

不同极性聚合物材料的 THz-TDS 光谱测量研究

陈西良^{1,3}, 陈欣², 朱智勇³

(1. 黄河水利职业技术学院 应用化学研究中心, 河南 开封 475003; 2. 河南大学化学化工学院, 河南 开封 475003;
3. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要:为探讨聚合物分子的极性对其介电性质的影响,采用太赫兹时域光谱研究了 5 种聚合物材料,高密度聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、聚偏氟乙烯和聚乙烯吡咯烷酮在太赫兹波段的吸收色散性质,并尝试采用 Debye 模型对实验结果进行了理论分析.研究发现,聚合物的偶极弛豫运动随极性的增强而加剧,导致吸收系数(α)、介电常数虚部(ϵ'')和弛豫强度($\Delta\epsilon$)均随之增大;由于弛豫运动受介质阻尼的影响落后于太赫兹电场的周期性变化,折射率(n)和介电常数实部(ϵ')呈现反常的色散现象,即 n 和 ϵ' 随频率的增大而降低;Debye 模拟结果还表明弛豫时间(τ)随偶极子尺寸的增大和分子刚性的增强而显著增大.

关键词: 聚合物;极性;太赫兹

中图分类号: O644 **文献标识码:** A

THz-TDS spectra study of polymer materials with different polarity

CHEN Xi-Liang^{1,3}, CHEN Xin², ZHU Zhi-Yong³

(1. Applied Chemistry Research Center Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475003, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475003, China;
3. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: To exploring the effect of polarity on dielectric properties of polymers, the absorption and dispersion characteristics of 5 polymers (high density polyethylene (HDPE), polyethylene terephthalate (PET), polyurethane (PU), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinylidene fluoride (PVDF)) in terahertz band were studied with terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Theoretical analysis was conducted by fitting the experimental results to Debye formula. It was demonstrated from the study that dipolar polarization occurred and was enhanced with the increase of the polymer polarity, which is responsible for the increment of absorption coefficient (α), imaginary part of dielectric constant (ϵ'') and relaxation strength ($\Delta\epsilon$). It was known that the relaxation of dipole following behind the periodical variety of THz electric field was due to the medium damping effect. As a result, abnormal dispersion behavior happened. It was found that both the refractive index (n) and the real part of dielectric constant (ϵ') was decreased with the increase of frequency. The relaxation time (τ) obtained from Debye fitting was also found to increase significantly with the dipole size and the rigidity of molecular.

Key words: polymer; polarity; terahertz

PACS: 06.30.Ft, 78.20.Ci, 78.47.+P

引言

聚合物高分子在电磁波谱的高频段可以发生电子极化、原子极化、能级间的跃迁以及分子能级的振动和转动,从而在紫外、可见和红外波段有较强的吸

收;在低频段(从 KHz 到 GHz)聚合物材料的介电性质主要来自界面极化或偶极极化效应,可以通过电阻和电容的等效电路(RC 电路)进行模拟^[1].从微波、太赫兹(THz)到远红外频段,聚合物材料的吸收一般认为来自于偶极子取向所导致的偶极极化及其

收稿日期:2012-03-18,修回日期:2012-10-22

Received date: 2012-03-18, revised date: 2012-10-22

基金项目:国家自然科学基金(10675157, 10875161, 21003037)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China(10675157, 10875161, 21003037)

作者简介(Biography): 陈西良(1981-),男,山东莱芜人,博士,主要从事复合材料的太赫兹光谱学研究. E-mail: cxliang2006@163.com.

弛豫运动,与材料的极性和温度等因素有关^[1-2]. 长期以来由于缺乏产生和探测 THz 波的有效手段,有关高分子材料在 THz 频段的介电性质的研究相对滞后.

