

太赫兹时域光谱技术在塑料研究中的应用

韩建龙,邱桂花,张瑞蓉,刘忠刚,黄成亮,于名讯

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要: 简要介绍了太赫兹波时域光谱系统,综述了太赫兹波时域光谱技术在塑料分子结构的研究、塑料生产过程的实时监控和塑料制品的无损检测等方面的应用,最后对太赫兹时域光谱技术在塑料研究中存在的问题和发展前景进行了分析。

关键词: 太赫兹; 时域光谱; 分子结构; 实时监控; 无损检测

中图分类号: TQ320.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0120-04

Applications of Terahertz Time-Domain Spectroscopy Technology on Plastics Research

Han Jianlong, Qiu Guihua, Zhang Ruirong, Liu Zhonggang, Huang Chengliang, Yu Mingxun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031 China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy system was mainly introduced, and then applications of terahertz time-domain spectroscopy technology on fields of plastics molecular structure research, real-time monitoring of plastics production and non-destructive testing for plastic parts were summarized. At last, existing problems and development prospect of terahertz time-domain spectroscopy technology in plastics research were analyzed.

Keywords: terahertz ; time-domain spectroscopy ; molecular structure ; real-time monitoring ; non-destructive testing

太赫兹波指频率在 $0.1 \sim 10$ THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 的电磁波,位于红外和微波之间,处于宏观电子学向微观光子学的过渡阶段^[1],其长波段方向与毫米波(亚毫米波)相重合,而在短波方向与红外波相重合,在电磁波谱中占有很特殊的位置,因此太赫兹波研究即不完全适用经典理论也不完全适用量子理论^[2]。太赫兹波辐射表现出一系列不同于其它电磁辐射的特殊性质:穿透能力强、光子能量低、可得到高分辨率的清晰图像、可进行时间分辨的光谱测量等^[3]。近十几年来,超快激光技术和半导体材料科学与技术的迅速发展,为太赫兹脉冲的产生提供了稳定可靠的激发光源^[4-5],极大地促进了太赫兹波检测、成像及应用技术的发展。随着太赫兹技术的迅速发展,太赫兹时域光谱技术在军事、通讯、医学和生物等各领域获得了广泛应用^[6-7],太赫兹时域光谱技术在塑料研究中也得到了越来越多的应用。

近年来,在塑料的研究中,太赫兹时域光谱技术主要用来研究塑料的分子结构、塑料生产过程的实时监控和塑料制品的无损检测,另外,还有人利用太赫兹时域光谱技术研究了高结晶度高分子材料的玻璃化转变温度^[8-9]。随着科学技术的迅速发展,太赫兹时域光谱技术在塑料研究中的应用必然会对现有的生产工艺和产品的检测体系带来新的挑战。笔者从塑料在太赫兹波段的独特性质出发,阐述了太赫兹时域光谱技术在塑料研究中的应用,这对在工程塑料的研究中

引入新思路新方法具有重要意义。

1 太赫兹时域光谱系统

太赫兹时域光谱系统(THz-TDS)是基于相干探测的太赫兹波产生与探测系统。太赫兹波产生装置产生的太赫兹脉冲透过样品或在样品表面发生反射,其电场强度会随时间变化,太赫兹波探测装置能同时获得太赫兹脉冲的振幅信息和相位信息,通过对时间波形进行傅里叶变换得到太赫兹脉冲的频谱^[10-11],对其频谱进行分析和处理,可获得被测样品的吸收系数、折射率和介电常数等信息^[12-13]。太赫兹时域光谱技术有较大的带宽和很高的信噪比,与传统的探测技术相比其灵敏度更高,能够进行皮秒量级的时间分辨测量。

典型的 THz-TDS 如图 1 所示。它主要由飞秒激光器、太赫兹产生装置、太赫兹探测装置、时间延迟装置和数据采集与信号处理装置组成。

在 THz-TDS 中最常用的飞秒激光器是钛蓝宝石激光器,它能产生中心波长为 800 nm 、脉宽为 100 fs 的飞秒脉冲激光。飞秒脉冲激光经过分光镜后被分为泵浦光和探测光,泵浦光经过时间延迟装置后射向光导天线激发太赫兹脉冲,经离轴抛物面镜准直后聚焦样品上,透过样品或在样品表面发生反射后,带有样品信息的太赫兹波再经过离轴抛物

