

# 天然橡胶热氧老化的太赫兹介电谱研究

张献生<sup>1</sup>, 常天英<sup>1\*</sup>, 崔洪亮<sup>2</sup>, 刘陵玉<sup>1</sup>, 李羿璋<sup>1</sup>

<sup>1</sup>山东省科学院自动化研究所, 山东 济南 250014;

<sup>2</sup>中国科学院重庆绿色智能研究院, 重庆 400714

**摘要** 介电谱技术是一种利用宏观介电参数分析微观结构变化的技术。相比于微波频段,太赫兹介电谱含有丰富的指纹谱信息,能反映物质内部多种运动模式。在太赫兹频段研究了天然橡胶制品热氧老化后的介电谱,进而分析了分子结构的变化。研究结果表明,经过不同老化时间后,样本的太赫兹介电常数的实部和虚部均具有明确的变化规律,且与材料在老化中的微观结构变化相对应。对测试得到的太赫兹介电谱数据进行拟合,获得了相应的零频介电常数、光频介电常数和介电强度,从分子整体结构的角度分析了橡胶老化过程中材料的极性结构和分子间的网络化结构与分子链分解和交联的关系。研究结论表明,太赫兹介电谱在材料老化无损检测方面具有潜在的应用价值。

**关键词** 材料; 太赫兹; 天然橡胶; 热氧老化; 介电谱; 拟合函数

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1214001

## Terahertz Dielectric Spectra for Thermal Oxygen Aging of Natural Rubber

Zhang Xiansheng<sup>1</sup>, Chang Tianying<sup>1\*</sup>, Cui Hongliang<sup>2</sup>, Liu Lingyu<sup>1</sup>, Li Yizhang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Automation, Shandong Academy of Sciences, Jinan, Shandong 250014, China;

<sup>2</sup>Chongqing Institute of Green Intelligence, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China

**Abstract** Dielectric spectral technique is the technique to analyze microstructural changes by means of macroscopic dielectric parameters. Compared with microwave ones, terahertz dielectric spectra contain rich fingerprint information and can reflect multiple motion modes within materials. In this paper, the dielectric spectra in the terahertz spectral band of natural rubber after thermal aging are investigated and the corresponding changes in the molecular structures are further analyzed. The research results show that both the real and imaginary parts of terahertz dielectric constants of samples possess definite change laws, which is corresponding to the microstructural changes during aging of materials. In addition, the acquired terahertz dielectric spectral data is fitted to obtain the corresponding dielectric constant at zero frequency, dielectric constant at optical frequency and dielectric strength. From the standpoint of overall structures of molecules, the relationship of the polar structures and intermolecular network structures during aging with the decomposition and crosslink of molecule chains is analyzed. The research conclusion indicates that terahertz dielectric spectra have potential application value in non-destructive detection of aging materials.

**Key words** material; terahertz; natural rubber; thermal oxygen aging; dielectric spectrum; fitting function

**OCIS codes** 160.5470; 040.2235; 120.4290

## 1 引 言

天然橡胶制品有良好的绝缘性和弹性,被广泛用于于电气绝缘、包装、医疗和运输设备中<sup>[1]</sup>。但是,橡胶制品在使用过程中不可避免地会受到周

围环境的影响而缓慢老化,其应用性能也大大降低。老化是一种缓慢而复杂的化学反应过程,因配方和分子结构不同而存在差异,但是从分子角度可以将其归结为聚合物分子链的断裂和交联,并伴随氧化反应。断裂和交联是两个相互竞争的

收稿日期: 2020-06-29; 修回日期: 2020-07-28; 录用日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61705120)、山东省自然科学基金(ZR2019PF008)

\* E-mail: tchang@jlu.edu.cn

过程,是高分子材料老化中普遍存在的现象,最终导致的结果也是截然相反的,分子链断裂导致材料变软裂解,交联的结果则是变硬变脆,已有的关于橡胶材料老化的研究也多从这两方面进行分析<sup>[2-6]</sup>。

