

胶料介电特性的全填充短路波导测试和分析

诸葛晴凤 蔡树榛

(复旦大学波散射和遥感中心, 上海 200433)

黄绪正 邢允强

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司正泰橡胶厂 200082]

摘要 采用微波测试法中的全填充短路波导测试法测试炭黑胶料硫化过程中介电特性——介电常数 ϵ_r 和介电损耗因子 $\tan \delta$ 的变化。测试分析结果表明, 随着胶料交联密度增大, ϵ_r 增大; 炭黑粒径越小、比表面积越大、结构越高, 胶料的 $\tan \delta$ 越大; 同一硫化条件下, NR、BR、SBR、充油顺丁橡胶和充油丁苯橡胶胶料的 ϵ_r 顺次减小。

关键词 介电特性, 全填充短路波导, 微波测试, NR, BR, SBR

近年来, 用微波技术探测胶料的介电特性日益引起人们的关注^[1, 2]。已有文献^[3]对胶料各组分的介电特性、胶料介电特性随微波频率的变化、炭黑用量对胶料相对介电常数的影响等研究情况进行了报道, 但并未涉及到胶料具体的硫化过程。而硫化是胶料加工的关键步骤^[4], 在此过程中, 橡胶大分子通过交联反应形成三维网状结构, 胶料物理性能发生巨大的变化。本工作用微波测试法中的全填充短路波导测试法测试分析了多种胶料硫化过程中介电特性——介电常数 ϵ_r 和介电损耗因子 $\tan \delta$ 的变化。

1 实验

1.1 试样制备

试样分为两组。第一组为 8 种不同炭黑的试样, 8 种炭黑分别为 N110, N220, N234, N330, N339, N550, N660 和 N770, 生胶均为 NR(烟胶片), 炭黑与 NR 用量比为 100/50。第二组为 8 种不同生胶的试样, 8 种生胶为 NR、BR、SBR、充油丁苯橡胶(OESBR)、充油顺丁橡胶(OEBR)、NR/BR、NR/SBR 和

BR/SBR; 炭黑均为 N330, 其中 OESBR 和 OEBR 与炭黑的用量比为 100/137, 其余品种生胶与炭黑的用量比为 100/50。各试样配方的其它组分, 如硫黄、促进剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂、石蜡和油的品种和用量基本相同。

由于混炼可能造成胶料各向异性, 因此混炼时应特别注意让胶料在不同的方向辊压多次, 这种办法基本上可以消除胶料的各向异性^[3]。

同一胶料在两种不同厚度的模具中硫化(制备两种厚度的试样), 硫化温度为 150 °C, 硫化时间为 5, 10, 20, 30 和 40 min。

试样尺寸稍大, 以便稍紧地装入矩形波导。

1.2 全填充短路波导法

1.2.1 测试装置

全填充短路波导法的测试装置如图 1 所示。信号发生器的微波信号通过隔离器和精密衰减器进入测量线, 测量线一端接有装载试样的短路波导。波导尺寸为 22.86 mm×10.16 mm, 测量信号频率约 9.4 GHz。

