

有机硅胶受力特性的太赫兹时域光谱表征方法

王也^{1,2}, 刘闯^{1*}, 任姣姣^{1,2}, 刘涛¹, 张丹丹^{1,2}, 李丽娟^{1,2}¹长春理工大学光电工程学院光电测控与光信息传输技术教育部重点实验室, 吉林 长春 130022;²长春理工大学中山研究院, 广东 中山 528400

摘要 为探究有机硅胶黏结剂的受力特性,提出了一种基于太赫兹时域光谱特征进行无损表征的方法,利用太赫兹时域透射光谱对有机硅胶胶膜的应力光学系数进行表征,分别以胶膜折射率及时域光谱相位延迟作为参量开展了实验研究,两种方法获得的应力光学系数均为 0.18 MPa^{-1} 。利用反射式太赫兹时域光谱系统对不同受力状态下的有机硅胶胶膜进行实验研究,分别给出了胶膜厚度为 2 mm 和 3 mm 条件下太赫兹时域光谱延迟时间差与拉应力的变化关系,实验结果与理论规律相一致。研究表明,太赫兹时域光谱可有效地对有机硅胶等粘接材料的受力特性进行定量化表征,从而为胶接结构在受力状态下的粘接强度的评估提供一种新的方式。

关键词 光谱学; 太赫兹时域光谱技术; 有机硅胶; 应力表征; 无损检测

中图分类号 TQ339

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231587

1 引言

有机硅胶是一种广泛应用于航空、汽车、电子等工业领域的高性能黏合剂,能够在高低温环境中保持较高的粘接强度,有良好的耐水性、化学稳定性和抗腐蚀性能^[1-2]。胶接结构处于环境外力条件下时,胶层界面会产生内应力^[3],应力的存在会对胶接界面内的有机硅胶胶膜性能参数产生显著影响,因此开展对有机硅胶的力学性能的研究有重要意义。

对于胶黏剂力学性能检测方面,张楠等^[4]利用万能拉力试验机对不同环境条件下的胶粘接强度进行检测,实验发现在热循环后胶黏剂的拉伸强度略有降低,低温状态下没有明显变化。Jahani 等^[5]研究了固化温度对于胶黏剂力学性能的影响,利用万能拉力试验机对不同固化温度下胶黏剂的弹性模量及拉伸强度进行测试。上述实验均采用万能拉力试验机进行检测,为破坏性测量,会对待测样品造成损伤,进而需要寻求新的无损检测方式。

太赫兹 (THz) 波通常指的是频率在 0.1~10 THz、波长在 0.03~3 mm 间的电磁波^[6-7]。太赫兹检测可以实现无损测量,避免对样品造成损伤,太赫兹波具有较高的时间分辨率,在非金属材料中具有较好的穿透性^[8]。太赫兹光谱含有丰富的样本信息,通过研究该光谱来进行物质的分析和表征^[9-10]。由于太赫

兹波在介质中具有高透射率,它也被用于测量光学不透明介质中的应力,部分学者展开了关于 THz 波测量应力的研究。Wang 等^[11]利用拉伸载荷下样品的折射率变化,对聚碳酸酯单层结构和铜膜的应力光学系数进行测量。在关于复合材料内部拉伸状态下的光学各向异性的研究中,Schemmel 等^[12]测定了 GHz 范围内陶瓷和聚四氟乙烯在负载状态下的应力双折射效应,得到了陶瓷样本在该频率范围内的应力光学系数。Okano 等^[13]利用太赫兹时域光谱技术进行测量,发现在给定的拉伸状态下黑色橡胶复合材料内部表现出明显的各向异性,并讨论了橡胶内部不同掺杂物对双折射效应产生的影响。Kang 等^[14]基于太赫兹时域光谱提出了全场应力测量方法,描述了透射式太赫兹波振幅与应力场之间的关系,进而对聚四氟乙烯圆盘试件的应力光学系数进行计算,得到了圆盘试件受载情况下的信号幅度分布成像。根据上述研究,太赫兹无损检测方法在检测材料应力方面展现了巨大潜力。然而,目前利用太赫兹无损检测方式分析黏结剂的力学性能的研究相对较少,需要进一步的探索和研究。

本文以有机硅胶黏结剂为研究目标,搭建了透射式太赫兹偏振时域光谱系统,对有机硅胶胶膜在受力状态下的太赫兹时域光谱特性进行研究,分别以材料折射率差及光谱延迟信息对胶膜的应力光学系数进行计算;搭建反射式太赫兹时域光谱系统,通过改变有机

收稿日期: 2023-09-20; 修回日期: 2023-10-06; 录用日期: 2023-10-10; 网络首发日期: 2023-10-17

基金项目: 吉林省教育厅基金(JJKH20230808KJ)、中山市第二批社会公益和基础研究项目(2022B2012)、中山市第九批创新科研团队(GXTD2022010)

通信作者: *liuchuang@cust.edu.cn

硅胶胶膜的受力状态,讨论不同厚度下材料受力大小与太赫兹延迟时间参数之间的表征关系,这为胶接结构材料粘接强度的检测与评价提供一种新的方法。

2 THz-TDS 应力测量系统

2.1 实验装置

图 1 为太赫兹应力测量系统原理图,该系统主要由飞秒激光器、偏振片、太赫兹辐射产生以及检测装置和延迟线组成。激光器产生激光脉冲,分光镜将入射的激光脉冲分成两个不同的光束,分别用于激发太赫兹辐射脉冲和检测脉冲。光学延迟线可以控制太赫兹