研究老化的目的一方面在于寻找更好的抗老化配方,另一方面在于建立更实用的检测方法。经过数十年的发展,尽管检测方法多种多样,但都可以归结为物理和化学检测<sup>[7-9]</sup>。目前较成熟的化学方法都是建立在分子结构的分析上,精度高,但是具有破坏性并且费时。物理方法则是观察橡胶表象,其只能作为基础手段,因此橡胶老化的检测技术仍在不断探索中。基于微观极化与宏观介电的关系,利用分子结构的变化能够对宏观介电特性进行表征,因此通过介电谱技术能够实现对材料老化的检测,并且该检测是无损的。现有的介电谱技术多采用微波频段,并以材料介电损耗变化的检测结果为依据<sup>[10-11]</sup>。本文把频率提升到太赫兹频段,使得带宽更宽,且材料微观模态在太赫兹频段的运动含有松弛型极化和共振型极化,模态的运动形式呈多样化<sup>[12-14]</sup>。利用太赫兹介电谱不仅能够分析热氧老化过程中聚合物极性和损耗的变化,还能更深入地分析判断分子链断裂和交联的比重及由其导致的极性基团和结晶现象的变化。在已有的文献以及我们前期的研究中,太赫兹介电谱在高分子类材料老化检测中表现良好<sup>[15-16]</sup>。随着高灵敏度太赫兹时域谱(THz-TDS)的发展,太赫兹技术在材料特性检测和缺陷成像等方面将得到广泛应用<sup>[17-19]</sup>。

## 2 老化分析

橡胶制品的热氧老化反应是一种自催化的自由基链式反应,经历链起始、链转移、链增长和链终止的阶段。在链起始阶段,分子链受热分解,发生脱氢反应,产生游离态氢离子和脱氢后的分子链<sup>[20-21]</sup>。

由于外部氧原子的入侵,脱去氢的分子链与氧原子结合形成过氧化物,即发生链增长反应,氢离子则与氧反应产生水。

含有氧离子的过氧化物分子链不稳定,继续与其他分子结构发生反应,并产生水。在这一过程中,分子链环化、突变、降解与增长同时发生,并伴随着酮、酯和醛等复杂的氧化物产生。最后一步则是链终止反应,即分子链分解或交联进而形成较为稳定的结构。

通过以上反应机理可以看出,在老化过程中,分子链处于不断的降解和交联反应中,具有极性结构的酮和酯等基团在反应中不断被制造出来,作为最终产物不再参与化学反应,而终止阶段的交联反应使得橡胶分子结构形成了更大的网状结构。极性基团的增加将导致材料在太赫兹场中的极化性能增强,介电强度增大,而网络化结构则使得共振型极化得到增强,因此通过分析材料的太赫兹介电参数,能够实现材料老化过程的检测和判断。

## 3 样本和实验

本文使用的样品配方和含量如表1所示,其中PHR为质量份,样品的尺寸为50 mm×50 mm×0.5 mm。采用的老化方法遵循标准ASTM D572-04<sup>[22]</sup>。老化温度为100 °C,循环通风。每三天取出三个样品,共持续老化了60 d。

表1 样本的成分和含量

Table 1 Ingredients of samples and their contents

Sample	PHR	Chemical formula
Natural rubber	100	$C_5 H_8$
Zinc oxide	5	ZnO
Stearic acid	1	$C_{18} H_{36} O_2$
1H-benzo[d]imidazole-2-thiol	1	$C_7 H_6 N_2 S$
Poly(1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-quinoline)	1	$(C_{12} H_{15} N)_n$
Carbon black	40	C
Dicumyl peroxide	2	$C_{18} H_{22} O_{18}$
Di(morpholin-4-yl) disulphide	1.5	$C_8 H_{16} N_2 O_2 S_2$
N-cyclohexylbenzo[d]thiazole-2-sulfonamide	1.5	$C_{13} H_{16} N_2 O_2 S_2$
Tetramethylthiuram disulfide	1	$C_6 H_{12} N_2 S_4$
Hexamethylene tetramine	4	$C_6 H_{12} N_4$

