

## 天然硫化橡胶热氧老化中太赫兹介电谱

张献生<sup>1</sup>, 常天英<sup>1,2</sup>, 崔洪亮<sup>2</sup>, 杨秀蔚<sup>1</sup>, 刘陵玉<sup>1</sup>, 张延波<sup>1</sup>

1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院自动化研究所  
超宽带与太赫兹技术培育性重点实验室, 山东 济南 250014;
2. 吉林大学 仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130061)

**摘要:**天然橡胶制品的老化是其使用中普遍存在的现象,老化的本质是材料本身存在缺陷而容易被外部因素影响。介电谱是表征电介质对电磁波频率或温度的依赖关系,是微观极化的一种宏观体现。参照橡胶热空气老化标准 GB/T3512-2014,对天然硫化橡胶在 100 °C 实验箱中进行了 1 000 余小时热氧实验,研究样品的太赫兹介电谱随老化时间的变化关系。通过跟踪测试,获取了橡胶每 24 h 在 0.2~1.2 THz 的复介电常数和损耗角正切值有效数据,根据复介电常数数值可以推导橡胶的极化特点和统计性的微观运动类型,进而分析用太赫兹介电谱表征的天然硫化橡胶热氧老化过程中分子结构变化和相互的对应关系。由于材料老化的相通性,该结果对研究其他高分子材料的老化也能起到积极的意义。

**关键词:**太赫兹; 热氧老化; 介电常数; 天然硫化橡胶

**中图分类号:** O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1025002

## Terahertz dielectric spectroscopy of natural vulcanized rubber by thermal oxidation

Zhang Xiansheng<sup>1</sup>, Chang Tianying<sup>1,2</sup>, Cui Hongliang<sup>2</sup>, Yang Xiuwei<sup>1</sup>, Liu Lingyu<sup>1</sup>, Zhang Yanbo<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of UWB and THz (Incubating), Institute of Automation Shandong Academy of Sciences, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China;
2. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China)

**Abstract:** The aging of natural rubber products is a common phenomenon in its use, and the essence of aging is that the material itself is flawed and easily affected by external factors. Dielectric spectrum is a macroscopic manifestation of micro-polarization which is the dependence of dielectric constant on electromagnetic frequency or temperature. According to the plastic/rubber hot air aging standard GB/T3512-2014, the thermal oxygen experiment of natural vulcanized rubber was carried out in the experimental chamber of 100 °C for more than 1 000 hours, and the relationship between the dielectric spectrum of samples and aging time was studied. By tracking test, the effective data of complex

收稿日期: 2018-05-10; 修订日期: 2018-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(61705120); 山东省重点研发计划(2017GGX10108, 2016GGX101010); 山东省科学院青年基金(2017QN0015); 山东省科学院创新工程专项

作者简介: 张献生(1987-), 男, 研究实习员, 硕士, 主要从事太赫兹测量技术、高分子材料太赫兹介电谱方面的研究。

Email: daizhen\_cun@163.com

通讯作者: 常天英(1981-), 女, 副研究员, 博士, 主要从事太赫兹系统及应用方面的研究。Email: tchang@jlu.edu.cn

permittivity and loss tangent value of 0.2–1.2 THz rubber were obtained every 24 hours. Based on the complex permittivity values, the polarization characteristics of the deduced rubber and the statistical microcosmic movement types can be calculated, and the molecular structure changes of the natural vulcanizates characterized by terahertz dielectric spectrum were analyzed. Due to the similarity of the aging of the material, the results can also play a positive role in studying other polymer materials aging.