辐射脉冲和检测脉冲之间的时间差,实现所需的相对延迟时间。图 1(a)为透射式检测系统,用于对有机硅胶膜应力光学系数的测量。有机硅胶膜样品被放置于两个线栅偏振器中间,THz 辐射脉冲经过被测胶膜后,带有胶膜光学信息的太赫兹波被传输到检测装置上,从而达到测量目的。图 1(b)为反射式检测系统,用于实时监测胶膜受力状态下的时域光谱信号。太赫兹波辐射脉冲正入射至待测样品,聚焦于样品下表面,最后反射回太赫兹检测装置上。该系统的有效太赫兹频谱宽度为 0.2~1 THz,时间分辨率为 0.1 ps,信噪比大于 70 dB,快速扫描范围为 700 ps。

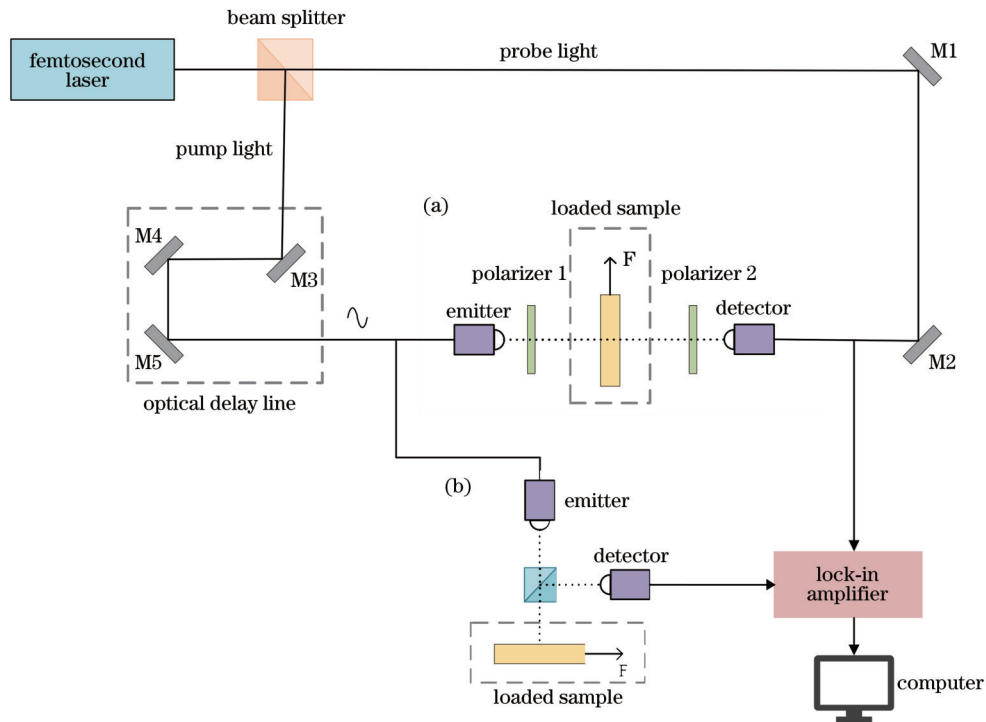


图 1 太赫兹应力测量系统原理图。(a)透射式;(b)反射式

Fig. 1 Schematic diagrams of terahertz stress measurement system. (a) Transmission type; (b) reflection type

2.2 应力施加装置

在单轴拉伸试验中,用微型卧式拉力试验机实现对试件上施加单轴拉力大小的控制,装置控制精度为 0.01 N。在试验过程中,由位移传感器读取拉伸应变,并通过应力传感器准确地记录有机硅胶被施加的拉力大小,从而获得应力与应变之间的相关数据。应力则表示单位面积内所承受的力的大小,即材料在外力作用下产生的应力 $\sigma^{[15]}$,可表示为

$$\sigma = F/S, \quad (1)$$

式中: F 表示外部施加的力; S 表示样品初始横截面积。

3 有机硅胶膜应力光学系数的测量方法

应力光学定律表明,某些各向同性材料在受到应力时表现出光学各向异性。内应力与材料的折射率之

间存在定量关系,折射率变化 Δn 与主应力成正比^[16-17],满足

$$\Delta n = A\sigma, \quad (2)$$

式中: A 为材料的应力光学系数。

3.1 基于折射率的应力光学系数测量

采用太赫兹透射式实验装置对有机硅胶膜试件进行测试,分析其在受力前后的太赫兹时域光谱变化情况。在实验过程中,对胶膜施加 0~0.48 MPa 的轴向拉应力,拉力的加载情况如图 2 所示。

通过太赫兹探测装置接收信号,得到了有机硅胶膜在不同受力情况下的太赫兹时域波形,如图 3 所示。不同受力条件下的太赫兹时域光谱存在一定的延迟时间,这意味着不同受力状态下的有机硅胶膜产生了不同的物理响应,太赫兹脉冲穿过被测样品的时间也与其受力状态相关。