从老化箱中取出样品后,密封保存。在测试时将样品放置在充满干燥空气的密闭空间中,测试环境温度为 23 ℃,湿度小于 3%,测试三个样本的复折射率参数,取其平均值,复介电常数与复折射率关系<sup>[23]</sup>为

$$\epsilon_r' = n^2 - \kappa^2, \quad (1)$$

$$\epsilon_r'' = 2 \cdot n \cdot \kappa, \quad (2)$$

式中:  $\epsilon_r'$  为介电常数实部;  $\epsilon_r''$  为介电常数虚部;  $n$  为折射率实部;  $\kappa$  为折射率虚部。

## 4 结果分析

原胶是由异戊二烯单体聚合而成的,具有对称的分子结构且是非极性的<sup>[24]</sup>。但是,硫元素和其他添加剂的加入使得橡胶制品表现出了较强的极性 or 分散性。连接到聚异戊二烯分子链上的硫原子如图 1 所示<sup>[2,25]</sup>,其中  $S_2$  和  $S_x$  分别为双、多硫键,accel 表示与多硫键连接的硫化剂的其他部分。

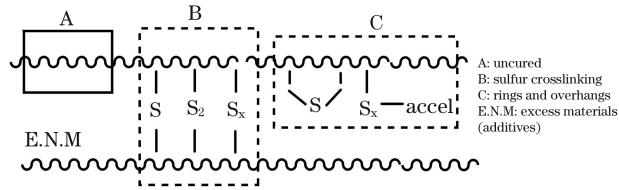


图 1 聚异戊二烯分子的结构示意图及简化的硫化结构

Fig. 1 Structural diagram of poly-isoprene molecule and simplified vulcanization structure

添加物被添加到聚异戊二烯分子链的支链,形成了分支结构。例如硫化后,硫原子与 C—H 链上的  $\alpha$  键或双键结构结合,从而产生单、双或多硫键,这破坏了分子结构的对称性并导致了极性增加。其他添加剂例如炭黑和氧化锌粘附在分子链支链上,也会增加材料极性<sup>[26-27]</sup>。测试的未老化的样本介电参数如图 2 所示,可以看出,测试结果与这一解释吻合较好。

图 2 中的曲线是三个未老化橡胶样本数据的平

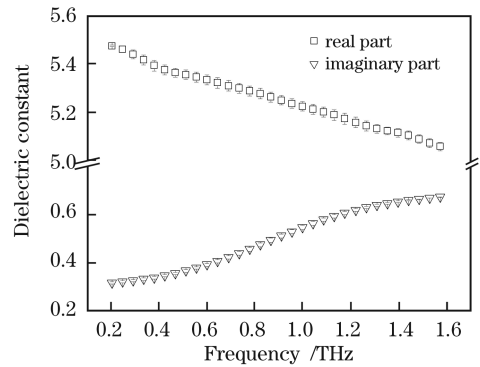


图 2 未老化橡胶样本的介电常数曲线

Fig. 2 Dielectric constant curves of unaged rubber sample

均值,其中介电常数实部的最大误差是 0.44%,介电常数虚部的最大误差是 1.8%,其他橡胶样本的测试环境和数据计算方法均相同。橡胶中的添加剂含量相对较少,并且在热氧环境下添加剂分子结构的稳定性强于橡胶中原胶分子结构的稳定性。橡胶制品的热氧老化主要是原胶分子链的化学反应。另外,添加剂中的元素附着于主要分子链上,其自身也有分解和再聚合反应。老化样本如图 3 所示,从外观看,老化样本的颜色没有出现明显的变化,但是变硬变脆,这是分子链交联的最终结果。分子链的交联往往导致游离态的基团减少,分散性能降低。图 4 是样本在热氧老化过程中的太赫兹介电常数曲线,可以看出,样本的介电常数的实部和虚部都随着老化时间的增加而增大。