**Key words:** terahertz; thermal oxidation aging; dielectric constant; natural rubber vulcanizates

## 0 引言

橡胶是一类由多种成分构成的复杂物质,其在太赫兹场内的响应取决于橡胶的类别、组成元素和分子形态或存在状态。天然橡胶制品通常是从橡胶树上采集的天然乳胶经过后期加工并添加辅料,例如硫磺、炭黑、防老剂等而成的弹性固状物<sup>[1]</sup>,这种成品被广泛应用到交通运输、国防、医疗卫生、工业和日常生活中。天然橡胶的热氧老化实验是一种模拟室外高温环境下的氧化反应,其本质是橡胶结构中不饱和的分子结构受到高温破坏或者氧原子的入侵,是一种自由基链式自催化氧化反应。由于热氧的作用导致分子链结构断裂或交联,并产生离子形式的自由基,例如大分子自由基、过氧自由基和氢过氧化物等<sup>[2]</sup>,这种改变导致橡胶材料在太赫兹场中的分子振动模式和极化模式的变化,并且体现在宏观介电谱上<sup>[3]</sup>。在橡胶的使用中,热氧老化是其各种老化中最普遍、也是最重要的一种老化形式,因此对其热氧老化的检测和预防也是橡胶面临的最重要的课题,虽然已经发展出许多橡胶老化的检测技术,但都有其局限性,针对橡胶甚至高分子聚合物的老化研究仍是目前研究的热点,以期寻找新的检测理论和技术<sup>[4-5]</sup>。

宽频介电谱法,在微波频段就已经被证明是研究高分子材料的分子动力学的有力工具<sup>[6]</sup>,太赫兹频段可以实现数个 THz 的频带宽度,是真正的宽频带,较适用于宽频介电谱法<sup>[7]</sup>。因此,从太赫兹技术兴起,就引起物理学家和化学家的高度关注,其在材料领域具有非凡潜力,特别是高分子材料在太赫兹光谱中呈现的特有的光谱特征或介电谱特征,成为物质化学成分识别或者分析分子结构变化的有力工具<sup>[8-10]</sup>。不同于低频的兆赫兹 (MHz) 或者吉赫兹 (GHz) 频段,橡胶或者其他高分子材料在太赫兹场

下不存在界面极化,存在小分子极性结构导致的取向极化和由于分子链形变、扭曲或弯折运动而产生的原子极化,此外还存在因为晶格振动和氢键运动而导致的对太赫兹波吸收<sup>[11-12]</sup>。原子极化、晶格振动和氢键运动的时间主要落在太赫兹频段内,导致介电弛豫的因素则主要来自于取向极化。因此,研究橡胶样品在太赫兹场中的介电谱特性可以反映材料热氧老化中的振动模式和极化特性的变化,进而研究分子结构的变化。

## 1 测试样品

文中采用较常用的天然硫化橡胶制品,除了主要的天然胶成分外,还含有炭黑、氧化锌、微晶蜡、纤维、偶联剂、硫磺和防老剂 4020 等添加物,由于主要研究天然橡胶老化中的对比实验,不关注材料的配方问题,文中集中在样品的主要成分样片被制作成 50 mm×50 mm×1 mm 厚度的样品,以三片样品为一组,每 24 h 取出一组,共制作 42 组(1 008 h)放置在 100 °C 高温老化箱内实验。每种样品取出后用密封袋放置 10 h 左右冷却到常温进行测试。

纯的天然橡胶原胶本身可以认为是由聚异戊二烯为主要单体构成的非极性、不饱和半结晶物质<sup>[13]</sup>,在引入硫磺和其他添加剂等物质后形成硫化胶网络结构,其简化结构如图 1 所示<sup>[14]</sup>。其中,A 为未修改部分;B 为交联部分;C 为环状或悬挂基团;D 为其他物质。

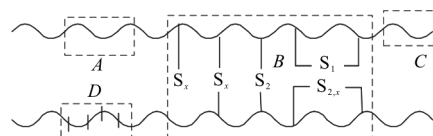


图 1 硫化胶网络结构的简单表示形式

Fig.1 Simple form of vulcanized rubber network structure

引入硫磺一般认为是在原烯烃橡胶结构的不饱

和 C=C 双键上形成分子间或分子内的交联,从而在整个橡胶结构中形成了网络形式的交联结构,在改变分子结构的同时也导致了橡胶极性的增强,其中交联键结构中硫元素主要存在形式是单硫键(-C-S-C)、双硫键(-C-S<sub>2</sub>-C)和多硫键(-C-S<sub>x</sub>-C),分布在分子链的不同位置<sup>[15]</sup>。最终的网络结构可以分为硫化反应产物和非硫化结构产物的组合:即原始烯烃橡胶的主分子链结构;单、二、多硫参与形成的交联结构;远离交联处的其他物质和基团,例如烯烃环状基团等。没有经过老化的硫化胶在太赫兹频段的介电常数实部和虚部曲线如图 2 所示。

