

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Д.С. Быченко<sup>1), 2)</sup>, Я.Ю. Подрез<sup>1)</sup>, R. Sela<sup>3)</sup>, Д.В. Адамчук<sup>4)</sup>, В.К. Ксеневиич<sup>4)</sup>, N. Naveh<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,  
ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь, dzmitrybychanok@ya.ru

<sup>2)</sup>Томский государственный университет, пр. Ленина 36, 634050 Томск, Россия

<sup>3)</sup>Polymers and Plastics Engineering Dept., Shenkar College of Engineering and Design,  
5252626 Ramat Gan, Israel

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Электромагнитные свойства образцов хлоропренового каучука, подверженного деградации в различных условиях, экспериментально исследовались в диапазоне частот от 1 кГц до 1 ТГц. Установлено, что старение материала приводит к значительным изменениям значений его комплексной диэлектрической проницаемости. В исследуемом частотном диапазоне наблюдалось уменьшение значений диэлектрической проницаемости у образцов, подверженным термической обработке в масляной среде по сравнению с хлоропреновым каучуком, хранящимся в нормальных условиях. В свою очередь, для образцов каучука, подверженных термическому старению на воздухе, а также находящихся под воздействием интенсивного УФ-излучения, наблюдалось увеличение значений диэлектрической проницаемости.

**Ключевые слова:** хлоропреновый каучук; длительное ультрафиолетовое старение; термическая деградация; диэлектрическая спектроскопия.

## EFFECT OF AGING PROCESSES ON THE ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF CHLOROPRENE RUBBER

D. Bychanok<sup>1), 2)</sup>, Y. Padrez<sup>1)</sup>, R. Sela<sup>3)</sup>, D. Adamchuk<sup>4)</sup>, V. Ksenevich<sup>4)</sup>, N. Naveh<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Research Institute for Nuclear Problems Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus

<sup>2)</sup> Tomsk State University, 36 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia

<sup>3)</sup> Polymers and Plastics Engineering Dept., Shenkar College of Engineering and Design,  
5252626 Ramat Gan, Israel

<sup>4)</sup> Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus

The electromagnetic properties of chloroprene rubber after long-term ultraviolet ageing, oil immersion and thermal degradation were experimentally investigated in the frequency range from 1 kHz up to 1 THz. Ageing was shown in terms of the change in the complex dielectric permittivity. Within the whole investigated frequency range decrease of dielectric permittivity was observed after thermal treatment combined with oil immersion in comparison with chloroprene rubber stored under normal conditions. In contrast, thermal and ultraviolet ageing without immersion leads to increase of rubbers dielectric permittivity in all investigated frequency ranges.

**Keywords:** chloroprene rubber; long-term ultraviolet ageing; thermal degradation; dielectric spectroscopy.

### Введение

Хлоропреновый каучук (ХК) является одной из наиболее важных синтетических каучуковых смол, широко используемых в промышленности. Устойчивость к воздействию атмосферы, сопротивление растрескиванию под действием озона, хорошая устойчивость к открытому огню, адгезия к тканям и металлам, возможность использования в агрессивных средах - все эти качества ХК делают его незаменимым материалом для массового производства резинотехнических изделий. Поскольку изделия из ХК в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному воздействию окружающей среды, то важно контролировать протекающие в них процессы старения и деградации.

До настоящего времени большинство исследований было сосредоточено на изучении механических свойств ХК при старении, [1,2], а также на химическом анализе каучука для выявления новых функциональных групп, изменения плотности поперечных связей или изменения удельного веса в

процессе деградации. Существует всего несколько работ, посвященных исследованию электромагнитных характеристик ХК, а также их изменению при старении [3-4].