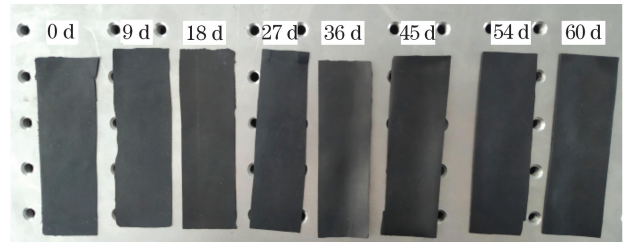


图 3 部分老化后的样本

Fig. 3 Partially aged samples

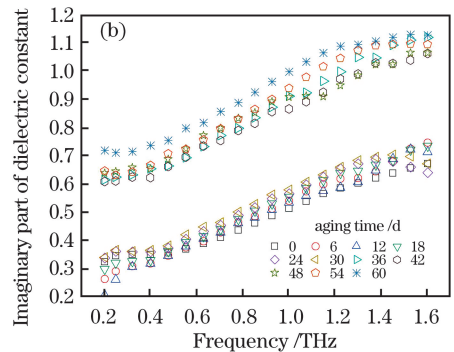
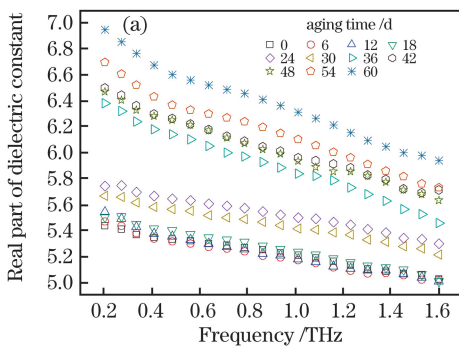


图 4 样本在热氧老化过程中的太赫兹介电常数曲线。(a)实部;(b)虚部

Fig. 4 Terahertz dielectric constant curves during thermal oxygen aging of samples. (a)Real part; (b) imaginary part

由图 4 还可以看出,介电常数的实部和虚部与老化时间都有一定的对应关系,例如老化 60 d 之后,样本的介电常数实部介于 6.0~7.0 之间,与未老化样本的介电常数(5.0~5.4)相比有明显的增加,并且介电常数曲线的斜率绝对值增加,变化趋势明显。这在窄带宽的微波频段是难以观察到的,介电常数曲线的斜率与材料极性相关,因此通过介电常数曲线斜率的变化可以推断极性结构的变化。样品介电常数的实部和虚部在热氧老化过程中是整体增加的,这说明橡胶老化后出现了分子链交联,形成

了网络结构。同时,外部氧原子入侵并与分子结合产生了较多的极性结构支链和极性基团(酮、酯等),这也是导致这一现象的主要因素。将老化时间与介电常数一一对应起来,即每个老化时间都有一个确定的介电常数,将其作为检测并确定老化状态的潜在依据。此外,通过分析介电常数的变化速率,可检测材料在老化过程中偏离原特性的速度。1.0 THz 频率处的介电常数实部和虚部的变化率如图 5(a)所示,介电常数实部曲线的平均斜率与老化时间的关系如图 5(b)所示。

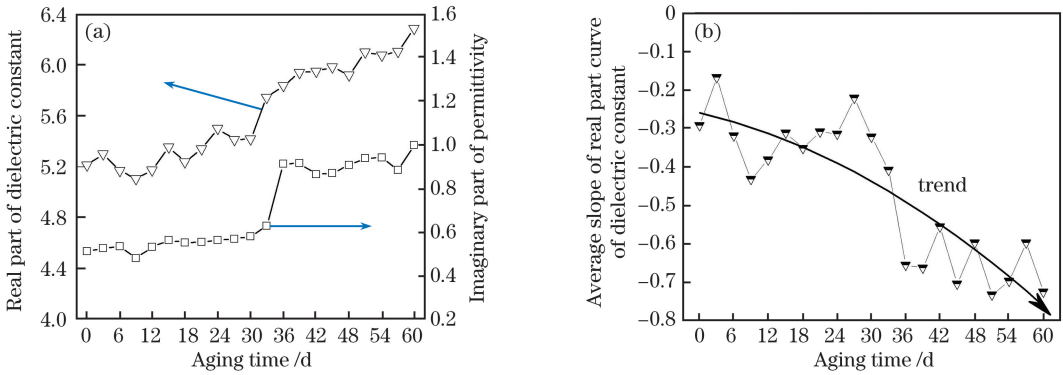


图 5 1.0 THz 频率点处的介电常数曲线。(a)介电常数实部和虚部随老化时间的变化;(b)介电常数实部曲线的平均斜率随老化时间的变化

Fig. 5 Dielectric constant curves at 1.0 THz frequency point. (a) Real and imaginary parts of dielectric constant versus aging time; (b) average slope of real part curve of dielectric constant versus aging time