联系人: 韩建龙,硕士研究生,主要从事太赫兹科学与技术研究

收稿日期: 2012-12-10

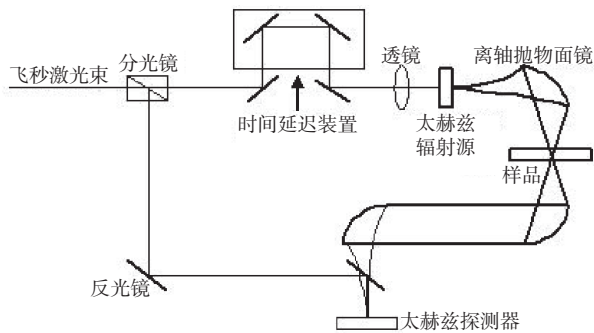


图1 THz-TDS 示意图

面镜收集、准直后聚焦到太赫兹探测器的 ZnTe 晶体上;探测光经过多次反射后,以合适的光程与太赫兹脉冲一起入射到太赫兹探测器上。由于水对太赫兹波的吸收较强^[14-15],所以测试过程要在高纯氮气保护状态下进行。

2 太赫兹时域光谱技术在塑料研究中的应用

目前,太赫兹时域光谱技术主要用来研究塑料的分子结构、塑料生产过程的实时监控和塑料制品的无损检测,另外,对高分子材料性质的研究也有报道。

2.1 太赫兹时域光谱技术在塑料分子结构研究中的应用

很多极性塑料的分子振动和分子间的相互作用会对太赫兹波产生吸收,从而产生相应的吸收峰^[16],而红外光谱仅能探测到塑料分子内化学键的旋转和伸缩振动。利用太赫兹时域光谱技术能够在较大的波长范围内得到分子链的骨架振动、高分子晶体中的点阵结构和分子间的相互作用(例如氢键)等结构信息。所以太赫兹时域光谱技术在塑料分子结构的分析上对红外光谱是一个很好的补充。

Wang He 等^[17]利用太赫兹时域光谱技术测试了聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的太赫兹透射谱,研究了它们在 0.2~2.6 THz 频段的光谱特性。这 5 种塑料在太赫兹波段的折射率和吸收系数差别较大,折射率从小到大依次为 PVC, ABS, PE, PP 和 PTFE。在大于 1.0 THz 范围内,PE, PP 和 PTFE 吸收系数在 5 cm^{-1} 以下,相比之下 PVC 和 ABS 的吸收系数很大,在 20 cm^{-1} 以上。研究表明,通过太赫兹折射率谱可以很好地区别这 5 种常见的塑料,太赫兹时域光谱技术可以作为塑料检测的一种辅助手段。

Y.S.Jin 等^[18]利用太赫兹时域光谱技术研究了芳香聚酰胺(PA)(Polyaramid), PA6, 聚对苯二甲酸乙二酯(PET), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), ABS, 聚碳酸酯(PC), 高密度聚乙烯(PE-HD), PP 和 PTFE 在 0.2~3.0 THz 波段的介电性能。研究表明,以上 9 种塑料在测试波段内折射率差别较大,从大到小依次为 Polyaramid, PA6, PET, PC, ABS, PMMA, PE-HD, PP 和 PTFE。不同的塑料对太赫兹波的吸收性能随着太赫兹波频率的变化差别很大, Polyaramid, ABS 和 PA6

的吸收系数与频率的二次方成正比,而 PE-HD, PTFE 和 PP 的吸收系数在测试范围内基本保持稳定。在 1.4~1.8 THz 范围内,吸收系数从大到小依次为 Polyaramid, PA6, PET, ABS, PMMA, PC, 并且吸收系数都在 20 cm^{-1} 以上,而 PE-HD、PTFE 和 PP 的吸收系数在 3 cm^{-1} 以下。根据太赫兹吸收谱和折射率谱能够很好地对以上 9 种塑料进行区别,说明利用太赫兹时域光谱技术对塑料进行分辨研究是可行的。

M.Komatsu 等^[19]在 100℃使用不同强度的 γ 射线对片状低密度聚乙烯(PE-LD)进行了照射,并使用太赫兹时域光谱仪对其氧化分解过程进行了分析。结果表明,被 γ 射线照射后的 PE-LD 在 1.3 THz 附件产生了一个吸收峰,随着 γ 射线的增强吸收峰增强,并通过光谱分析发现了 PE-LD 的两极弛豫过程,对 γ 射线照射后 PE-LD 的分子结构进行了很好的研究。

C.S.Ponseca 等^[20]利用太赫兹时域光谱技术研究了富勒烯掺杂共轭高分子材料中载流子传输动力学。结果表明,光激发后,产生的负电荷会聚集到富勒烯上,而带正电荷的空穴会保留在高分子链上,通过研究高分子链上正电荷的移动,很好地分析了共轭高分子材料中空穴和电子的迁移率。

