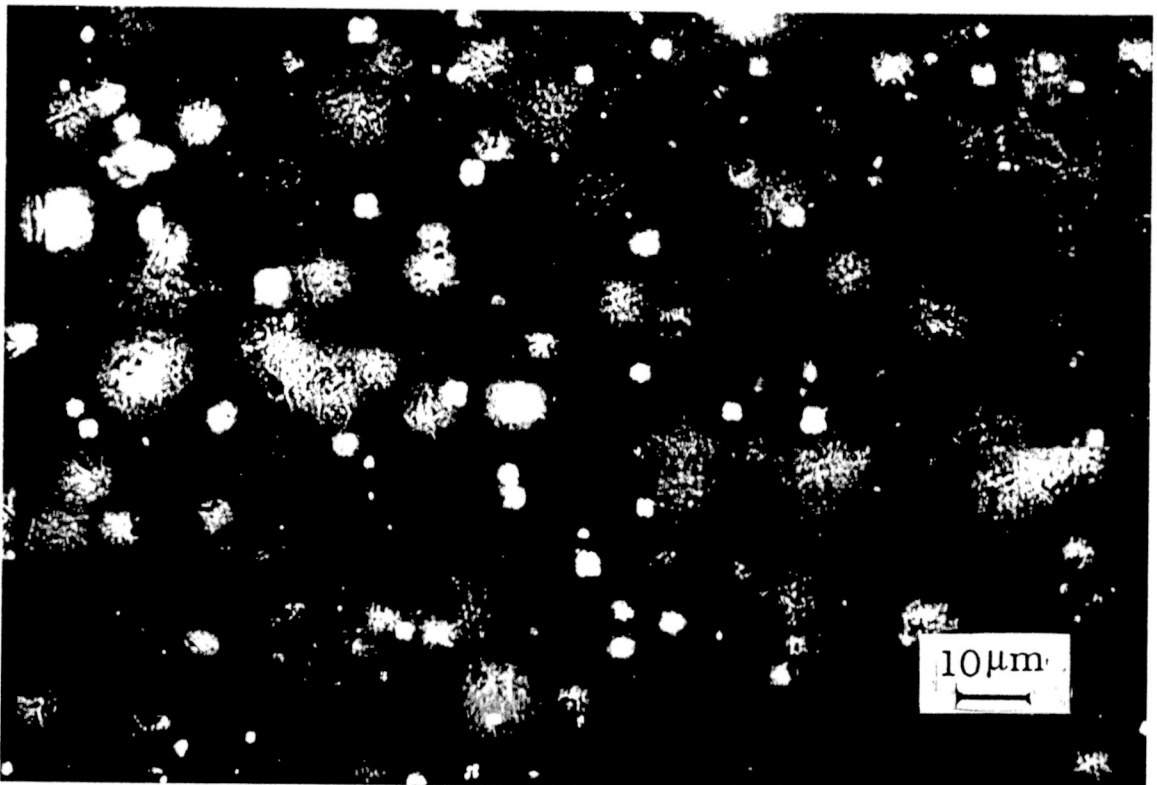


foto 2 Donkerveldmicroscopie 200 x vergroot



foto 3 Donkerveldmicroscopie 100 x vergroot

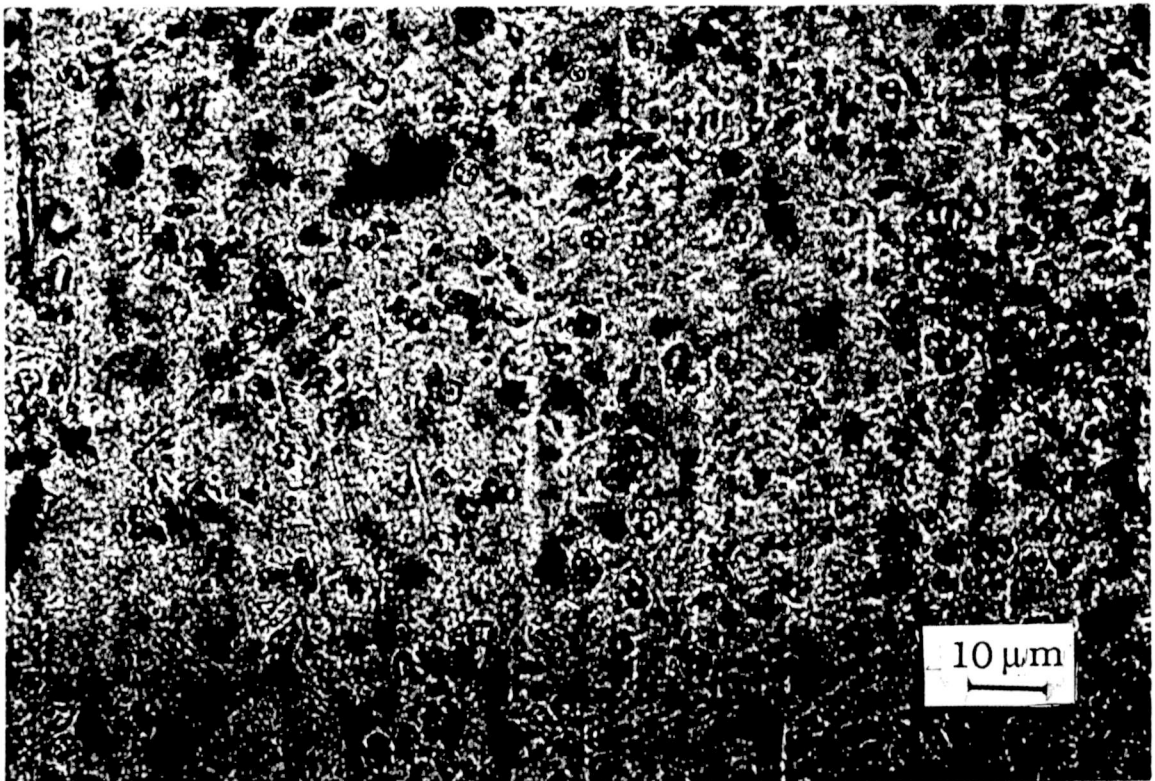


foto 4 Helderveldmicroscopie 100 x vergroot