介电常数的变化速率在一定程度上能够表征老化速率。如图 5(a)所示,在老化初期,材料介电常数是平缓增加的,甚至有下降的趋势。此时,烃类分子链的反应尚未大规模开始,硫化物反应率先开始,原来存在于分子中的游离态的硫原子与 C—H 链交联,并建立长桥,同时硫化物自身分解为短链分子、环状硫化物和游离态硫等,这被认为是老化过程的第一步(软老化)<sup>[28]</sup>。随着老化的进行,烯烃双键断裂,产生交联(硬老化)。而在 30~36 d 之间,介电常数出现了较大幅度的变化,材料在这一段时间内的老化速率加快。从图 5(b)也可以看出,老化的加快导致分子结构的重组加快,实部曲线的斜率(绝对值)增大的速度较快。

为了更好地分析分子结构的变化,以便将老化时间和状态对应起来,本文采用拟合函数对介电参数进行拟合。拟合得出的分子链局部共振情况和介电强度变化情况更好地佐证了我们的检测结果。由于太赫兹波段处于微波段和光频段的结合处,聚合物在太赫兹频率下出现松弛极化和共振的双重现象,因此对于松弛极化,本文采用改进的 Debye 方程进

行拟合<sup>[29]</sup>:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon'}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

式中:  $\bar{\tau}$  是平均弛豫时间;  $\epsilon'$  是平均弛豫强度;  $\alpha$  是系数;  $\epsilon(\omega)$  为与频率有关的介电常数,其中  $\omega$  是角频率;  $\epsilon_{\infty}$  为光频介电常数。在太赫兹频段,对于共振导致的介电现象,本文采用洛伦兹模型进行研究。这种模型适用于固体材料的介电表述,对于多个振动模式,介电常数<sup>[30]</sup>可以表示为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^m \frac{\epsilon'_k \cdot \omega_{c,k}^2}{\omega_{c,k}^2 - \omega^2 - j\omega\gamma_k}, \quad (4)$$

式中:  $\epsilon'_k$ 、 $\omega_{c,k}$ 、 $\gamma_k$  分别为第  $k$  次共振的介电强度、共振频率和阻尼系数;  $m$  为振动模式个数。综合(3)、(4)式,采用的函数模型为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon'}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{1-\alpha}} + \sum_{k=1}^m \frac{\epsilon'_k \cdot \omega_{c,k}^2}{\omega_{c,k}^2 - \omega^2 - j\omega\gamma_k}. \quad (5)$$

同时,采用的约束条件为

$$\Delta h = \sum \left( \frac{d_{\text{fit}} - d_{\text{meas}}}{d_{\text{meas}}} \right)^2 \leq 10^{-2}, \quad (6)$$

式中： $\Delta h$  为拟合计算数据值与测试数据值的相对误差平方和； $d_{\text{fit}}$  为拟合计算的数据值； $d_{\text{meas}}$  为测试数据值。即拟合数据与测试数据的误差小于 1%。选择对介电常数的虚部进行拟合，这是因为介电常数的虚部表征了材料对太赫兹波能量的吸收，

微观结构的共振和极化损耗往往能在虚部中体现出来。利用拟合函数，对不同老化天数下样本的测试数据进行拟合，并计算出零频和光频下的介电常数实部，进而计算出介电强度，结果如图 6 所示。利用 (5) 式进行拟合时，太赫兹频段内含有两个共振频率点即 frequency\_1 和 frequency\_2，所得出的全部共振频率及变化趋势如图 7 所示。