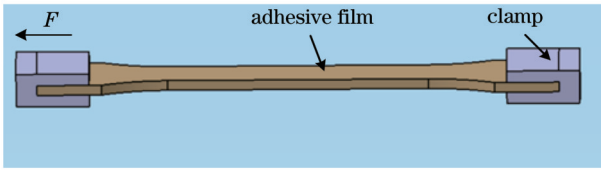


图 2 拉力加载示意图

Fig. 2 Schematic diagram of tensile loading

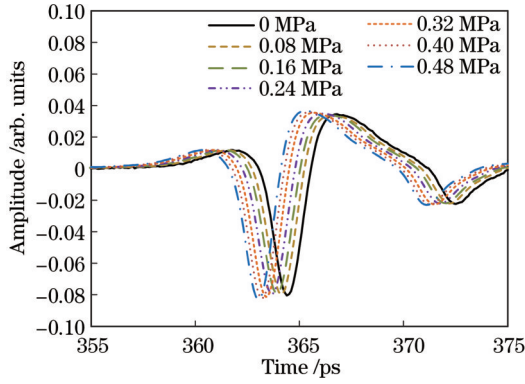


图 3 不同受力状态下的太赫兹时域光谱图

Fig. 3 Terahertz time-domain spectrogram under different stress state

以未受力状态下的有机硅胶信号为参考信息,对不同受力状态下的太赫兹时域波形进行提取和分析,在受到 0.08~0.48 MPa 的拉应力时,太赫兹光谱信号产生的延迟时间分别为 0.3 ps、0.6 ps、0.9 ps、1.1 ps、1.3 ps、1.5 ps,对数据进行拟合,得到图 4。随着拉应力的增加,太赫兹时域波形的延迟时间逐渐增加。

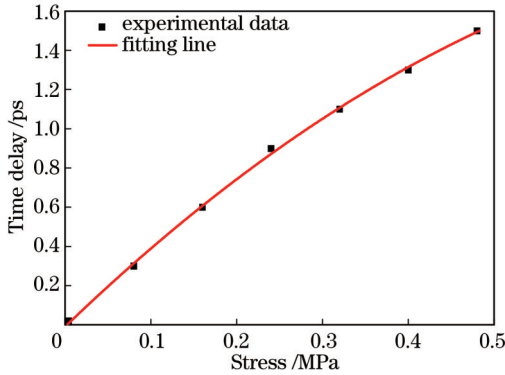


图 4 延迟时间与拉应力的关系

Fig. 4 Relationship between time delay and tensile stress

同种材料在不同波段内的光学性质也不相同,采用透射式太赫兹时域光谱系统来提取有机硅胶胶膜的折射率值^[18-19]。材料的光学特性通常用复折射率表征,复折射率可表示为

$$\tilde{n}_s(\omega) = n_s(\omega) - i\kappa_s(\omega), \quad (3)$$

式中: $n_s(\omega)$ 、 $\kappa_s(\omega)$ 分别为样本的折射率和消光系数。这里主要探讨受拉力作用下胶膜的折射率值,传递函数为

$$H(\omega) = \frac{4n_s}{(1+n_s)^2} \exp\left[-i\frac{\omega d(\tilde{n}_s-1)}{c}\right] = \rho(\omega) \exp[-i\phi(\omega)], \quad (4)$$

式中: ρ 和 ϕ 分别为传递函数的振幅与相位; d 表示样件的原始厚度; c 为光速。当 $\kappa_1 \ll n_1$ 时,将式(3)代入式(4),可得到折射率的计算公式为

$$n_s(\omega) = \phi(\omega) \frac{c}{\omega d} + 1. \quad (5)$$

应力与介质的光学性质之间具有密切关系,可以通过光学方法来探究外力对于材料折射率的影响。对有机硅胶胶膜样品施加不同大小的恒定外力,利用式(5)得到了胶膜在太赫兹频段下的折射率值。图 5 为折射率的计算结果,即有机硅胶胶膜在 0.2~1.0 THz 范围内不同受力情况下的折射率曲线,有机硅胶胶膜的折射率在 1.77~1.87 范围内发生变化,可以发现随着拉应力的增加,有机硅胶黏结剂的折射率值也发生变化。

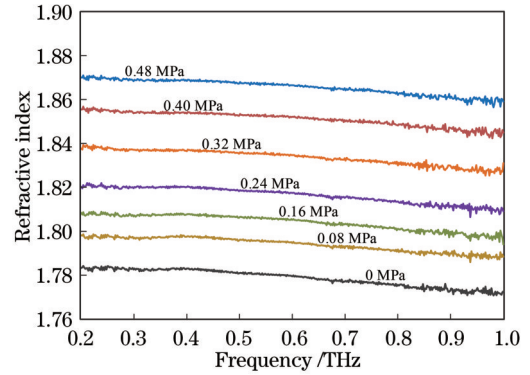


图 5 不同应力下折射率随太赫兹频率的变化

Fig. 5 Relationship between refractive index and terahertz frequency under different stress

研究不同频率下有机硅胶胶膜在外力作用下折射率的变化情况,通过实验测量和数据拟合得到了应力光学系数 A 的值。分别对 0.2 THz、0.4 THz、0.6 THz、0.8 THz 和 1.0 THz 几种频率下的有机硅胶胶膜的折射率进行提取,得到 5 组太赫兹频段下胶膜受力前后的折射率值,进而得到受力前后的胶膜折射率差值及其拟合结果,如图 6 所示。5 种频率下的线性拟合的斜率分别为 0.17、0.18、0.18、0.18、0.17。实验结果显示,不同频率条件下的胶膜受力前后都会出现折射率的变化,且 5 种频率下的线性拟合斜率相似,可将其平均值作为太赫兹频段下的应力光学系数,得到有机硅胶胶膜的 A 值为 0.18 MPa^{-1} 。