1.2.2 测试方法

图 2 为全填充短路波导测试方法示意图。图中 D_R 为空波导中驻波节点到短路板

作者简介 诸葛晴凤, 女, 28 岁。助工。1996 年毕业于复旦大学研究生院电子工程系无线电物理专业, 获硕士学位。

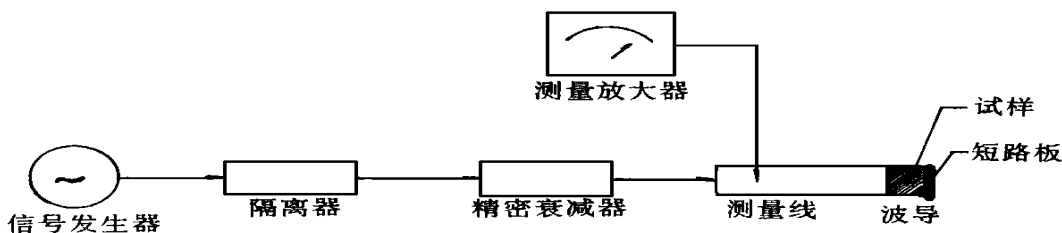


图1 全填充短路波导法的测试装置图

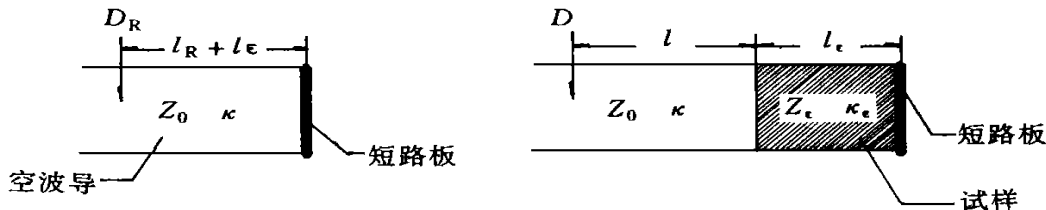


图2 全填充短路波导测试方法示意图

的距离, D 为填充试样的波导中驻波节点到短路板的距离, l_R 为空波导长度, l 为填充试样的波导长度, l_ϵ 为试样厚度, κ 为微波在真空中的传播常数, κ_ϵ 为微波在试样中的传播常数, Z_0 为空波导阻抗, Z_ϵ 为试样填充波导阻抗。

1.2.3 介电常数 ϵ_r 的测试原理

根据阻抗变换原理:

$$\frac{1}{i\kappa l_\epsilon} \frac{1 - |\Gamma| e^{i\alpha}}{1 + |\Gamma| e^{i\alpha}} = \frac{\tanh T \angle \tau}{T \angle \tau} \quad (1)$$

而

$$\kappa = 2\pi / \lambda_g$$

$$\alpha = 2\kappa(D - D_R - l_\epsilon)$$

$$|\Gamma| = \frac{\rho - 1}{\rho + 1}$$

$$T \angle \tau = i\kappa_\epsilon l_\epsilon$$

假设一个变量 $\nu_\epsilon = (\kappa_\epsilon / \kappa)^2$, 则

$$\epsilon_r = \frac{\nu_\epsilon + (\lambda_g / \lambda_c)^2}{1 + (\lambda_g / \lambda_c)^2} \quad (2)$$

则由式(1)得到

$$\nu_\epsilon = [T / (\kappa l_\epsilon)]^2 \angle 2(\tau - 90^\circ)$$

式中 Γ ——波导阻抗模长;

α ——波导阻抗幅角;

$T \angle \tau$ ——双曲线正切函数 $\tanh$ 复数变量的表示式, T 为模长,

τ 为幅角;

λ_g ——波导波长;

ρ ——电压驻波系数;

λ_c ——波导截止波长。

式(1)是一个复数超越方程, 有无数个解。为了得到所需要的解, 至少要测试两个不同厚度的试样, 或在两个不同的频率下测试同一试样, 两组解的交点就是所需要的解。如果已经知道 ϵ_r 的近似范围, 则只需测试一个试样就可以求解。

1.2.4 测试程序流程

试样介电特性的测试程序见图3~5。

1.2.5 误差分析

试样制备时有3个不确定因素对 ϵ_r 的测量数据影响较大: ①硫化时间不准确。 ϵ_r 对交联密度比较敏感(尤其是在硫化初期, 交联密度增大较快), 如果两个试样的硫化时间不一致, 就使解超越方程的两个值相差较大。②试样厚度不均匀。这对薄试样影响较大。③相同配方的同一原料来源不同。