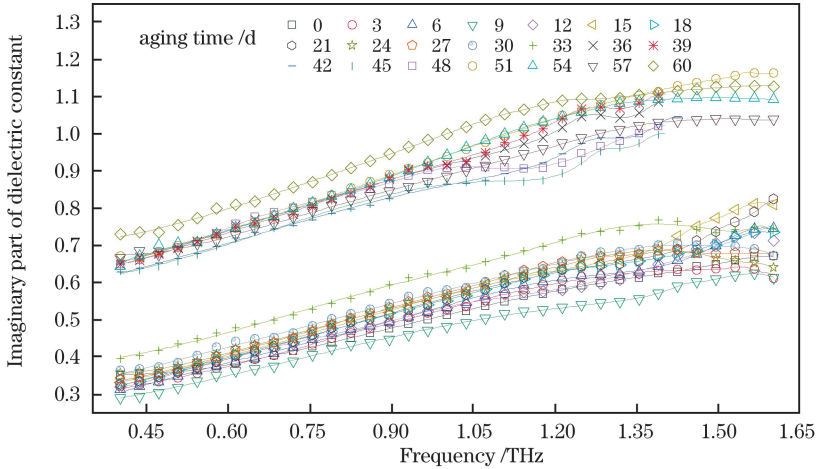


图 6 拟合的介电常数虚部曲线

Fig. 6 Fitted imaginary parts of dielectric constants

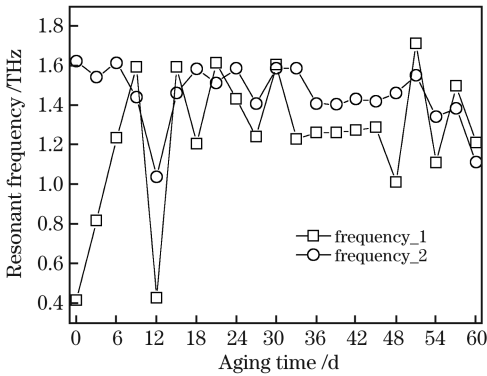


图 7 拟合得到的共振频率点的分布曲线

Fig. 7 Distribution of resonant frequency points obtained by fitting

共振频率点来源于分子链的局部微弱共振。由于聚合物绝大部分的分子内共振处于中红外区间，只有极少部分的分子间或者分子链局部共振处于太赫兹频段，共振强度较弱<sup>[31]</sup>。从图 7 拟合后的结果可以看出，在老化过程中，共振的频率点没有出现较大的变化。这说明分子链没有大范围降解，只有部分被降解和氧化，而较多的分子链参与了交联反应，氧原子也参与其中，这与前文橡胶老化过程中分子链变化趋势的分析是一致的。此外，从拟合函数得

出的零频介电常数 ( $\epsilon_0$ ) 表征了材料在静电场下的极化特性，光频的介电常数 ( $\epsilon_\infty$ ) 与光频区的折射率  $n$  有关 ( $\epsilon_\infty = n^2$ )，介电强度 ( $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) 表征的材料的电特性与极性结构密切相关。通过拟合得出的介电强度曲线如图 8 所示。

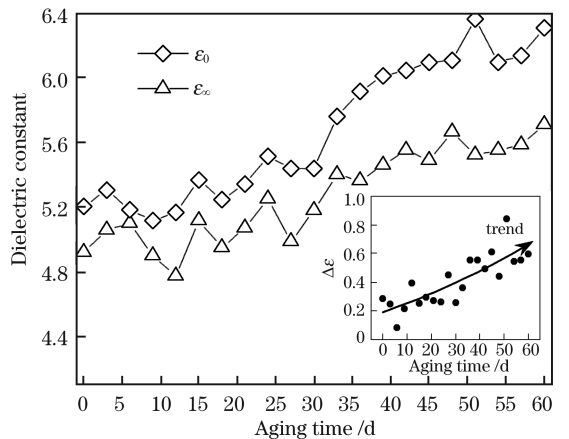


图 8 零频介电常数实部、光频介电常数实部与介电强度  
Fig. 8 Real part of dielectric constant at zero frequency, real part of dielectric constant at optical frequency, and dielectric strength