3.2 基于相位延迟法的应力光学系数测量

根据泊松效应^[20],胶膜样件在受拉应力时厚度的变化量为

$$\Delta d = \frac{\mu d \sigma}{E}, \quad (6)$$

式中: E 为材料的弹性模量; μ 为材料的泊松比^[21]。有

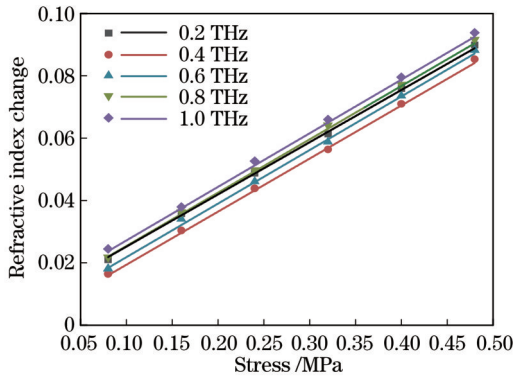


图 6 不同频率下折射率差随应力的变化

Fig. 6 Relationship between refractive index difference and stress at different frequencies

机硅胶的弹性模量为 1.2 GPa,泊松比为 0.48。

利用胶膜受力情况下的太赫兹时域信号波形,通过变换得到胶膜受拉力前后的相位变化,最后建立胶膜受力大小与其折射率变化之间的关系。当将未受力的样件放入实验光路时,THz波通过胶膜的时间为 t_0 ,当对试件施加拉力时,THz波通过胶膜的时间为 t_s 。受力前后胶膜的折射率差 $\Delta n = n_s - n_0$ 。由于胶膜受拉伸时,其厚度会减小,此时太赫兹波通过受力前后胶膜的时间差为

$$\Delta t = t_s - t_0 = \frac{1}{c}(d\Delta n - n_0\Delta d - \Delta n\Delta d)。 \quad (7)$$

胶膜受力前后探测器接收到的 THz 波的相位差 $\Delta\delta = \delta_s - \delta_0$,根据时间和相位的关系,可以得到透射延迟时间差的公式为

$$\Delta t = \frac{\Delta\delta}{2\pi f}, \quad (8)$$

式中 f 为 THz 波的频率。进一步得到胶膜受力前后的相位差为

$$\Delta\delta = \frac{2\pi f}{c}(d\Delta n - n_0\Delta d - \Delta n\Delta d)。 \quad (9)$$

由于 $\Delta n\Delta d$ 值较小,该项可以忽略不计,根据应力光学定律,应力光学系数可表示为

$$A = \frac{c}{2\pi f d} \frac{\Delta\delta}{\sigma} + \frac{n_0\mu}{E}。 \quad (10)$$

对于有机硅胶膜样品,在恒定外力条件下,对其进行了 6 次测量,在 0.2~1.0 THz 频率范围内得到了样本受力前后的时域信号,分析不同受力状态下的时域信号,通过傅里叶变换可得到胶膜在不同受力状态下的频域曲线,将受力前后的频域光谱作差^[22],可以进一步得到相位差值。图 7 所示为胶膜在不同受力条件下的相位差曲线,随着拉应力的增加,相位差的值也逐渐变大,同时斜率也发生变化,可以看出:随着受力的增加,相位差曲线逐渐变得陡峭,其斜率值逐渐增大,相位差变化速率加快。

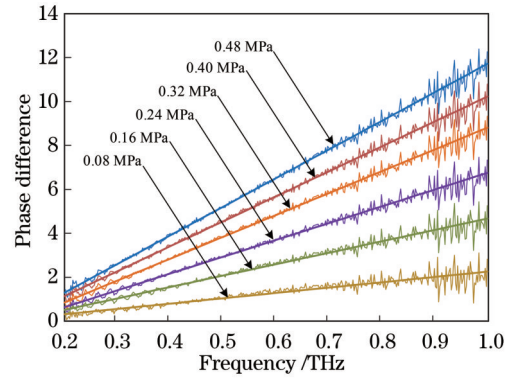


图 7 不同应力状态下相位差随太赫兹频率的变化关系

Fig. 7 Relationship between phase difference and terahertz frequency under different stress state

通过上述相位差结果,分别对 0.2 THz、0.4 THz、0.6 THz、0.8 THz 和 1.0 THz 几种频率下有机硅胶不同受力情况下的相位差进行提取,进而得到受力前后的胶膜相位差值及其拟合结果,如图 8 所示。图 8 中图形状和直线分别为实验数据及线性拟合的结果,根据式(10)对有机硅胶的应力光学系数进行计算。

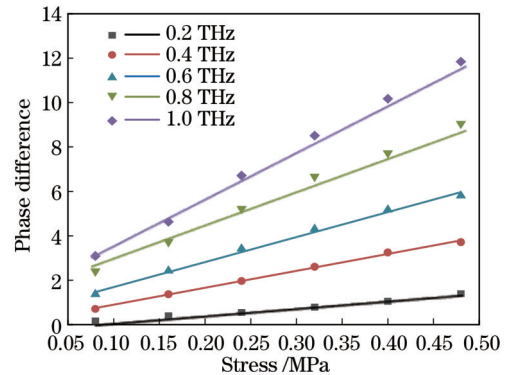


图 8 不同频率下相位差随应力的变化

Fig. 8 Relationship between phase difference and stress at different frequencies

计算得到 0.2~1.0 THz 频段下的数据拟合斜率值及对应的应力光学系数,如表 1 所示。求取 5 种频率状态下系数 A 的平均值作为胶膜在太赫兹频段下的应力光学系数,其值为 0.18 MPa^{-1} 。

表 1 拟合斜率及应力光学系数

Table 1 Fitting slope and stress optical coefficient

Frequency / THz	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Slope	3.78	7.61	11.38	15.32	19.08
Coefficient / MPa^{-1}	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18