Методы диэлектрической спектроскопии позволяют получать ценную информацию об электромагнитных свойствах материалов, которая может быть использована при проектировании и производстве композитов с контролируемыми механическими и электромагнитными свойствами. В частности, электромагнитные характеристики важнейших технических и промышленных материалов исследовались в работах [5-7]. Стоит отметить большой класс работ, посвященных разработке материалов с улучшенными характеристиками для эффективного электромагнитного экранирования [8-9].

В данной работе представлены экспериментальные результаты широкополосных исследований электромагнитных (ЭМ) свойств хлоропренового каучука и сравнение их с результатами, полученными для образцов, подверженных длительному воздействию ультрафиолетового излучения,

термической обработке на воздухе и в масляной среде.

### Методика эксперимента

Ниже будут представлены результаты исследований свойств образцов на основе ХК пяти типов: А) чистый ХК, В) ХК, подверженный длительному воздействию УФ-излучения, С) ХК, хранящийся в масляной среде, D) ХК, подверженный термической деградации на воздухе и E) ХК, подверженный термической деградации в среде масла.

Для производства и вулканизации чистых образцов ХК серии А использовались следующие основные компоненты: неопрен (54 мас.%), сажа (20 мас.%), хлорированный пластификатор (16 мас.%). Помимо них в состав ХК вводились также антиоксидант и антиозонант [10]. В качестве отвердителя использовался 2-имидазолидинэтион и ускоритель на основе серы.

Чистые образцы ХК (серия А) были использованы для получения остальных серий образцов в соответствии со следующими процедурами лабораторной деградации:

серия В: УФ-старение в течение 254 дней согласно ASTM G-154 с использованием УФ-камеры старения ATLAS с люминесцентными радиометрическими калиброванными лампами UVA 340 нм;

серия С: пропитка в масле IRM 903 в течение 168 часов;

серия D: термическая деградация на воздухе в течение 72 часов при 100°C;

серия E: термическая деградация в масле в соответствии с ASTM D-471 (образцы погружались в масло IRM 903 на 35 дней при 100°C).

Электромагнитные свойства образцов серий А-Е исследовались при комнатной температуре с использованием традиционных методов широкополосной диэлектрической спектроскопии [11]. Поскольку исследуемые материалы были немагнитными, их электромагнитные характеристики полностью определяются комплексной диэлектрической проницаемостью, частотные зависимости которой измерялись в трех диапазонах: 1 кГц - 2 МГц, 26–37 ГГц (Ka-band) и 0.2-1.0 ТГц.

**Низкочастотные измерения.** Электромагнитные свойства образцов ХК в низкочастотном диапазоне (1 кГц - 2 МГц) исследовались с помощью импедансометра LCR Agilent E4980A. В данных экспериментах плоские образцы толщиной 1.9 мм помещались в пространство между обкладками конденсатора и измерялся их комплексный импеданс. Полученные экспериментальные данные затем использовались для расчета комплексной диэлектрической проницаемости.

**Микроволновые измерения.** Электромагнитный отклик полученных материалов в микроволновом диапазоне частот 26-37 ГГц измерялся с помощью скалярного анализатора цепей ELMIKA R2-408R. Образцы размером 7.2x3.4 мм и помещались в волновод для измерений модулей S-параметров ( $S_{21}$ ,  $S_{11}$  -отношения амплитуд прошедшей и отраженной волн к амплитуде падающей волны, соответственно). Процедура измерения подробно описана в работе [12]. Комплексная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась на основе полученных экспериментальных данных по методике,

описанной в [13].

**Терагерцовые измерения.** Измерения в терагерцовом диапазоне частот проводились с использованием ТГц-спектрометра во временной области «Т-спес» производства EKSPLA. Подробное описание экспериментальной установки представлено в [14]. Измерения комплексного коэффициента прохождения плоской волны, при нормальном падении на плоскопараллельный образец в свободном пространстве, проводились в диапазоне частот 0.2-1.0 ТГц. Диэлектрическая проницаемость затем рассчитывалась по методике [13].

### Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов диэлектрической проницаемости на основании полученных экспериментальных данных в низкочастотном, микроволновом и ТГц-диапазонах представлены на рис. 1 (а), (b), (с), соответственно [11]. На рис. 1 наблюдается хорошая согласованность между экспериментами в разных частотных диапазонах. Общий и универсальный результат для всех частотных диапазонов можно сформулировать следующим образом. На рис. 1 хорошо видно, что термическая деградация в масляной среде приводит к уменьшению как вещественной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости во всех частотных диапазонах. Ультрафиолетовое и термическое старение в воздушной среде, наоборот, приводят к увеличению значений диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

Анализ рис. 1 показывает, что УФ-старение оказывает наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость образцов ХК на низких частотах, а термическая деградация - в микроволновом и терагерцовом диапазонах. Пропитка маслом оказывает незначительное влияние на спектры диэлектрической проницаемости, особенно на высоких частотах.

Рассмотрим более подробно зависимости  $\epsilon$  для каждого частотного диапазона. Квазистатические значения диэлектрической проницаемости ХК находятся в соответствии с более ранними исследованиями [3, 4]. Из низкочастотных спектров на рис. 1 (а) видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости уменьшается с частотой. Мнимая часть  $\epsilon$  в целом увеличивается. Это типичное квазидебаевское поведение, характерное для полимеров в низкочастотном диапазоне. В частности, уменьшение реальной части диэлектрической проницаемости с частотой напрямую связано с дебаевской релаксацией, вызванной задержкой ориентации диполей в высокочастотном осциллирующем электрическом поле [15, 16].

Термическая деградация и УФ-старение на воздухе приводят к увеличению значений диэлектрической проницаемости во всех рассматриваемых диапазонах частот. Это объясняется тем, что при воздействии высоких температур или УФ-излучения на воздухе в ХК образуются полярные карбоксильные и гидроксильные группы, обладающие высокой поляризуемостью [17]. В этом случае эффективная диэлектрическая проницаемость материала возрастает. Из рис. 1 (а) видно, что в низких частотах ультрафиолетовая деградация оказывает