二十世纪九十年代以来,先进材料和超快激光技术的进步极大地促进了 THz 技术的发展. THz 光谱在不同领域的应用研究^[3-5]如 THz 成像、超导材料和固体薄膜检测、THz 安检、固体电介质研究等迅速开展起来. 目前,有关聚合物材料的 THz 光谱学性质已有研究报道,如朱智勇等人^[6-7]的研究表明非极性材料聚乙烯在 THz 波段基本是透明的,可以用作 THz 窗口材料或复合材料的基体. 但是若材料受到辐射、高温等因素的影响而发生氧化,聚乙烯在 THz 波段的吸收系数将显著提高^[8]. 而对于一些极性高分子而言^[2],由于材料本身固有的电偶极矩,在 THz 电场的驱动下将会发生偶极子的取向极化,从而对 THz 辐射产生强烈的吸收. 这些研究对于认识聚合物材料在 THz 波段的吸收性质和介电响应机理、设计包装材料进行产品的 THz 检测具有重要的意义. 但是受 THz 技术发展的限制,聚合物分子在 THz 波段介电性质的研究尚处于起步阶段,已有的研究还远不能覆盖种类繁多的聚合物材料,迫切需要在更大的范围内加强对聚合物 THz 吸收性质的研究,特别是需要进一步深化对 THz 波吸收规律和吸收机理的认识.

本文选取了五种不同极性的聚合物材料,分别为高密度聚乙烯(HDPE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氨酯(PU)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、通过 THz 时域光谱(THz-TDS)测量,比较了它们在 THz 波段的吸收和色散性质,旨在从中找出聚合物材料对 THz 波的吸收色散性质的规律;并尝试利用德拜(Debye)模型对实验结果进行了分析,通过理论拟合对一些物理参数进行量化,从微观上加深对 THz 波吸收机理的认识.

1 实验部分

1.1 实验原料

高密度聚乙烯(HDPE),日本三井公司,薄膜级,熔点 131℃,密度:0.956 gcm⁻³. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET):商用 PET 投影胶片,上海紫诚包装材料有限公司. 聚氨酯(PU):江苏法尔胜有限公司. 聚偏氟乙烯(PVDF):购自法国. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-90):厦门 Sanland 化学有限公司.

1.2 样品制备

PU 和 PVP 膜的制备:将 PU 和 PVP 颗粒分别溶解在二甲基呋喃(DMF)和去离子水中,颗粒充分溶解后将溶液倒入玻璃皿中,让溶剂自然挥发成膜;HDPE 和 PVDF 膜的制备:将 HDPE 和 PVDF 分别于 150℃和 230℃下在平板硫化机中模压 10 min,模压的压力均为 15 MPa;PET 为商品膜,直接使用.

1.3 THz 光谱测量

THz 光谱测量采用 THz-TDS 装置,对于装置的具体描述参见文献[6]. 由于空气中的水分对 THz 光有强烈的吸收,所以测量均在氮气氛围下进行. 实验结果的处理如文献[6]、[7]所述.

2 THz-TDS 测量结果

由于样品的极性不同,吸收情况也不相同,为了获取较宽频率范围内的 THz 信号,对样品的厚度进行了甄选见表 1. 图 1 为几种聚合物材料的折射率 n 随频率的变化关系. 其中非极性聚合物 HDPE 的折射率在此频率范围内约为 1.52,基本不随频率的变化而改变. 而几种极性聚合物材料的 n 则随频率的增大而减小,呈现反常的色散性质. 从 n 的比较可以看出 HDPE 的折射率远小于其它几种极性聚合物,以 HDPE < PVDF < PU < PET \approx PVP 的顺序增加. PVDF 的极性虽然要大于 PET 和 PU,但是折射率却小于 PET 和 PU,这说明高分子材料的折射率除了与极性有关以外还可能受材料的密度、结晶度等情况的影响^[1]. 图 2 为样品的吸收系数 α 随频率的变化关系,在所研究的频率范围内吸收系数以 HDPE < PET < PU < PVDF < PVP 的顺序增大. 其中 HDPE 和 PET 在 THz 波段的吸收非常弱,常被用作复合体系 THz 测量研究的基体材料^[7,9]. HDPE 分子中的 C-H 键虽然有一定的键矩(约为 0.3D, $1D = 3.34 \times 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{m}$),但是由于大分子链整体结构的对称性,使得 HDPE 上 C-H 的键矩相互抵消,所以 HDPE 没有极性. 这种非极性分子的微弱吸收主要来自于分子瞬态诱导偶极矩的运动^[11]. 而对于 PET,它的电导率很小(10^{-16} S/cm)^[12],所以来自载流子的吸收很低;分子中极性的-COO 虽然可以增强吸收,但是由于分子基本单元的结构比较对称,并且极性基团的位置处于大分子的主链,对大分子链整体极性的贡献非常有限,而苯环的存在进一步增加了分子的刚性,使极性基团不能在电场作用下自由旋转,从而使整个分子的极性显著降低. 聚氨酯的极性基