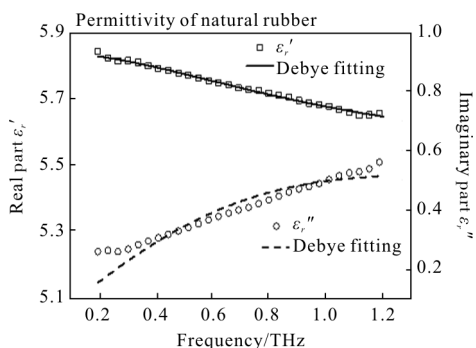


图 2 天然硫化橡胶在太赫兹频段(0.2~1.2 THz)的介电常数实部(ε<sub>r</sub>')和虚部(ε<sub>r</sub>'')曲线

Fig.2 Real(ε<sub>r</sub>') and imaginary(ε<sub>r</sub>'') parts of dielectric constant of natural vulcanized rubber in the terahertz band (0.2~1.2 THz)

图 2 中,实线和虚线部分是利用德拜模型对测试的曲线(实部和虚部)进行了拟合,其中德拜模型<sup>[16]</sup>公式为:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (1)$$

式中:ε\*为复介电常数;ε<sub>s</sub>、ε<sub>∞</sub>分别为低频或 DC 下介电常数和光频介电常数;ω为角频率;τ为弛豫时间。可以看出硫化胶在太赫兹频段(0.2~1.2 THz)介电常数实部减小、虚部增加,呈现出明显的频率依赖性和反常的色散特性(随着频率的增加而降低),反映出样品材料极性特点。这种极性的存在与硫化结构有密切关系,例如多硫键(S<sub>x</sub>)、去氢后的端自由基(-S<sub>x</sub>H)和与硫磺形成直链键合或该自由基异构化为端烯基(-S<sub>x-1</sub>-R)等基团,这种变化在增加极性同时也降低了分子结构的对称性。由于极化系数与介

电常数的关系是 χ\* = ε\* - 1,即随着频率的增加材料的极化强度减弱。参照图 2 的曲线变化可知,随着频率的增加总的极化强度减弱而虚部增加,即材料在太赫兹场中的存储能量的能力降低而对能量的损耗增加。

## 2 测试和分析

天然橡胶原胶主要是由聚异戊二烯作为单体按顺式-1,-4 加成聚合反应连接起来的线型结构,是一种半结晶态的高分子聚合物,由于含有 C=C 不饱和双键,是一种不饱和橡胶,容易在高温下受到氧原子入侵而发生多种化学反应,一旦引发生成老化活性中心,便按照游离基链式反应进行。文中着重对热氧老化进行了研究,经过 1 008 h 的老化实验和测试得到的介电常数实部曲线如图 3 所示。

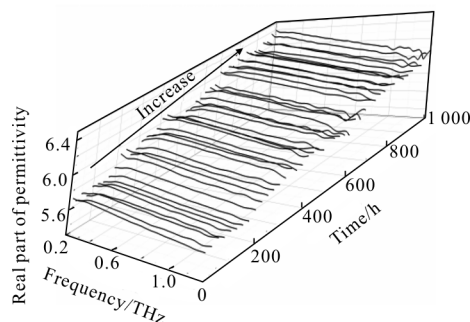


图 3 天然橡胶在 100 °C 高温老化条件下相对介电常数实部(ε<sub>r</sub>')随时间的变化关系曲线

Fig.3 Real part of dielectric constant (ε<sub>r</sub>') with aging time of the natural rubber at 100 °C thermal oxidation aging