从图 8 中可以看出，随着老化时间的增加，零频介电常数  $\epsilon_0$  和光频介电常数  $\epsilon_\infty$  的实部都增大。零

频介电常数  $\epsilon_0$ 。能够表征极性结构在静电场下的极化特性。橡胶结构中的大分子链发生降解和氧化后,产生了醛、酮和羰基等,它们和添加剂中的硫、氮、锌的氧化物在太赫兹频率下难以发生定向极化,但是在静电场下却能够发生。 $\epsilon_\infty$  是由电子极化、晶体中的原子极化或者离子极化导致的。引起  $\epsilon_\infty$  增加的原因有两方面:一方面是不不断入侵的氧原子引起电子极化强度增加,另一方面是材料结晶度的增加导致了原子极化或者离子极化的增强。 $\Delta\epsilon$  表征频率改变导致的存储电荷能力的改变, $\Delta\epsilon$  变大说明醛、酮等极性结构的增加是累积的,橡胶在老化后整体极性变大。因此,从分子结构上可以分析得出,占主要地位的分子交联的增加及极性氧化物的累积增加,导致测试得到的介电常数实部和虚部同时增加。太赫兹介电谱技术可以很好地检测出这一变化趋势,并将其与老化时间对应起来。

## 5 结 论

利用太赫兹介电谱及其拟合函数,研究了天然橡胶制品在热氧老化过程中的介电特性变化规律及其对应的分子结构变化,得出如下结论。

1)在橡胶制品的热氧老化过程中,其太赫兹介电常数的实部和虚部具有较规律的变化趋势,与老化时间具有一定的对应关系。

2)太赫兹介电谱参数的变化可以表征橡胶老化过程中分子整体结构的变化,例如醛、酮、羰基等基团导致的整体极性变化及分子链交联的变化情况。

3)基于弛豫和共振函数模型拟合得出的  $\epsilon_0$  和  $\epsilon_\infty$  分别代表不同的极化机理, $\epsilon_\infty$  的增加解释了分子链交联导致的网络化程度的加深甚至结晶现象,而弛豫型极化导致的  $\Delta\epsilon$  则与微观极性结构整体性的演变具有关联性,利用  $\epsilon_0$  和  $\epsilon_\infty$  可实现对老化时间和状态的分析。

综上所述,利用太赫兹介电谱能够表征材料内部的分子结构变化,实现对橡胶制品老化状态的检测。作为一种无损检测方法,比需要破坏样本的傅里叶变换红外光谱分析法和质谱法等更简单快捷,因此太赫兹介电谱技术在材料老化检测甚至材料结构变化表征上具有独特优势。

## 参 考 文 献

[1] Men X, Wang F, Chen G Q, et al. Biosynthesis of natural rubber: current state and perspectives [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018,

20(1): 50.

- [2] Cunneen J I. Oxidative aging of natural rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1968, 41(1): 182-208.
- [3] Reid Shelton J. Review of basic oxidation processes in elastomers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1972, 45(2): 359-380.
- [4] Mathew N M, De S K. Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates [J]. Polymer, 1983, 24(8): 1042-1054.
- [5] Li G Y, Koenig J L. A review of rubber oxidation [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2005, 78(3): 355-390.
- [6] Nie J D, Huang X H, Xu C H, et al. Antioxidant effects on curing/processing and thermo-oxidative aging of filled nitrile rubber [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 253:123403.
- [7] Denardin E L G, Samios D, Janissek P R, et al. Thermal degradation of aged chloroprene rubber studied by thermogravimetric analysis [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 74(4): 622-629.
- [8] Yang R, Zhao J H, Liu Y. Oxidative degradation products analysis of polymer materials by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2466-2472.
- [9] Xiang K W, Wang X A, Huang G S, et al. Thermogravimetric studies of styrene: butadiene rubber (SBR) after accelerated thermal aging [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1): 247-254.
- [10] Kuwahara H, Sudo S, Iijima M, et al. Dielectric properties of thermally degraded chloroprene rubber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12): 2461-2466.
- [11] Mujalrosas R, Orritprat J, Ramisjuan X, et al. Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30(7): 581-592.
- [12] Wietzke S, Jansen C, Reuter M, et al. Terahertz spectroscopy on polymers: a review of morphological studies [J]. Journal of Molecular Structure, 2011, 1006(1/2/3): 41-51.
- [13] Liu X Q, Yuan J L, Huang F, et al. Study on detection of penicillin drugs based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(6): 0630001.