全填充短路波导测试法的测试误差是由驻波节点位置和衰减值引起的。由于每一次测试都测出信号源频率, 因此由信号源不稳定而造成的误差可以忽略不计, 只考虑3方

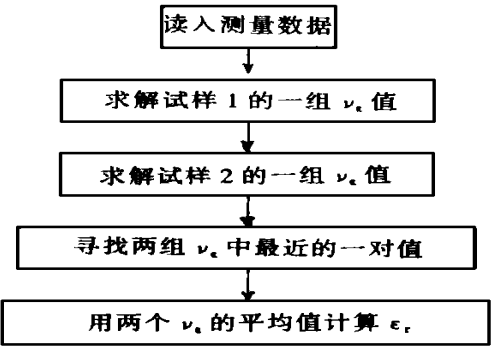


图 3 主程序流程图

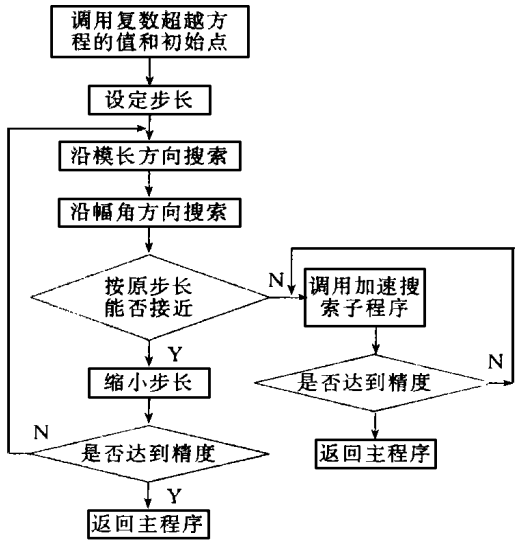


图 4 用步长加速法求解复数超越方程的子程序流程图

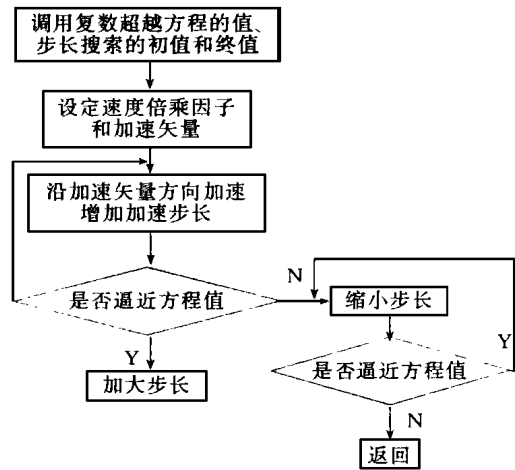


图 5 加速搜索子程序流程图

面的系统误差: ①波节点位置读数误差 ($\pm 0.02\text{ mm}$); ②衰减器精度 [$\pm 0.2\text{ dB} \cdot (10\text{ dB})^{-1}$]; ③试样厚度误差 ($\pm 0.02\text{ mm}$)。最后得出 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 的测量误差分别约为 5% 和 10%。对试样进行多次反复测试表明, 约 90% 的试样的 ϵ_r 重复性测试误差小于 5%, 约 80% 的试样的 $\tan \delta$ 重复性测试误差小于 10%。

有两种方法可以提高测试精度: ①试样厚度约为 $n\lambda_g/4$ (微波在短路波导中第一个波节点与短路板间的距离, n 为奇数); ②测试多种厚度试样, 或在多个相差不大的频率下测试, 测试结果均取平均值。

2 结果与讨论

2.1 BR 胶料硫化过程中 ϵ_r 的变化

BR 胶料硫化过程中 ϵ_r 的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出, ϵ_r 有一个极大值, 这与力学测试结果相符; 硫化时间在 10 ~ 20 min 之间, 是交联键形成阶段, 随着交联密度增大, ϵ_r 增大; 随后胶料在持续高温下吸收能量, 发生橡胶大分子和交联键热裂解反应, 使交联密度逐渐降低, 即 20 min 后 ϵ_r 开始减小。可见, 交联密度的增大使橡胶分子的极化率增大, 而大量的炭黑与橡胶大分子进行的物理和化学结合也是不可忽视的因素。