团处于主链位置,一般来说主链上的极性基团活动性小,它的取向需要伴随着主链构象的改变,因而这种极性基团对介电常数影响较小^[13]. PVDF分子的极性比较明显,C-F键的极性(1.81D)远大于C-H键,并且F原子体积较小,容易在电场中发生取向运动,所以分子的极性很大.对于PVP,可以看作是主链乙烯基上的一个H原子被一个吡咯烷酮基团所取代.由于极性基团处在侧基位置,因此具有较大的活动性,分子的极性比较显著.类似的情况如聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸甲酯,虽然只有一个甲基的差别,但是由于甲基处在分子侧基的位置,导致两者的极性有很大的差别^[14].

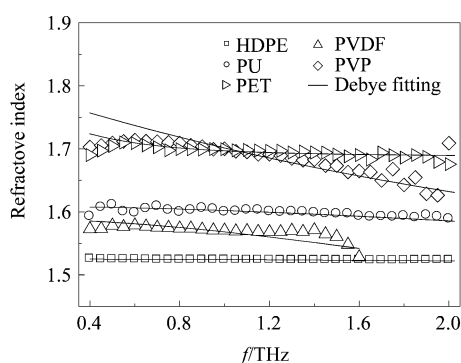


图1 折射率随频率的变化关系;实线为 Debye 拟合结果

Fig.1 Refractive index as a function of frequency; the solid lines are Debye fitting results

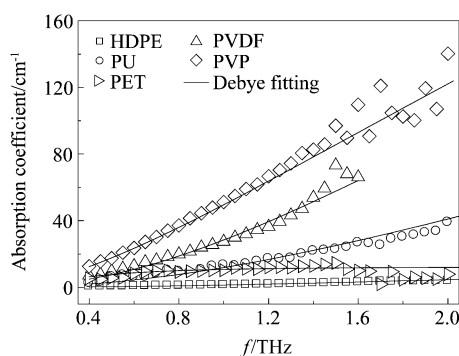


图2 吸收系数随频率的变化关系;图中实线为 Debye 拟合结果

Fig.2 Absorption coefficient as a function of frequency; the solid lines are Debye fitting results

图3和图4分别给出了几种聚合物材料的介电常数实部和虚部随频率的变化关系.在几种材料中非极性的HDPE的介电实部随频率的增加基本保持不变,数值在2.3左右(图3).而极性聚合物材料在THz波段呈现出反常的色散性质,这是由于在THz

表1 样品厚度和 Debye 拟合的参数

Table 1 Thickness of samples and fitting parameters with Debye models

Polymer	Thickness/mm	ϵ_{∞}	ϵ_s	Δ_{ϵ}	τ/ps
HDPE	2.56	2.286	2.326	0.04	0.043
PVDF	0.76	1.812	2.525	0.713	0.053
PU	0.43	2.197	2.589	0.392	0.039
PVP	0.47	2.039	3.063	1.024	0.070
PET	0.18	2.846	3.107	0.261	0.417