以上研究表明,由于塑料种类的不同,其内部分子结构和分子间的相互作用不同,从而产生了对太赫兹波吸收率和折射率的差异,利用这种差异可以很好地对塑料进行分辨。但是,现在的研究还处在起步阶段,没有形成全面的系统的研究体系,并且没有深入研究塑料的内部结构,因而需进一步加强这一方面的研究。

2.2 太赫兹时域光谱技术对塑料生产过程的监控

不同的塑料在太赫兹波段的介电性能不同,根据准静态的有效介质理论,利用太赫兹时域光谱技术对介电性能不同的塑料混合物进行分析测量是可行的^[21-22]。不同的塑料、塑料与填料、填料与填料在太赫兹波段的介电性能不同,利用太赫兹时域光谱技术可以对塑料生产过程中不同组分的含量和状态进行分析测量,从而实现对塑料生产过程的实时监控。

S. Wietzke 等^[23]利用太赫兹时域光谱技术成功地对 PP 塑料生产过程中 CaCO_3 填料的含量进行了实时测试。结果表明,太赫兹时域光谱技术能够很好地确定混合体系中 CaCO_3 的含量和聚集位置,从而实现对生产过程的实时监控。他们已经研究出对塑料生产过程能够进行实时监控的太赫兹设备,这对塑料生产工艺的改进具有重大的意义。

目前,太赫兹时域光谱技术在塑料生产过程中的实时监控的研究还处在刚刚起步的阶段,面临很多问题与挑战,例如缺少可以在工业生产使用的太赫兹波激光器和探测器。在新技术的引进和使用过程中总会存在很多问题,但是随着

科学技术的发展,这些问题最终会被克服。

2.3 太赫兹时域光谱技术对塑料制品的无损检测

塑料制品中的杂质、气孔和填料对太赫兹波的吸收特性与塑料基体是不同的,这就为利用太赫兹时域光谱技术对塑料制品进行无损检测奠定了理论基础。由于X射线对塑料的穿透性太高,以致于无法区分塑料中的正常和异常区域,而超声波在塑料中的传播受到限制,在无损探测方面,太赫兹时域光谱技术能够很好地弥补X射线和超声波探测技术的不足^[24]。目前,太赫兹时域光谱技术已经被用来研究塑料制品中水的含量、气孔率、溶剂分子的扩散^[25]和增强体的取向等。

C. Jordens 等^[26]利用0.6 THz的太赫兹波对PA6中水的含量进行了测试。结果表明,PA6的折射率和吸收系数随着其内部水含量的变化而变化,测试结果与模拟结果相符,说明使用太赫兹时域光谱技术对亲水性的塑料中水的含量进行测试是可行的。

C. Jordens 等^[27]将30%的短玻璃纤维分散到PA塑料中,并采用注塑的方法将其制成样品,利用太赫兹时域光谱仪对其内部纤维的取向进行了观察测试,观察结果和预先模拟的结果相符。F. Rutz 等^[28]利用太赫兹时域光谱技术对纤维增强的液晶高分子进行了偏振成像,成像结果也与预先模拟的结果相符。说明利用太赫兹时域光谱技术对纤维增强树脂基复合材料中纤维的取向进行研究是可行的。

F. Rutz 等^[29]将玻璃纤维分散在高分子材料中形成网状结构,利用太赫兹时域光谱技术对形成的样品进行了测试。结果表明,由于玻璃纤维的加入,复合材料对太赫兹波的吸收明显比基体材料强,并且太赫兹成像与X射线成像相比,能更好地显示复合材料内部增强体的网状结构。

T. Probst 等^[30]利用太赫兹时域光谱技术在接近工业生产的环境中对PE塑料管的壁厚和质量进行了无损检测。结果表明,根据测试信号,通过不同方法计算得到的塑料管壁厚分别为4.088 mm和4.089 mm,而PE塑料管壁的测试厚度为4.1 mm,这表明太赫兹时域光谱技术在30 dB信噪比的环境下依然有很好的测试效果。

现在,很多塑料可以作为结构材料使用,这对塑料构件焊接部位的强度和质量提出了很高的要求,焊接部位的气孔、杂质和脱层等都会降低焊接部位的强度,造成焊接部位的失效破坏。S. Wietzke 等^[31]对PE-HD的焊接部位进行了太赫兹成像,与X射线成像相比,太赫兹时域光谱技术可以对焊接部位的气孔、杂质等缺陷进行清晰的成像,另外,焊接部位的脱层现象也可以利用太赫兹成像技术观察到。说明可以利用太赫兹时域光谱技术对塑料焊接部位的强度和质量进行分析研究,从而达到预防和减少事故、减少经济损失