2.2 炭黑品种对胶料 $\tan \delta$ 的影响

炭黑聚集体表面能吸附橡胶大分子, 形成超分子结构, 而这种超分子结构必然对硫

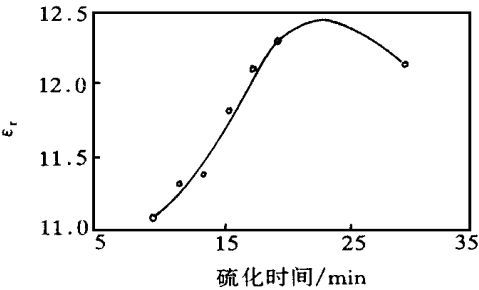


图 6 BR 胶料硫化过程中 ϵ_r 的变化

化过程产生一定的影响。研究结果表明,炭黑的粒径小、比表面积大和结构高,均会使胶料的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 增大。

图 7 是不同炭黑 NR 胶料的 $\tan \delta$ 。从图 7 可以看出,炭黑粒径和比表面对胶料 $\tan \delta$ 的影响是明显的,从炭黑 N110 到 N770,胶料 $\tan \delta$ 呈下降趋势。原因是当炭黑达到一定浓度后^[9],炭黑聚集体相互靠近,并以链状结构相互接触,构成炭黑网络。炭黑网络的形成大大提高了胶料的导电性。并且炭黑网络越密集,胶料的导电性越好。同时炭黑粒径越小,炭黑网络越密集。文献[3]已得出 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 都随炭黑用量的增大而增大这一结论,原因很可能是炭黑用量增大,炭黑网络更加密集。

从图 7 还可以看出,炭黑结构对胶料 $\tan \delta$ 的影响比粒径和比表面积的影响更大。如高结构炭黑 N339 胶料的 $\tan \delta$ 比相同粒径范围的低结构炭黑 N330 胶料大得多,甚至与粒径较小、比表面积较大,而结构较低的炭黑 N220 胶料相当。原因是炭黑结构越高,聚集体的空隙越多^[7],吸附橡胶大分子的能力越强。而吸附的橡胶大分子增多可使交联密度增大,为炭黑提供更多的分子通道,使导电电流增大,从而使胶料的 $\tan \delta$ 增大。

2.3 生胶品种对胶料介电特性的影响

为了研究橡胶分子结构和存在形态对胶料介电特性的影响,选择了几种非极性橡胶

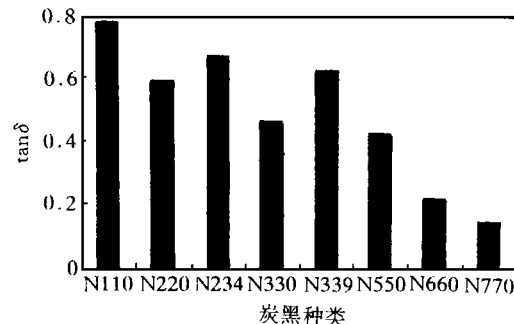


图 7 不同炭黑 NR 胶料的 $\tan \delta$
硫化时间为 20 min

胶料做试验。图 8 和 9 分别为这几种非极性橡胶胶料硫化过程中 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 的变化。

从图 8 和 9 可以看出,不同生胶胶料硫化过程中介电特性差异明显。

ϵ_r 由大到小的顺序是: NR 胶料 > BR 胶料 > SBR 胶料。原因是 ϵ_r 取决于胶料的硫化速度和硫化程度,而胶料的硫化速度和硫化程度首先取决于橡胶分子的不饱和度^[4]。橡胶分子不饱和度由高到低的顺序为: NR > BR > SBR。

OESBR 胶料的 ϵ_r 明显小于 SBR 胶料。原因可能是 OESBR 中芳烃油分布于 SBR 分子间,对交联键的形成不利,使胶料交联密度降低,从而使 ϵ_r 减小。

BR 胶料的 $\tan \delta$ 明显大于 SBR 胶料。其原因可能是 BR 与炭黑亲和性较大,炭黑在 BR 中分布比较均匀,因而胶料导电性较好。而 SBR 的不饱和度较低、分子链柔性较差及苯环的体积效应等因素对胶料的导电性不利。