图 3 是样品介电常数实部(0.2~1.2 THz)随老化时间的变化曲线,图 4 则是在 0.5 THz 时的变化趋势。由上两图可以看出,随着老化时间的进行,橡胶样品介电常数实部的数值呈现整体上升的趋势,从能量角度看是随着老化时间的增加,材料在太赫兹场中的存储电荷的能力增强,但是这种趋势并不是直线型的,而是随着时间的增加,趋势越来越平缓,即后期分子结构变化逐渐趋于平稳。根据克劳休斯-莫索缔方程模型<sup>[17]</sup>:

$$\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_i + \alpha_o) = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu_0}{3KT}) \quad (2)$$

式中:N为极化数量;ε<sub>0</sub>为真空介电常数,约为

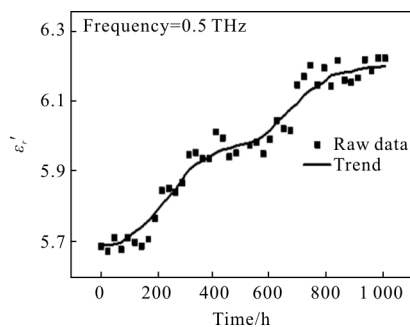


图 4 天然橡胶在 100 °C 热氧老化条件下相对介电常数实部( $\epsilon_r'$ ) 在 0.5 THz 随时间的变化曲线

Fig.4 Curve of the real part of dielectric constant ( $\epsilon_r'$ ) of natural rubber at 0.5 THz with time under the 100 °C thermal oxidation aging

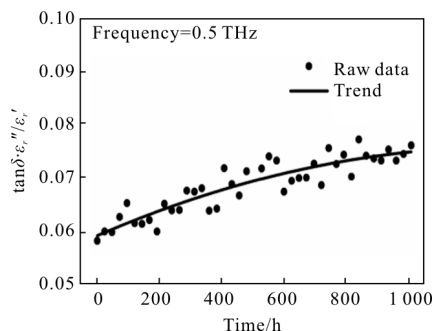


图 6 天然橡胶在 100 °C 热氧老化条件下介电损耗因子( $\tan\delta$ ) 在 0.5 THz 随老化时间的变化曲线

Fig.6 Curve of dielectric loss factor ( $\tan\delta$ ) of natural rubber at 0.5 THz with aging time under 100 °C thermal oxidation aging

8.854 187 817×10<sup>-12</sup> F/m;  $\alpha_e$  为电子极化率;  $\alpha_i$  为原子极化率;  $\alpha_o$  为取向极化率;  $\mu_o$  为偶极矩;  $K$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为热力学温度。由于电子极化与原子内部有关,受频率影响较小,对介电常数起主要作用的是原子和取向极化。由于原子极化时间延伸到光频段,在太赫兹场中弛豫过程较为微弱引起的损耗较小,而取向极化时间( $\geq 10^{-11}$  s)的末端处于太赫兹(0.1 THz)波对应的初始阶段( $10^{-11}$  s),是引起弛豫性介电现象和损耗的主要因素,即极性分子结构的取向运动受到分子热运动和分子间相互作用的阻碍。而参照材料的介电损耗曲线如图 5 和图 6 所示。

0.02, 并且是呈现整体变化的趋势。结合橡胶样品的结构和老化过程中的变化特点,说明在样品老化中,其化学反应的主要过程是大分子链整体结构的断链,分子量降低和分子间束缚力减弱,并有极性小分子基团产生,例如 -OR 基、羟基(-OH)等极性基团。这些结构的变化在太赫兹场中引起的原子极化和取向极化增强,介电常数实部和虚部都增加。硫化橡胶老化中的结构变化见图 7。