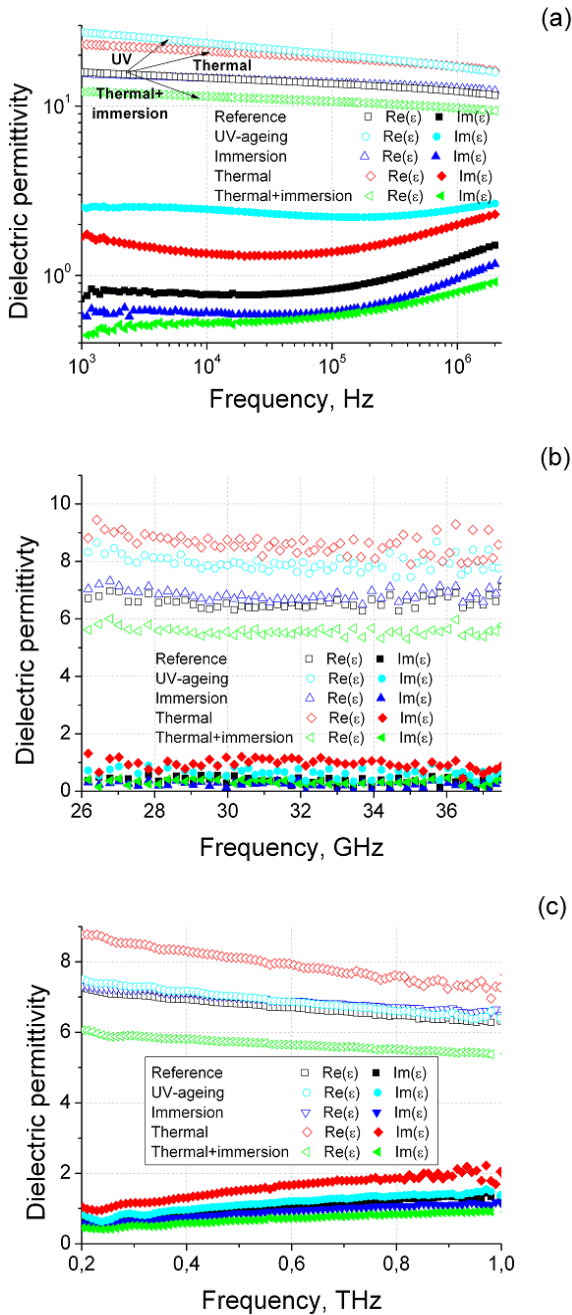


Рис. 1. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости материалов ХК в низких частотах (а) в Ka-диапазоне (б) и в терагерцовом диапазоне (с)

Fig. 1. Frequency dependence of dielectric permittivity  $\epsilon$  of CR materials in low frequency (a) in the Ka-band (b) and in terahertz range (c)

наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость. Между тем, диэлектрическая проницаемость образцов, подверженных воздействию УФ, наиболее интенсивно уменьшается с частотой по сравнению с другими образцами. При частотах выше 1 МГц значения  $\text{Re}(\epsilon)$  образцов, подвергшихся УФ- и термической деградации, становится сопоставимым.

Анализ рис. 1 (б) показывает, что исследуемые образцы имеют практически постоянную диэлектрическую проницаемость в диапазоне 26–37 ГГц.

(а)

Это хорошо согласуется со многими предыдущими исследованиями диэлектрических материалов [18], которые обычно обладают слабой дисперсией в этом относительно узком диапазоне частот. Аналогично результатам в низкочастотной области термическое воздействие и УФ-старение на воздухе приводят к увеличению значений  $\epsilon$ . Стоит отметить, однако, что в микроволновом диапазоне термическая деградация оказывает наибольшее влияние на значения диэлектрической проницаемости.

(б)

Общий характер частотных зависимостей  $\epsilon$ , который наблюдался на низких частотах и в микроволновом диапазоне, также сохраняется и в терагерцовой области (рис.1 (с)). Важно отметить, что рост  $\text{Im}(\epsilon)$  на таких высоких частотах делает материал ХК хорошо поглощающим и непрозрачным для электромагнитных волн. В этом диапазоне УФ-старение, а также пропитка маслом образцов ХК приводят к незначительному увеличению их значений диэлектрической проницаемости. Образцы, подверженные термическому старению на воздухе и в масле, имеют повышенную и пониженную диэлектрическую проницаемость в терагерцовом диапазоне, соответственно.

(с)

### Заключение

Широкий спектр применений материалов на основе ХК требует эффективных, компактных способов диагностики их старения и деградации. Как показано выше, измерения  $\epsilon$  в широком диапазоне частот могут быть источником важной и полезной информации о деградации материала.

Результаты, полученные на основе методов широкополосной диэлектрической спектроскопии, представленные в данной работе, позволяют установить связь между деградацией ХК и изменением его диэлектрической проницаемости. Для случая термической деградации в масляной среде наиболее вероятными механизмами деградации являются набухание и экстракция пластификатора в сочетании с химическими механизмами, такими как реакции дегидрохлорирования. В случае термической и УФ деградации на воздухе наиболее вероятным является механизм образования полярных карбоксильных и гидроксильных групп. Установлено, что в диапазоне частот 1 кГц - 1,0 ТГц термическая деградация ХК в масляной среде приводит к уменьшению как вещественной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Ультрафиолетовое и термическое воздействие на ХК на воздухе, наоборот, приводит к увеличению диэлектрической проницаемости образцов.