的目的。

太赫兹时域光谱技术作为一种新的检测和成像技术,能够对塑料制品中的杂质、气孔等进行清晰的成像,能够对树脂基复合材料中增强体的含量和取向进行有效分析,能够对塑料粘结部位的品质进行准确评估。太赫兹波特别适合于可见光和红外不能透过且X射线成像时对比度又不够的场合,在有些方面,太赫兹波成像已经成为X射线、红外和超声波等成像技术的补充。

3 结语

目前,太赫兹时域光谱技术在塑料领域的应用处在起步阶段,还有大量的工作要做。太赫兹时域光谱技术在塑料研究中主要有以下4点困难:①现在普遍进行的是对几种塑料在太赫兹波段的性能的研究,没有形成全面系统的研究;②缺少可以在工业生产使用的太赫兹波激光器和探测器;③目前的研究都处在实验室阶段,需要向实际生产中转换;④还需要对塑料的内部结构进行更加深入的研究。虽然太赫兹时域光谱技术在塑料的研究中还处在起步阶段,但是随着研究的深入和研究水平的提高,相信在不久的将来,太赫兹时域光谱技术将在塑料工业中大显身手,为塑料的研究提供新思路新方法。

参考文献

- [1] Ferguson B, et al. Nature Materials, 2002, 1(1):26-33.
- [2] 牧凯军,等. 中国电子科学研究院学报, 2009, 4(3):221-228.
Mu Kaijun, et al. Journal of China Academy of Electronics and Information Technology, 2009, 4(3):221-237.
- [3] 张怀武. 中国基础科学, 2008, 10(1):15-19.
Zhang Huaiwu. China Basic Science, 2008, 1(1):15-19.
- [4] 孟田华,等. 山西大同大学学报, 2007, 23(3):14-17.
Meng Tianhua, et al. Journal of Shanxi Datong University, 2007, 23(3):14-17.
- [5] Kohler R, et al. Nature, 2002, 417(6885):156-159.
- [6] 胡永生,等. 红外, 2006, 27(1):11-14.
Hu Yongsheng, et al. Infrared, 2006, 27(1):11-14.
- [7] 周泽魁,等. 自动化仪表, 2006, 27(3):1-5.
Zhou Zekui, et al. Process Automation Instrumentation, 2006, 27(3):1-5.
- [8] Cowie J M G, et al. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials[M]. Boca Raton: CRC Press, 2008:180-196.
- [9] Wunderlich B. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1995, 45(3):577-578.
- [10] Zhang Xicheng, et al. Introduction to THz Wave Photonics[M]. Berlin: Springer, 2009:25-28.
- [11] 夏佳欣,等. 激光与光电子学进展, 2011, 48(2):93-98.
Xia Jiaxin, et al. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(2):93-98.
- [12] He Xiaoyong, et al. Optical Fiber Technology, 2009, 15(2):145-

- 148.
- [13] Baxter J B, et al. Analytical Chemistry, 2011, 83(12):4 342–4 346.
- [14] Jordens C, et al. Journal of Biological Physics, 2009, 35(3):255–264.
- [15] Banerjee D, et al. Optics Express, 2008, 16(12):9 060–9 066.
- [16] Nagai N, et al. Chemical Physics Letters, 2004, 388(4–6):479–482.
- [17] Wang He, et al. Acta Photonica Sinica, 2010, 39(7):1 185–1 187.
- [18] Jin Y S, et al. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(2): 513–517.
- [19] Komatsu M, et al. Terahertz spectroscopic observation of cross-linked polyethylene aged simultaneously by heat and gamma-rays[C]. Bangalore:IEEE, 2012.
- [20] Ponseca C S, et al. Physical Chemistry Letters, 2012, 3(17):2 442–2 446.
- [21] Scheller M, et al. Journal of Physics D Applied Physics, 2009, 42(6):065415–065415-2.
- [22] Jansen C, et al. Applied Physics Letters, 2010, 96(11):111108–111108-3.
- [23] Wietzke S, et al. Terahertz spectroscopy: A powerful tool for the characterization of plastic materials[C]. Potsdam:IEEE, 2010.
- [24] 谢旭,等. 物理, 2003, 32(9):583–584.
- Xie Xu, et al. Physics, 2003, 32(9):583–584.
- [25] Obradovic J, et al. Polymer, 2007, 48(12):3 494–3 503.
- [26] Jordens C, et al. Polymer Testing, 2010, 29(2):209–215.
- [27] Jordens C, et al. Composites Science and Technology, 2010, 70(3): 472–477.
- [28] Rutz F, et al. Applied Physics Letters, 2006, 89(22):221911–221911-3.
- [29] Rutz F, et al. Non-destructive testing of glass-fibre reinforced polymers using terahertz spectroscopy[C]. Berlin:European Conference on Non Destructive Testing, 2006.
- [30] Probst T, et al. Nondestructive thickness determination of plastic pipes in a nearby industrial environment using terahertz time domain spectroscopy[C]. Houston:IEEE, 2011.
- [31] Wietzke S, et al. Journal of the European Optical Society-Rapid Publications, 2007(2):07013–07013-5.