采用上述两种方式来计算有机硅胶膜的应力光学系数,计算结果均为 0.18 MPa^{-1} 。两组数据对比验证了计算方式的可行性,即有机硅胶膜在太赫兹波段的应力光学系数为 0.18 MPa^{-1} 。

4 有机硅胶膜应力的太赫兹表征

有机硅胶膜在单轴拉伸应力的作用下会发生变形,其厚度会变薄,导致胶膜上下表面产生的太赫兹信号波峰间的延迟时间发生变化。为了探究延迟时间差与胶膜受力间的关系,利用反射式太赫兹时域光谱系统对受力状态下的胶膜进行检测。

将有机硅胶膜夹持,使其悬浮于金属板上方,如图 9(a)所示,入射光垂直入射到待测样件,胶膜上表面反射信号为 T_1 ,胶膜下表面反射信号为 T_2 ,金属板上表面回波为 T_3 。令 $T = T_2 - T_1$, T 可表征有机硅胶膜产生的延迟时间。图 9(b) 为太赫兹时域反射光谱图。太赫兹波垂直入射时,反射式延迟时间 T 的计算公式为

$$T = \frac{2n}{c} d. \quad (11)$$

为了表征胶膜在受力状态下延迟时间差的变化量,引入胶膜受应力影响产生的厚度变化量 Δd 和折射率变化量 Δn 进行计算,令 $\Delta T = T_0 - T_s$,其中 T_0 和 T_s 分别表示有机硅胶膜受力前、后所产生的延迟时间。经过推导计算可得到太赫兹延迟时间差与胶膜所受应力的关系为

$$\Delta T = \frac{2}{c} \left(A + \frac{n_0 \mu}{E} \right) d \sigma. \quad (12)$$

实验测得了胶膜厚度分别为 2 mm 和 3 mm 的太赫兹反射波形,利用夹具将胶膜固定在应力受力装置上,并且使胶膜下表面位于反射式太赫兹检测系统的焦平面上,利用二维扫描平台对有机硅胶膜在不同拉伸应力下的太赫兹时域光谱进行逐点采样,扫描步

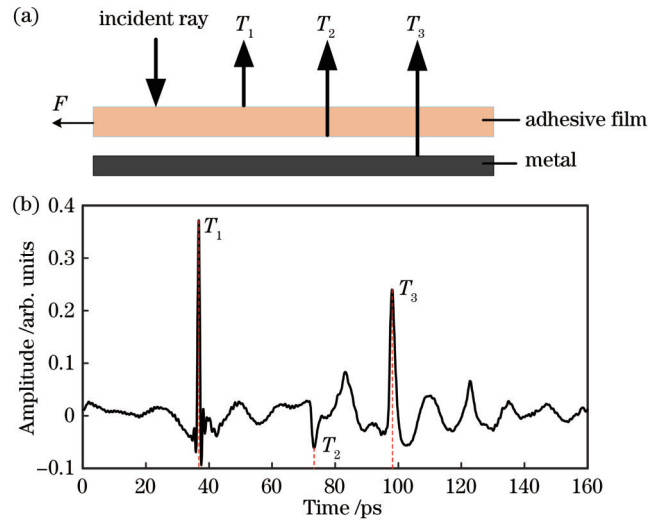


图 9 待测样件及其太赫兹时域反射光谱图。(a)待测样件; (b)太赫兹时域反射光谱图

Fig. 9 Sample to be tested and terahertz time-domain reflection spectrogram. (a) Sample to be tested; (b) terahertz time-domain reflection spectrogram

距为 1 mm,拉伸应力为 0~1 MPa,步长为 0.2 MPa,共测得 6 种状态下的太赫兹时域波形如图 10 所示。将胶膜上表面反射信号峰值对齐,可以看出:随着拉应力的增加,胶膜下表面回波的峰值时间逐渐前移。

通过太赫兹反射扫描得到太赫兹时域光谱结果,对 T_1 和 T_2 的峰值时间进行提取,得到不同受力状态下的延迟时间,如图 11 所示。可以看出:随着拉应力的增加,延迟时间 T 的数值在减小,说明在受拉伸的过程中胶膜的厚度逐渐减小。

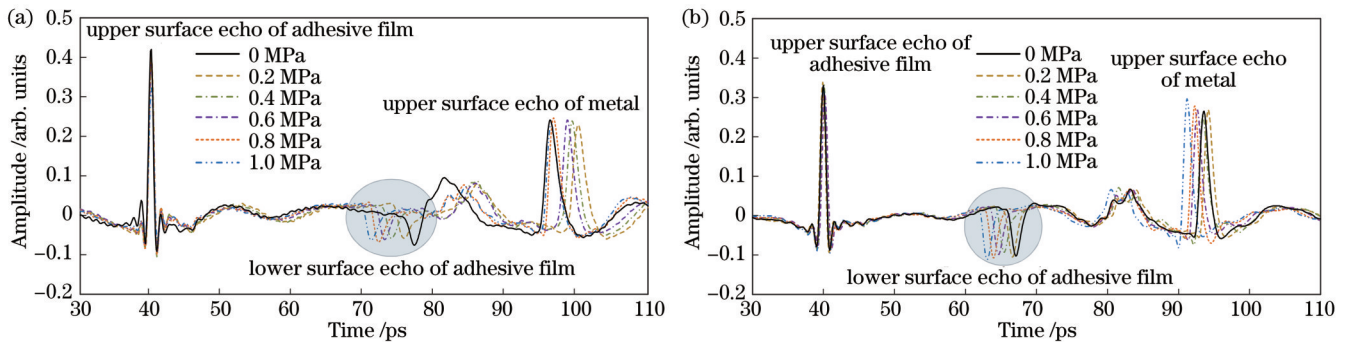


图 10 受力状态下太赫兹时域光谱图。(a)胶膜厚度为 2 mm;(b)胶膜厚度为 3 mm

Fig. 10 Terahertz time-domain spectrograms under stress. (a) Film thickness is 2 mm; (b) film thickness is 3 mm