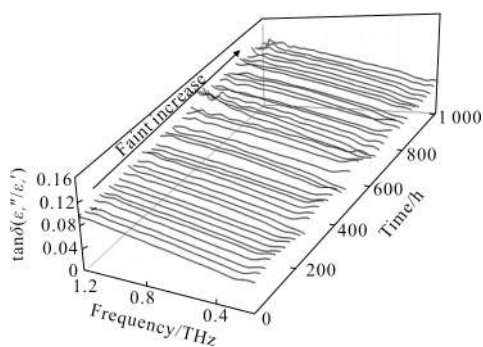
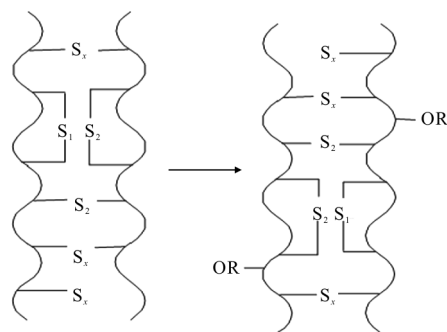
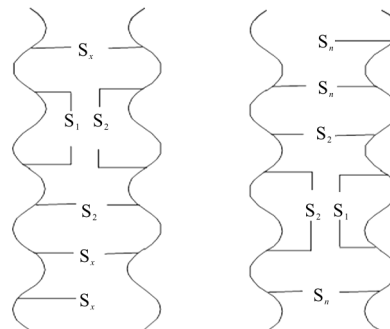


图 5 天然橡胶在 100 °C 热氧老化条件下介电损耗角正切( $\tan\delta$ ) 随老化时间的变化关系曲线

Fig.5 Curve of dielectric loss angle tangent ( $\tan\delta$ ) of natural rubber with aging time under the 100 °C thermal oxidation aging

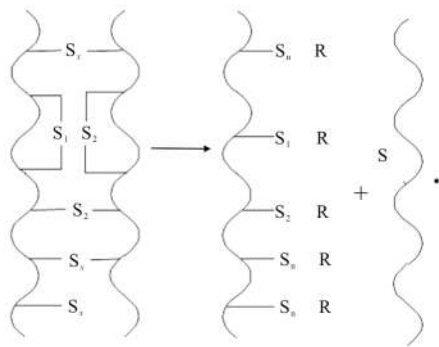


(a) 氧化  
(a) Oxidation



(b) 交联  
(b) Crosslinking

可以看出,介电损耗( $\tan\delta$ )随着老化时间有微弱的增加,其变化量最大值(0.5 THz)约为  $\Delta\tan\delta \approx$



(c) 交联键断裂

(c) Crosslinking bond cleavage

图 7 硫化橡胶在老化中的分子结构变化

Fig.7 Molecular structural changes of vulcanized rubber during aging

老化的初始阶段，天然橡胶大分子链中存在的双键和活泼氢原子容易发生氧化，硫化交联键中的多硫键(-S<sub>x</sub>-)耐老化性能最弱，比单、双硫键的热稳定小，多硫键容易造成反原导致硫化胶力学性能下降，即氧化(图 7(a))占主要地位，在这一阶段介电常数变化较小，在老化的中、后期则同时有交联图(7(b))和断裂(图 7(c))的变化，并以断裂反应为主，测试的介电谱变化与样品老化中的结构变化是相对应的。根据德拜模型和 Cole-Cole 关系对参数近似分析：

$$\left[ \epsilon' - \frac{1}{2} (\epsilon_s + \epsilon_\infty) \right]^2 + (\epsilon'')^2 = \frac{1}{4} (\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2 \quad (3)$$

选取几个老化阶段的介电常数实部和虚部的 Cole-Cole 关系拟合曲线如图 8 所示。

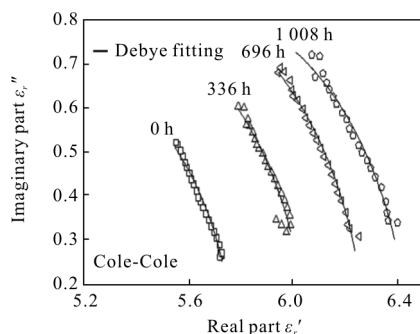


图 8 随老化时间介电常数 Cole-Cole 关系曲线变化图

Fig.8 Cole-Cole curve of dielectric constant with aging time

图 8 中分别绘制了老化时间为 0、336、696、1 008 h 后样品的介电常数 Cole-Cole 关系拟合曲线。从曲线变化的趋势可以看出，每一组样品都可以