刘晓庆,姚嘉丽,黄凡,等.基于太赫兹时域光谱的青霉素类药物检测研究 [J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0630001.

- [14] Wang Y Y, Wang L P, Li T, et al. Terahertz characteristic absorption spectrometric analysis of homocysteine[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1030003.  
王莹莹, 汪丽平, 李恬, 等. 同型半胱氨酸的太赫兹特征吸收光谱分析[J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1030003.
- [15] Chang T Y, Zhang X S, Cui H L. Evolution of terahertz dielectric permittivity of rubber during thermo-oxidative aging [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2018, 60(1): 127-134.
- [16] Chen Q, Wang Q, Gu X H, et al. Inspection of aging and defects of polyethylene pipe joints based on THz-TDS[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(22): 223001.  
陈强, 王强, 谷小红, 等. 基于 THz-TDS 的聚乙烯管道接头老化及缺陷检测实验分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(22): 223001.
- [17] Withayachumnankul W, Naftaly M. Fundamentals of measurement in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2014, 35(8): 610-637.
- [18] Li T J, Sun Y, Shao G F, et al. Terahertz nondestructive detection method of ceramic matrix composites[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(6): 061101.  
李铁军, 孙跃, 邵桂芳, 等. 陶瓷基复合材料的太赫兹无损检测方法[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(6): 061101.
- [19] Peng Y, Shi C J, Zhu Y M, et al. Qualitative and quantitative analysis algorithms based on terahertz spectroscopy for biomedical detection [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(6): 0614002.  
彭滢, 施辰君, 朱亦鸣, 等. 太赫兹光谱技术在生物医学检测中的定性定量分析算法[J]. *中国激光*, 2019, 46(6): 0614002.
- [20] Komethi M, Othman N, Ismail H, et al. Comparative study on natural antioxidant as an aging retardant for natural rubber vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(2): 1490-1500.
- [21] Zheng W, Liu L, Zhao X Y, et al. Effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120: 377-383.
- [22] Committee D. Test method for rubber-deterioration by heat and oxygen: ASTM D572-04 [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010.
- [23] Rajesh K R, Menon C S. Estimation of the refractive index and dielectric constants of magnesium phthalocyanine thin films from its optical studies[J]. *Materials Letters*, 2002, 53(4/5): 329-332.
- [24] Cardarelli F. *Materials handbook: a concise desktop reference* [M]. 2nd ed. London: Springer-Verlag, 2008: 716.
- [25] Toki S, Hsiao B S, Amnuaypornsi S, et al. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in unvulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Polymer*, 2009, 50(9): 2142-2148.
- [26] Salaeh S, Nakason C. Influence of modified natural rubber and structure of carbon black on properties of natural rubber compounds[J]. *Polymer Composites*, 2012, 33(4): 489-500.
- [27] Stewart J E, Linnig F J. The far infrared spectrum of vulcanized natural rubber[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 1967, 71A(1): 19.
- [28] Grasland F, Chazeau L, Chenal J M, et al. About thermo-oxidative ageing at moderate temperature of conventionally vulcanized natural rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161: 74-84.
- [29] Zhao C, Zhao C Z, Werner M, et al. Dielectric relaxation of high- $k$  oxides [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8: 456.
- [30] Oughstun K E, Cartwright N A. On the Lorentz-Lorentz formula and the Lorentz model of dielectric dispersion[J]. *Optics Express*, 2003, 11(13): 1541-1546.
- [31] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, et al. Investigating natural rubber composition with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously [J]. *Polymer Testing*, 2015, 43: 83-93.