对延迟时间差进行提取和拟合,建立胶膜受应力大小与延迟时间差的关系,如图 12 所示。图 12 中实线为实验数据的拟合直线,虚线为理论值。将有机硅胶膜相关参数代入式(11),得到延迟时间差与胶膜厚度及应力的理论关系式为 $\Delta T = 2.05d\sigma$ 。

为了衡量实验测得的数据值与理论值间的差异程度,对实验数据点和理论方程的均方误差和相关系数进行计算。均方误差低于 0.06 表示数据点较为稳定,

计算值与真实值的离散程度较小,相关系数大于 0.9,证明实验数据与理论值有较强的相关性。测量数据的拟合直线与理论值的差距较小,表明利用 THz 时域光谱来表征材料受力情况的方法是有效的。因此可以利用理论公式 $\Delta T = 2.05d\sigma$,通过太赫兹时域光谱信号延迟时间差来表征未知厚度的胶膜的拉应力状态情况。

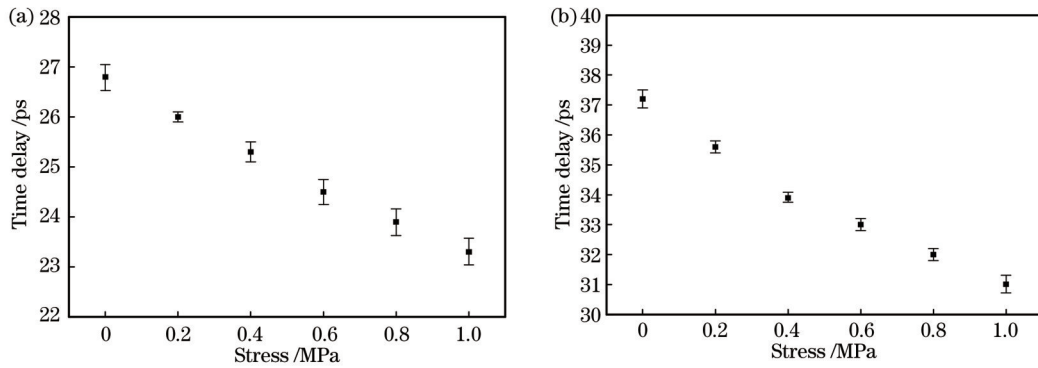


图 11 延迟时间差与应力的关系。(a)胶膜厚度为 2 mm;(b)胶膜厚度为 3 mm

Fig. 11 Relationship between time delay difference and stress. (a) Film thickness is 2 mm; (b) film thickness is 3 mm

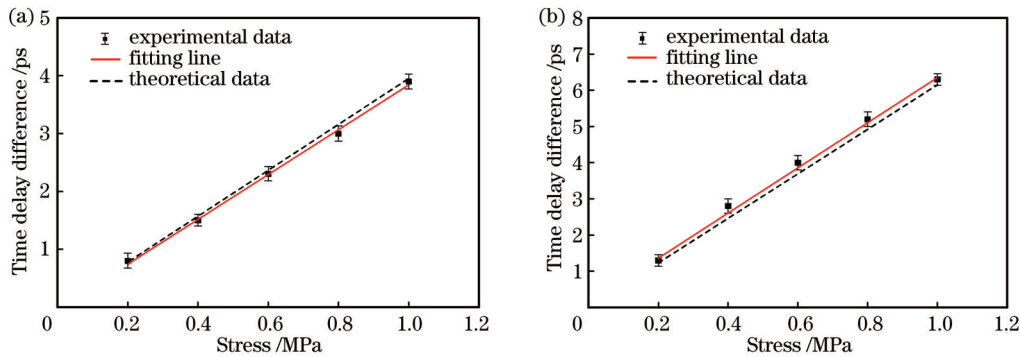


图 12 延迟时间差变化量与应力的关系。(a)胶膜厚度为 2 mm;(b)胶膜厚度为 3 mm

Fig. 12 Relationship between time delay difference and stress. (a) Film thickness is 2 mm; (b) film thickness is 3 mm

5 结 论

基于太赫兹时域光谱技术对有机硅胶黏结剂的受力特性进行了研究,在黏结剂的应力光学系数测量方面,利用太赫兹时域透射光谱信息,建立了 0.2~1.0 THz 范围内有机硅胶膜折射率差随拉应力大小的变化规律,获得相应的应力光学系数为 0.18 MPa^{-1} ;根据太赫兹时域光谱时间信息与材料所受应力间的映射关系,采用光谱相位延迟方法测得应力光学系数为 0.18 MPa^{-1} ,这验证了以太赫兹时域光谱表征应力光学系数的可行性;另一方面,基于反射式太赫兹时域光谱系统获得了有机硅胶膜在不同受力状态下的太赫兹时域光谱信息,分别建立了 2 mm 和 3 mm 厚度下胶膜所受拉应力与延迟时间差之间的表征关系,结果与理论值相比,均方误差在 0.06 以下,相关系数大于 0.9,最终给出太赫兹时域光谱延迟时间差与胶膜厚度及拉应力的关系公式为 $\Delta T = 2.05d\sigma$ 。研究结果表明,本文方法可以采用太赫兹时域光谱信息中的延迟时间差对胶膜受力的大小进行定量表征,为测量黏结剂的受力情况提供一种新的无损检测方式,进一步为胶接结构材料的受力状态评估提供了可靠的依据。

参 考 文 献

[1] 王磊,张玥,孙全吉,等.双硫化体系耐高温硅橡胶的性能[J].