区域材料存在偶极运动,随着频率的增加,偶极运动受到周围介质阻尼的影响,取向极化不能完全跟上电场的变化.电介质处在交变电场中会消耗电能而使介质本身发热,从而产生介电损耗.介电损耗有两个原因:一是电介质中含有导电的载流子,在外加电场的作用下产生电导损耗;二是在交变电场中介质发生极化,与电场发生能量的交换.很明显,聚合物材料的介电损耗属于第二种情况.取向极化的过程是一个弛豫过程,电场使电偶极子发生转向运动,将损耗一部分电能用于克服介质的内粘滞阻力.从图4看出,除PET外几种材料的介电损耗均随频率的增加而增大,只有PET的介电损耗值随频率的增加而减小.这是由于受到介质粘滞阻力的作用,偶极子的转向过程落后于电场的变化,在电场的作用下发生强迫运动.而对于PET,由于结构单元庞大,在THz高频电场中,PET分子中的偶极运动早已跟不上电场的变化,取向极化的幅度随频率的增加越来越小,从而导致介电损耗随频率的增加而减小.

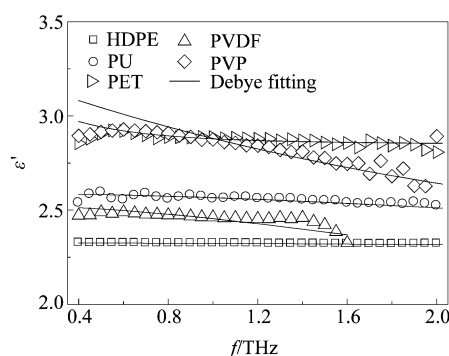


图3 样品介电常数实部随频率的变化关系;图中实线为 Debye 拟合结果

Fig.3 Real part of the dielectric coefficient as a function of frequency; the solid lines are Debye fitting results

3 THz-TDS 结果的弛豫理论分析

电子极化所对应的共振吸收峰处于远紫外区,

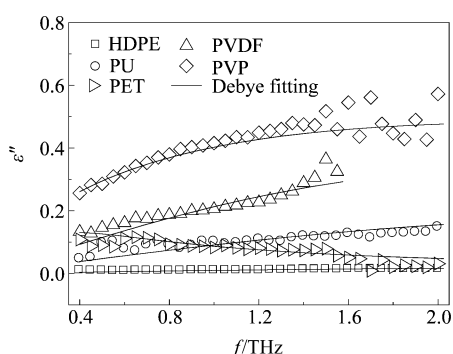


图4 介电常数虚部随频率的变化关系;图中实线为 Debye 拟合结果

Fig. 4 Imaginary part of the dielectric coefficient as a function of frequency; the solid lines are Debye fitting results

因此在可见光区或频率更低的区域,折射率和介电常数将会随频率的增加而增大,这是正常的介电行为. 反常色散则是由于极性介质中的永久偶极子对频率的依赖行为^[15], 偶极的极化导致了静态介电常数(ϵ_s)和无限介电常数(ϵ_∞)数值的不同. 在交流电场中,极性分子的取向运动会受到分子热运动以及分子间相互作用的阻碍, Debye 将第二种效应应用黏性阻尼的模型进行描述,理论分析得到下式,

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau) \quad (1)$$

τ 为弛豫时间, ϵ^* 为复介电常数, 它的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')分别为:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (\omega\tau)^2] = n^2 - k^2 \quad (2a)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau / [1 + (\omega\tau)^2] = 2nk \quad (2b)$$

n 和 k 分别为折射率和消光系数, 由消光系数得到吸收系数:

$$\alpha = 2\omega k / c \quad (3)$$

最初 Debye 理论用来描述电磁波在极性气体和极性稀溶液中的吸收情况, 后来该理论被广泛用于一些纯的极性液体甚至是固体^[16].