认为是一种“新物质”，每一老化阶段的关系曲线近似圆的某一段圆弧，随着老化程度的增加，圆弧所在的圆半径增加，即  $r = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / 2$  增加，从而弛豫强度<sup>[19]</sup>  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  增加，说明天然橡胶伴随着老化的进行，由于频率改变导致材料存储电荷的能力增强，即极性增加。这也进一步解释了天然硫化橡胶制品在老化中其网络结构被分解，极性基团增加的过程，即裂解占主要地位。

### 3 结 论

文中对天然硫化橡胶在温度为 100℃ 条件下进行了人工热氧老化中的实验，并跟踪测试了其太赫兹介电谱的变化。利用获取的宏观介电谱(介电常数实部和虚部)和损耗参数，分析了样品在太赫兹场中的响应模式和极化变化规律，进而推测材料分子结构的变化。结果说明样品在老化中，网状的结构被裂解并产生能够取向极化的极性结构，但是具体的极性结构还需要进一步的研究分析。由于太赫兹可实现超宽带频率范围，利用太赫兹介电谱研究材料的分子结构动态变化和材料的宏观形态变化将有积极的意义。

### 参 考 文 献：

- [1] Ortizserna P, Díazcalleja R, Sanchis M J, et al. Dynamics of natural rubber as a function of frequency, temperature, and pressure. A dielectric spectroscopy investigation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5094–5102.
- [2] 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.
- [3] Cardona J, Rui F, Sweatman M B, et al. Molecular dynamics simulations for the prediction of the dielectric spectra of alcohols, glycols and monoethanolamine [J]. *Molecular Simulation*, 2016, 42(5): 370–390.
- [4] Botros S H, Eid M A M, Nageeb Z A. Thermal stability and dielectric relaxation of natural rubber / soda lignin and natural rubber / thioli lignin composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99 (5): 2504–2511.
- [5] Xu Zheng, Ye Qiang. Optimal design of a portable arc-shaped NMR sensor and its application in the aging-level detection of silicone rubber insulator [J]. *Applied Magnetic*

- Resonance*, 2015, 47(2): 175–189.
- [6] Hernández M, Carreterogonzález J, Verdejo R, et al. Molecular dynamics of natural rubber/Layered silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 643–651.
- [7] Zhou Xiaodan, Li Lijuan, Zhao Duo, et al. Application of terahertz technology in nondestructive testing of ceramic matrix composite defects [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(8): 0825001. (in Chinese)
- [8] Luo Z W, Gu X A, Zhu W C, et al. Optical properties of GaSe: S crystals in terahertz frequency range [J]. *Opt Precision Eng*, 2011, 19(2): 354–359. (in Chinese)
- [9] Bershtein V A, Ryzhov V A. Far infrared spectroscopy of polymers [J]. *Advances in Polymer Science*, 1994, 114: 43–121.
- [10] Fischer B M, Wietzke S, Reuter M. Investigating material characteristics and morphology of polymers using terahertz technologies [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2013, 3(3): 259–268.
- [11] E Yiwen, Huang Yuanyuan, Xu Xinlong, et al. Polarization sensitive terahertz measurements and applications[J]. *Chinese Optics*, 2011, 19(2): 354–359. (in Chinese)
- [12] Peiponen K E, Zeitler A, Kuwata-Gonokami M. Terahertz Spectroscopy and Imaging [M]. Berlin: Springer, 2013: 327–334.
- [13] Yang Mingbo, Tang Zhiyu. China Materials Engineering Ceremony, Volume 7<sup>th</sup>: Polymer Material Engineering (Second Volume) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 189–198. (in Chinese)
- [14] Cunneen J I. Oxidative aging of natural rubber [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 1968, 41(1): 182–208.
- [15] Blackman E J, Mccall E B. Relationships between the structures of natural rubber vulcanizates and their thermal and oxidative aging [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 1970, 43(3): 651–663.
- [16] Vassilikou -Dova A, Kalogeras I M. Dielectric Analysis (DEA). Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009: 497–613.
- [17] Zhao Kongshuang. Dielectric Spectroscopy and Its Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. (in Chinese)
- [18] Chen Xiliang, Chen Xin, Zhu Zhiyong. THz-TDS spectra study of polymer materials with different polarity [J]. *J Infrared Millim Waves*, 2013, 32(2):150–153. (in Chinese)