航空材料学报, 2022, 42(5): 135-141.

Wang L, Zhang Y, Sun Q J, et al. Properties of high temperature resistant silicone rubber with double vulcanization system[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(5): 135-141.

[2] Wu Y F, Liu J L, Jiao X J, et al. UV-cured transparent flexible silicone materials with high tensile strength[J]. ACS Omega, 2020, 5(11): 6199-6206.

[3] 郭磊,刘检华,张佳朋,等.航天工业中胶接技术的研究现状分析[J].中国机械工程, 2021, 32(12): 1395-1405.

Guo L, Liu J H, Zhang J P, et al. Research status analysis of adhesively connection technology in aerospace industry[J]. China Mechanical Engineering, 2021, 32(12): 1395-1405.

[4] 张楠,王跃,张志飞,等.红外光学材料胶粘剂力学性能研究与试验[J].红外与激光工程, 2022, 51(4): 20210295.

Zhang N, Wang Y, Zhang Z F, et al. Research and test on mechanical properties of adhesive for infrared optical materials [J]. Infrared and Laser Engineering, 2022, 51(4): 20210295.

[5] Jahani Y, Baena M, Barris C, et al. Influence of curing, post-curing and testing temperatures on mechanical properties of a structural adhesive[J]. Construction and Building Materials, 2022, 324: 126698.

[6] 熊伟华,李丽娟,任姣姣,等.耐高温材料胶接缺陷 THz 多特征参数成像研究[J].光学学报, 2020, 40(17): 1711001.

Xiong W H, Li L J, Ren J J, et al. THz multi-feature parameter imaging of bonding defects of high temperature composite materials[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(17): 1711001.

[7] Jadeja R, Surve J, Parmar T, et al. Detection of peptides employing a THz metasurface based sensor[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109675.

[8] 王洋,林振衡,唐天赐,等.基于太赫兹波的氟橡胶材料热损伤检测[J].激光与光电子学进展, 2020, 57(17): 173003.

Wang Y, Lin Z H, Tang T C, et al. Thermal damage detection

- of fluororubber material based on terahertz wave[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(17): 173003.
- [9] 崔琦, 陈哲, 王岩. 基于二氧化钒超材料的太赫兹波相位动态调控[J]. *中国激光*, 2022, 49(3): 0314001.
Cui Q, Chen Z, Wang Y. Dynamic manipulation of terahertz wave phase based on vanadium dioxide metamaterials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(3): 0314001.
- [10] 潘钊, 李宗亮, 张振伟, 等. 基于 THz-TDS 的陶瓷纤维复合材料缺陷检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(5): 1547-1552.
Pan Z, Li Z L, Zhang Z W, et al. Defect detection and analysis of ceramic fiber composites based on THz-TDS technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(5): 1547-1552.
- [11] Wang Z Y, Han Y H, Xu N N, et al. Characterization of thin metal films using terahertz spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, 8(2): 161-164.
- [12] Schemmel P, Diederich G, Moore A J. Direct stress optic coefficients for YTZP ceramic and PTFE at GHz frequencies[J]. *Optics Express*, 2016, 24(8): 8110-8119.
- [13] Okano M, Watanabe S. Internal status of visibly opaque black rubbers investigated by terahertz polarization spectroscopy: fundamentals and applications[J]. *Polymers*, 2018, 11(1): 9.
- [14] Kang K, Du Y F, Wang S B, et al. Full-field stress measuring method based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2021, 29(24): 40205-40213.
- [15] Huang T Y, Tseng S H, Lu M S C. Design and characterization of a CMOS capacitive sensor array for fast normal stress analysis[J]. *IEEE Sensors Letters*, 2022, 6(6): 2500604.
- [16] Wang Z Y, Wu Z P, Han Y H, et al. Metal stress-optic effect and its application in stress measurement[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 695: 137755.
- [17] Yokoyama Y, Mitchell B R, Nassiri A, et al. Integrated photoelasticity in a soft material: phase retardation, azimuthal angle, and stress-optic coefficient[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2023, 161: 107335.
- [18] 王奇书, 牟达, 周桐宇, 等. 玻纤复合材料分层缺陷太赫兹无损检测技术[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1712003.
Wang Q S, Mu D, Zhou T Y, et al. Terahertz nondestructive test of delamination defects in glass-fiber-reinforced composite materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1712003.
- [19] 江雪雷, 李恩恩, 许颖, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的钢材锈蚀产物光学参数测量及特征识别[J]. *光学学报*, 2023, 43(11): 1112003.
Jiang X L, Li E E, Xu Y, et al. Optical parameter measurement and characteristic identification for corrosion products of steel materials based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(11): 1112003.
- [20] 郭洪宝, 洪智亮, 李开元, 等. 2D-C/SiC 复合材料轴向加载泊松效应[J]. *材料工程*, 2021, 49(8): 178-183.
Guo H B, Hong Z L, Li K Y, et al. Poisson effects of 2D-C/SiC composite under axial loading conditions[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(8): 178-183.
- [21] Zhong Y F, Ren J J, Li L J, et al. Measurement of stress optical coefficient for silicone adhesive based on terahertz time domain spectroscopy[J]. *Photonics*, 2022, 9(12): 929.
- [22] Fosodeder P, Hubmer S, Ploier A, et al. Phase-contrast THz-CT for non-destructive testing[J]. *Optics Express*, 2021, 29(10): 15711-15723.