### Библиографические ссылки / References

1. Siti Zuliana Salleh, Hana Ismail, and Zulki i Ahmad. The effect of pre-and post-electron beam irradiation on the properties of nr/rcr blends. In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing 2017; 1865: 040020.
2. A Saritha Chandran and Sunil K Narayanankutty. An elastomeric conducting composite based on polyaniline coated nylon rubber and chloroprene rubber. *European Polymer Journal* 2008; 44(7): 2418-2429.
3. Kuwahara H., Sudo S., Iijima M., and Ohya S. Dielectric properties of thermally degraded chloroprene rubber. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95(12): 2461-2466.
4. Das A., Ghosh A.K., and Basu D.K. Evaluation of physical and electrical properties of chloroprene rubber and natural

- rubber blends. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 2005; 58(5): 230-238.
5. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Poushali Bhawal, Shek. Mahammad Nasim Ali, and Narayan Chandra Das. Superior electromagnetic interference shielding effectiveness and low percolation threshold through the preferential distribution of carbon black in the highly exible polymer blend composites. *Polym. Compos.* 2019.
  6. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Krishnendu Nath, and Narayan Ch Das. Investigation of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of preferentially distributed conductive filler in highly flexible polymer blends nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2019; 118: 75-89.
  7. Subhadip Mondal, Lalatendu Nayak, Mostafizur Rahaman, Ali Aldalbahi, Tapan K. Chaki, Dipak Khastgir, and Narayan Ch Das. An effective strategy to enhance mechanical, electrical, and electromagnetic shielding effectiveness of chlorinated polyethylene-carbon nanofiber nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2017; 109: 155-169.
  8. Revathy Ravindren, Subhadip Mondal, Krishnendu Nath, and Narayan Ch Das. Prediction of electrical conductivity, double percolation limit and electromagnetic interference shielding effectiveness of copper nanowire filled exible polymer blend nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 2019; 164: 559-569.
  9. Subhadip Mondal, Sabyasachi Ghosh, Sayan Ganguly, Poushali Das, Revathy Ravindren, Subhashis Sit, et al. Highly conductive and exible nanostructured carbon-based polymer nanocomposites with improved electromagnetic-interference-shielding performance. *Materials Research Express* 2017; 4(10): 105039.
  10. Rubber compound 70-075-12, Gumian Ltd., Lod, Israel.
  11. Sela R., Bychanok D., Padrez Y., Adamchuk D., Ksenovich V., Naveh N. et al. Electromagnetic properties of chloroprene rubber after long-term ultraviolet ageing, oil immersion and thermal degradation. *Materials Research Express.* 2019; 6(7): 075327.
  12. Bychanok D., Gorokhov G., Meisak D., Plyushch A., Kuzhir P., Sokal A., et al. Exploring carbon nanotubes/BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites as microwave absorbers. *Progress in Electromagnetics Research C* 2016; 66: 77-85.
  13. Standard test method for measuring relative complex permittivity and relative magnetic permeability of solid materials at microwave frequencies. ASTM d5568-08, 2009.
  14. Bychanok D., Angelova P., Paddubskaya A., Meisak D., Shashkova L., Demidenko M., et al. Terahertz absorption in graphite nanoplatelets/poly(lactic acid) composites. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2018; 51(14):145307.
  15. Andrew K Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1999; 32(14): R57.
  16. Bychanok D., Kuzhir P., Maksimenko S., Bellucci S., and Christian Brosseau. Characterizing epoxy composites filled with carbonaceous nanoparticles from dc to microwave. *Journal of Applied Physics* 2013; 113(12): 124103.
  17. Ehsani M., Borsi H., Gockenbach E., Morshedean J., Bakhshandeh G.R., and Shayegani A.A. Effect of aging on dielectric behavior of outdoor polymeric insulators. In *Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on, IEEE, 2004*; 1: 312-315.
  18. Bill Riddle, James Baker-Jarvis, and Jerzy Krupka. Complex permittivity measurements of common plastics over variable temperatures. *IEEE Transactions on Microwave theory and techniques* 2003; 51(3): 727-733.