采用游离硫法测量这几种胶料在不同硫化时间的游离硫质量分数,结果也证实了上述结论。

3 结语

用全填充短路波导测试法对胶料硫化过程中的介电特性进行测试和分析表明,胶料的介电特性是随交联密度变化而变化。这一结论有可能提供一种监测橡胶或其它高聚物

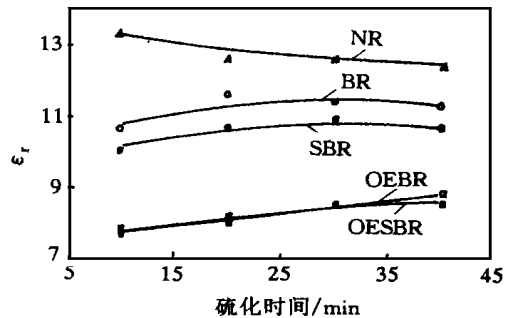


图 8 胶料硫化过程中 ϵ_r 的变化

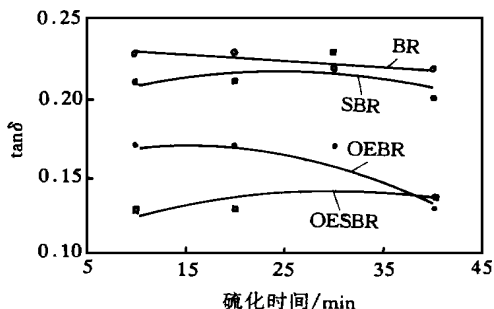


图9 胶料硫化过程中 $\tan \delta$ 的变化

交联反应的新方法,并可用于检测胶料组分的变化。这对胶料的配方改进和生产质量管理具有积极的意义。

全填充短路波导测试法的测试装置较简单、成本低,但灵敏度较高、测试频率范围宽。通过对测试过程的控制,可以使测试数据具有较好的重复性和较高的精度。如果能实现自动化和实时化控制,将会有良好的实用前景。

参考文献

- 1 Jow J, Hawley M C, Finzel M, *et al.* Microwave processing and diagnosis of chemically reacting materials in a single-mode cavity applicator. *IEEE Transmission Microwave Theory Technology*, 1987, 35(12): 1 435 ~ 1 443
- 2 Martinelli M, Rolla P A, Tombari E. A method for dynamic dielectric measurements at microwave frequencies; applications to polymerization process studies. *IEEE Transmission Instrument Measurement*, 1985, 34(3): 417 ~ 421
- 3 Ganchev S I, Bhattacharyya J, Bakhtiari S, *et al.* Microwave diagnosis of rubber compounds. *IEEE Transmission Microwave Theory Technology*, 1994, 42(1): 18 ~ 24
- 4 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第三分册. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1993. 191 ~ 209, 1 111 ~ 1 211
- 5 Sucher M, Fox J. Handbook of microwave measurements Vol II (3rd ed). New York: Polytechnic Press of the Polytechnic Institute of Brooklyn 1963. 495 ~ 548
- 6 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 371 ~ 400

收稿日期 1997-11-09

Determination and Analysis of Dielectric Properties for Rubber Compound by Completely Filled Short Circuited Waveguide Technique

Zhuge Qingfeng and Cai Shuzhen

(Fudan University 200433)

Huang Xuzheng and Xing Yunqiang

[Shanghai Tire and Rubber (Group) Company Ltd 200082]

Abstract The dielectric properties, i. e. dielectric constant ϵ_r and dielectric loss factor $\tan \delta$ of black-filled rubber compound during vulcanization were determined and analysed by a completely filled short circuited waveguide technique. The results showed that ϵ_r increased as the crosslink density of rubber increased; the less black particle diameter, larger surface area and higher structure, the greater $\tan \delta$ of rubber compound; at the same curing conditions, NR > BR > SBR > OE-BR > OESBR in terms of ϵ_r .

Keywords dielectric properties, completely filled short circuited waveguide, microwave diagnosis, NR, BR, SBR