Terahertz Time-Domain Spectroscopy Characterization Method for Mechanical Properties of Organic Silicone

Wang Ye^{1,2}, Liu Chuang^{1*}, Ren Jiaojiao^{1,2}, Liu Tao¹, Zhang Dandan^{1,2}, Li Lijuan^{1,2}

¹Key Laboratory of Photoelectric Measurement and Optical Information Transmission Technology of Ministry of Education, College of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China;

²Zhongshan Institute of Changchun University of Science and Technology, Zhongshan 528400, Guangdong, China

Abstract

Objective Compared with traditional mechanical connection methods, the glued structure has obvious advantages in terms of high connection efficiency, small stress concentration, wide applicability, and lightweight structure. Silicone adhesive is a high-performance adhesive widely used in aviation, automobiles, electronics, and other industrial fields. It can maintain good bonding strength in high and low temperature environments and has good water resistance, chemical stability and resistance, and corrosion properties. During use, the bonded structure is exposed to environmental external forces, and the interface of the bonded layer will generate internal stresses. Internal and interface stresses may cause debonding defects in the bonded structure, leading to the failure of the entire bonded structure, thus seriously threatening the safety of use. Therefore, for the safe use of adhesive structures, it is of great significance to use non-destructive and accurate methods to conduct research on the mechanical properties of organic silicone.

Methods In this article, the terahertz time-domain spectroscopy system was used to study the stress characteristics of silicone adhesives. Terahertz spectrum detection is a non-destructive measurement method that can avoid damage to the sample. Terahertz waves have high time resolution and good penetration in non-metallic materials. Taking organic silicone adhesives as the research target, a transmission terahertz polarization time-domain spectroscopy system was built. By measuring the transmission spectrum of the adhesive film in the terahertz band, the optical response of the adhesive film in

the terahertz band under different stress states was analyzed. The stress optical coefficient of the organic silica gel film was calculated using two parameters: the refractive index difference of the organic silica gel and the spectral retardation information. In addition, a reflective terahertz time-domain spectroscopy system was established to analyze the relationship between the stress of the organic silica gel and the terahertz delay time under different thicknesses by changing the stress state of the organic silica gel film. Terahertz time-domain spectroscopy was used to characterize the stress characteristics of organic silica gel.

Results and Discussions Firstly, the stress optical coefficient of the organic silica gel film was calculated using a transmission terahertz time-domain spectroscopy system. By receiving signals through the terahertz detection device, the terahertz time-domain waveforms of the organic silicone film under different stress conditions were obtained (Fig. 3). By calculating the refractive index curves of organic silicone under different forces in the frequency range of 0.2–1.0 THz, the refractive index changed in the range of 1.77–1.87. It can be found that with the increase in tensile stress, the refractive index value of organic silicone adhesive gradually increases (Fig. 5). The refractive index differences of the rubber film before and after stress were obtained in five groups of different terahertz frequency bands, and the stress optical coefficient of the silicone rubber was calculated (Fig. 6). Secondly, the phase difference curves of the adhesive film under different forces in the frequency range of 0.2–1.0 THz were obtained. As the tensile stress increased, the value of the phase difference gradually increased, and the slope changed (Fig. 7). The calculated stress optical coefficient of organic silica gel in the frequency band of 0.2–1.0 THz was 0.18 MPa^{-1} . Finally, the reflective terahertz time-domain spectroscopy system was used to detect the adhesive film under stress. The terahertz time-domain waveforms under six stress states were measured. It can be seen that as the tensile stress increased, the peak time of the echo on the lower surface of the adhesive film gradually moved forward (Fig. 10). The delay time difference of terahertz spectrum was extracted, and the relationship between stress magnitude and delay time difference was established (Fig. 12). A formula for the relationship between the delay time difference of terahertz time-domain spectroscopy and the tensile stress of organic silicone adhesive was obtained.

Conclusions We study the stress characteristics of organic silicone adhesives based on terahertz time-domain spectroscopy technology. In terms of measuring the stress optical coefficient of the adhesive, the terahertz time-domain transmission spectrum information is used to establish the organic silicon adhesive in the range of 0.2–1.0 THz. The refractive index difference of the silicone film changes with the magnitude of the tensile stress, and the corresponding stress optical coefficient is 0.18 MPa^{-1} . According to the mapping relationship between the terahertz time domain spectral time information and the stress on the material, the spectral phase delay method is used to measure the obtained stress optical coefficient of 0.18 MPa^{-1} , which verifies the feasibility of using terahertz time-domain spectroscopy to characterize the stress optical coefficient. In addition, based on the reflective terahertz time-domain spectroscopy system, the results of the organic silica gel film under different stress states are obtained. Based on the terahertz time domain spectral information, the characterization relationship between the tensile stress and the delay time difference of the adhesive film under the thickness of 2 mm and 3 mm is established respectively. Compared with the theoretical formula, the mean square error of the results is below 0.06, and the correlation coefficient is greater than 0.9. The final formula for the relationship between the delay time difference ΔT of terahertz time-domain spectrum and the thickness d and tensile stress σ of the adhesive film is given as $\Delta T = 2.05d\sigma$. The research results indicate that this method can quantitatively characterize the magnitude of adhesive film stress using the delay time difference in terahertz time-domain spectral information. A new non-destructive testing method for measuring the stress situation of adhesive is proposed, further providing a reliable basis for evaluating the stress state of adhesive structural materials.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; organic silicone; stress characterization; non-destructive testing