尝试采取 Debye 模型对几种聚合物材料的介电性质进行了分析. 在图 1 ~ 图 4 中实线为 Debye 拟合的结果, 拟合参数如表 1 所示. 由图看出, 实验结果可以利用 Debye 弛豫模型进行较好的拟合. ϵ_s 和 ϵ_∞ 两者的差值即 $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ 表示由于频率的改变所导致的电介质材料存储电荷能力的改变, 其数值与材料的偶极运动情况即材料的极性紧密相关. 从表 1 中的数据可以看出: 非极性的 HDPE 和弱极性的 PET 的 $\Delta\epsilon$ 值非常小, 这是由于 HDPE 和 PET 分子在 THz 电场作用下的偶极运动非常弱. 而 PVP 和 PVDF 的 $\Delta\epsilon$ 值则要大的多, 表明极性聚合物分子具

有较强的偶极, 在 THz 电场中发生强烈的偶极运动. 几种聚合物分子的弛豫时间的比较表明, 弛豫时间与分子的结构和重复单元的大小相关. HDPE、PVDF 和 PU 的重复单元结构都比较简单, 偶极子的尺寸比较小, 所以偶极取向运动所需要的时间比较短. PVP 的侧基为含氮五元环, 分子单元尺寸较大, 偶极子发生取向的过程变得相对缓慢, 因此弛豫时间较大. 在 PET 分子中由于存在苯环结构, 增加了偶极运动的难度, 而苯环两端所连接的羧基使偶极尺寸变得更大, 所以在五种聚合物中 PET 具有最大的弛豫时间.

4 结论

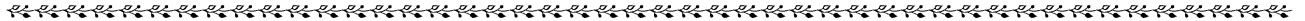
采用 THz-TDS 研究了五种聚合物材料(按照极性依次增大的顺序: 高密度聚乙烯 < 聚对苯二甲酸乙二醇酯 < 聚氨酯 < 聚偏氟乙烯 < 聚乙烯吡咯烷酮)的介电性质与其极性的关系, 并采用 Debye 弛豫模型对实验结果进行了拟合、分析. 结果表明, 由于受到聚合物长链中极性基团(或极性原子)、极性基团所处的位置、分子的刚性以及聚合物分子结构的对称性等因素的影响, 聚合物分子表现出不同程度的极性; 材料的吸收系数、介电常数虚部和弛豫强度均随材料极性的增强而增大; 而折射率和介电常数实部随频率的增大而降低, 表现出反常的色散性质, 这是由于聚合物分子的弛豫运动受到介质阻尼的影响, 从而落后于 THz 电场的变化; 弛豫时间主要由聚合物的重复单元(即偶极子的尺寸)及分子的刚性来决定. 研究结果对阐述聚合物材料在 THz 波动的介电性质规律具有一定的意义; 定量分析的结果有助于从微观上阐述材料的吸收和色散性质等宏观问题, 为认识 THz 波段极性和非极性聚合物材料的吸收机理提供一定的依据.

REFERENCES

- [1] Dakin T W. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectrics [J]. *IEEE. Electr. Insul. Mag.*, 2006, 22(5): 11-28.
- [2] Nagai N, Fukasawa R. Abnormal dispersion of polymer films in the THz frequency region [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 388: 479-482.
- [3] Hu B B, Nuss M C. Imaging with Terahertz waves [J]. *Opt. Lett.*, 1995, 20(16): 1716-1718.
- [4] Huang F, Schulkin B, Altan H, et al. Terahertz study of 1, 3, 5-trinitro-s-triazine by time-domain and Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(23), 5535-5537.
- [5] Ikeda T, Matsushita A, Tatsuno M, et al. Investigation of

(下转第 159 页)