英开发出可简化黑色塑料再生的新型着色剂

英国的多家企业已联合开发出一种新工艺,用来对黑色的塑料包装进行回收再生。

参与本次开发的企业包括 Nextek 公司、Sharpak 公司、Faerch Plast 公司和 Linpac 公司,他们与位于英国 Banbury 的再生机构 WRAP 合作,共同开发出一种可通过近红外 (NIR) 技术检测出的新型着色剂。

在过去,自动机械会把黑色传送带上的黑色塑料垃圾误认为透明物体,因此不能从混杂的废塑料中分拣出黑色塑料。但这种新型的黑色着色剂能够通过 NIR 光谱技术检测并分拣出黑色塑料包装垃圾,且可根据聚合物的类型分类。这种着色剂适用于无定形和结晶聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、高密度聚乙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯材料。

Linpac Packaging 公司的创新总监表示,这种新型着色剂的推出,意味着现在可以自动检测出黑色塑料包装,诸如肉类托盘,并得到回收再生,让它们能够作为原生塑料的替代品等得到再利用。此外,还能提高再生收益,并减少碳排放和垃圾填埋量。

这种新技术与现有的再生机械兼容,只需对软件稍加调整即可。(中国聚合物网)

丰田合成将在巴西建车用橡塑工厂

丰田合成公司 22 日宣布,将在巴西投资约 38 亿日元(约合人民币 2.54 亿元)新建车用橡胶和塑料零部件的工厂。南美地区汽车生产有望扩大,此举旨在满足由此增加的相关零部件需求。这将是丰田合成在南美建立的首个生产基地,计划于 2014 年 11 月投产。

新厂位于圣保罗州伊塔佩蒂宁加市,占地面积约 22 万 m²,建筑面积约 1 万 m²。将录用约 140 名员工,力争到 2017 年实现销售收入约 27 亿日元。(中国聚合物网)

新西兰公司合作开发基于肉类的生物塑料

新西兰一家生物聚合物公司在尝试把肉类副产品转化为生物塑料,且正在与澳大利亚和新西兰的商业合作伙伴展开洽谈。

总部位于新西兰汉密尔顿的 Aduro Biopolymers LP 公司希望其基于肉类的 Novatein 生物塑料产品能在 2016 年或 2017 年投入商业使用。

新西兰怀卡托大学下设的独资公司 WaikatoLink Ltd. 是 AduroBio polymers 公司的创建方。Waikato Link 公司主要为制造和建筑施工行业开发环保型材料。该公司负责将怀卡托大学开发的新技术投入商业化。

屠宰场用蒸汽烘干动物血而制成的血粉可以用来制作可再生的热塑性塑料。血粉被加工成颗粒,随后通过注塑或挤出工艺加工成产品。这些颗粒采用定制的配方,能满足特定的聚合物产品所具备的不同特性。

Aduro Biopolymers 公司的代理 CEO Darren Harpur 说,该公司希望能在澳大利亚建厂生产这类颗粒,并销售给塑料生产企业。如果找不到现成的生产厂家,该公司计划自己建造一座工厂来生产产品。Harpur 说,Novatein 的特性几乎与聚乙烯一样,但并不完全相同,也不能直接取而代之。开发 Novatein 并不是为了直接取代任何特定的塑料的。目的是提供一种适合其需要的产品。

Novatein 不属于食品接触类产品,最适用于农业和园艺应用,比如罐子、容器和挂钉。Novatein 不适用于需要持久高强度和长期耐用性的应用。Novatein 将比石化类塑料更具价格竞争力。

Aduro Biopolymers 公司还在与商业合作伙伴商洽开发其它生物塑料产品,包括植物基生物塑料,还有加工羽毛供用于塑料和建筑施工行业的各应用领域。(慧聪网)