- properties of sub-wavelength metallic gratings [J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics* (刘镜, 刘娟, 王涌天, 等. 亚波长金属光栅的表面等离子体激元共振特性. *中国光学*), 2011, **4**(4): 363 - 368.
- [3] Davis J A, Garrett H E. Polarizing binary diffraction grating beam splitter [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(13): 1443 - 1445.
- [4] CAO Zhao-Liang, LU Zhen-Wu, ZHANG Ping, *et al.* Fabrication of 30 μm subwavelength refractive gratings in infrared region [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (曹召良, 卢振武, 张平, 等. 红外 30 μm 亚波长抗反射光栅的制作. *红外与毫米波学报*) 2004, **23**(1): 6 - 10.
- [5] MA Wei-Tao, ZHOU Jun, HUANG Shui-Ping, *et al.* Characteristic of subwavelength dielectric grating with metal layer and its sensing applications [J]. *Chinese Journal of Lasers* (马伟涛, 周骏, 黄水平, 等. 金属膜衬底上亚波长介质光栅结构的特性及传感应用. *中国激光*) 2011, **38**(9): 0905008.
- [6] Wu B, Wang Q. High sensitivity transmission-type SPR sensor by using metallic-dielectric mixed gratings [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(5): 1668 - 1671.
- [7] Yih J N, Chu Y M, Mao Y C, *et al.* Optical waveguide biosensors constructed with subwavelength gratings [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(9): 1938 - 1942.
- [8] Hoa X D, Kirk A G, Tabrizian M. Enhanced SPR response from patterned immobilization of surface bioreceptors on nano-gratings [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**(10): 3043 - 3048.
- [9] Chen Y B. Development of mid-infrared surface plasmon resonance-based sensors with highly-doped silicon for biomedical and chemical applications [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(5): 3130 - 3140.
- [10] William D P, Bong J L, Keunhan P. Design analysis of doped-silicon surface plasmon resonance immunosensors in mid-infrared range [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(18): 19396 - 19406.
- [11] Pendry J B, Martin-Moreno L, Garcia-Vidal F J. Mimicking surface plasmons with structured surfaces [J]. *Science*, 2004, **305**(5685): 847 - 848.
- [12] Yu N, Wang Q J, Kats M A, *et al.* Designer spoof surface plasmon structures collimate terahertz laser beams [J]. *Nat. Mater.* 2010, **9**(9): 730 - 735.



(上接 153 页)

- inflammable liquids by terahertz spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 034105.
- [6] CHEN Xi-Liang, MA Ming-Wang, SONG Yu-Feng, *et al.* THz time-domain spectroscopic study of composites filled with different carbon black [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (陈西良, 马明旺, 宋玉峰, 等. 不同结构碳黑填充的复合体系的太赫兹时域光谱研究. *光谱学与光谱分析*), 2011, **31**: 906 - 910.
- [7] Chen X L, Ma M W, Yang X M, *et al.* Optical properties of carbon materials filled HDPE composites in THz region [J]. *Nucl. Sci. Tech.*, 2009, **20**: 265 - 270.
- [8] Yamamoto K, Yamaguchi M, Tani M, *et al.* Degradation diagnosis of ultrahigh-molecular weight polyethylene with terahertz-time-domain spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22): 5194 - 5196.
- [9] Fischer B M, Walther M, Jepsen P U. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2002, **47**: 3807 - 3814.
- [10] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**: 42 - 48.
- [11] Pedersen J E, Keiding S R. THz time-domain spectroscopy of nonpolar liquids [J]. *IEEE J. of Quantum Electronics*, 1992, **28**(10): 2518 - 2522.
- [12] Steinert B W, Dean D R. Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films [J]. *Polymer*, 2009, **50**(3): 898 - 904.
- [13] HE Man-Jun, CHEN Wei-Xiao, DONG Xi-Xia. *Polymer physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press (何曼君, 陈维孝, 董西侠. *高分子物理*, 上海: 复旦大学出版社), 1993: 118 - 120.
- [14] MU Di, YU Li-Wei, CHEN Liang, *et al.* A study and application of the coefficient of mark-houwink equation- the Measuring of K and a related approach for estimating the polarity of polymer [J]. *Acta. Polym. Sin.* (穆笛, 俞力为, 陈亮, 等. Mark-Houwink 方程中系数的意义及应用探索-K 值的意义及对高分子特性的评估. *高分子学报*), 2003, **6**: 789 - 793.
- [15] Cole K S, Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics [J]. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**: 341 - 351.
- [16] Kindt J T, Schmuttenmaer C A. Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem*, 1996, **100**: 10373 - 10379.