

文章编号:1004-4213(2010)07-1185-4

## 几种塑料的太赫兹光谱检测\*

王鹤,赵国忠

(首都师范大学 物理系 太赫兹实验室,北京 100048)

**摘要:**利用太赫兹时域光谱技术测量了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的太赫兹透射谱,研究其在 0.2~2.6 THz 频段的光谱特性,得到了在室温氮气环境下这些材料的太赫兹吸收谱和折射率色散特性.发现这五种塑料在太赫兹波段的折射率和吸收系数差异显著,折射率分别在 1.35~1.85 之间,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯吸收很小,相比之下聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯吸收很大,这为塑料种类的鉴别及高太赫兹透过率塑料衬底选择提供了依据.

**关键词:**太赫兹时域光谱;聚乙烯;聚丙烯;塑料检测

**中图分类号:**O434.3

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20103907.1185

### 0 引言

近年来,随着太赫兹技术的迅猛发展,人们对太赫兹波段透明材料的需求越来越大,而目前对太赫兹波段各种材料的光学性质还知之不多,因此研究太赫兹波段一些材料,特别是透射率较好光学性质的材料,具有重要的实际应用价值.

目前,高密度聚乙烯和高阻硅是两种常用的太赫兹透光材料,但是高阻硅的成本较高且折射率较大,对太赫兹波的反射较强<sup>[1]</sup>.由于相对便宜的其它材料太赫兹透过率比高阻硅还低,目前高阻硅仍为常用的太赫兹透光材料之一.塑料具有较好的透明性、耐磨耗性等优点,并且加工成本低,因此塑料已成为人们日常生活和仪器系统中不可或缺的组成部分,如应用在头盔系统中<sup>[2]</sup>.

聚乙烯(PE)是常用的热塑性塑料之一,由于生产工艺路线和条件的不同,主要有高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)四种.聚乙烯的用途广泛,可用于普遍塑料制品的生产.聚丙烯(PP)具有良好的加工性,用途很广.聚四氟乙烯(PTFE)俗称塑料王,应用于化工、机械、电器等诸多领域.聚氯乙烯(PVC)具有阻燃及电绝缘性良好等优点,主要用于塑料门窗型材、管材等.丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)具有刚性好,冲击强度高优点.

塑料的种类很多,肉眼并不能准确分清其具体类别,国内大多利用红外光谱检测塑料的种类.红外光谱法采用压片、浇注薄膜或衰减全反射等多种方法获得光谱图,可以有效确定聚合物的类型或鉴别所产生的特征峰<sup>[3]</sup>.华南理工大学利用近红外和中红外光谱技术鉴别废旧塑料,能够对其种类进行识别<sup>[4]</sup>.但是红外光谱对于物质的低频信息并不敏感,定量分析时误差大.太赫兹时域光谱技术是一种新型的时间分辨相干探测技术,可以很好地获得物质的低频信息,因此利用太赫兹光谱技术检测塑料在实际生活中起着重要的作用.国际上,德国小组已经用太赫兹时域光谱在频率 0.1-1 THz 范围内对聚苯乙烯、加强碾压的玻璃光纤、聚氯乙烯、聚酰胺 6、高密聚乙烯、聚碳酸酯、树脂玻璃、聚酰胺 66 的折射率和吸收系数进行了测量并作了对比<sup>[5]</sup>.德国小组还分析了用太赫兹时域光谱观察热量和形态对聚乙烯晶格振动模式的影响,发现降低温度能使某些晶格振动模式在不同聚乙烯中出现蓝移<sup>[6]</sup>.另外,法国小组利用太赫兹时域光谱技术测量了聚合物 TPX 在 0.2~4.2 THz 频段的光谱性质,发现它们有很强的透射<sup>[7]</sup>.在国内,上海应用物理所利用太赫兹时域光谱技术并结合常规的电导测量研究了 MWNTs/HDPE 复合体系在太赫兹波段的光电性质<sup>[8]</sup>.

本文利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)测量了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的透射谱,得到了它们在 0.2~2.6 THz 的折射率谱和吸收谱,从而实现了对几种塑料的无损检测,同时也为寻找高的太赫兹透过率塑料衬底提供了依据.

\*国家自然科学基金(50971094)、北京市自然科学基金(1092007)和北京市人才强教计划项目资助

Tel:010-68903467-5

Email:wanghehe24@163.com

收稿日期:2009-12-03

修回日期:2010-03-08

## 1 实验

### 1.1 样品制备与实验装置

实验所用样品是从北京塑料研究所购买的, 分别对样品厚度进行测量, 高压低密聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的厚度分别为 8.10 mm、4.72 mm、4.72 mm、0.70 mm、1.00 mm. 太赫兹 (THz) 辐射通常是指介于 0.1~10 THz 之间的电磁波辐射, 在电磁波谱中太赫兹波处于红外和微波之间<sup>[9]</sup>. 这一区域蕴含着物质丰富的物理和化学信息, 如凝聚态物质的载流子在此区域有非常灵敏的响应.

但由于缺乏经济有效的太赫兹源和检测设备, 长期以来, 太赫兹技术远远落后于红外技术和微波研究. 20 世纪 90 年代以来, 先进材料和超快激光技术的发展极大地促进了太赫兹技术的发展<sup>[10]</sup>. 由于太赫兹时域光谱 (THz-TDs) 技术能同时给出 THz 光波的振幅和相位信息, 因此可直接得到太赫兹频区内材料的光学性质.

实验中采用的 THz-TDS 系统光路示意图如图 1, 由钛蓝宝石激光器产生中心波长为 800 nm, 脉宽为 100 fs, 重复频率为 82 MHz 的飞秒脉冲激光. 在通过偏振分束镜后分为两束, 一束光作为泵浦光, 不改变方向通过电动平移台经透镜会聚在 InAs 晶体上, 产生 THz 脉冲, 经抛物面镜准直后会聚到样品上, 这时带有样品信息的 THz 波再经过抛物面镜收集、准直后聚焦到 THz 探测晶体 ZnTe 晶体上; 另一束作为探测光, 经过多次反射后以合适的光程与 THz 信号共线会合后照射在探测晶体 ZnTe 上. 为了避免水蒸气对 THz 的吸收, 将 THz 传播的光路 (图中虚线框内) 用有机玻璃罩密封起来并充入氮气, 在整个实验过程中有机玻璃罩内的相对湿度约

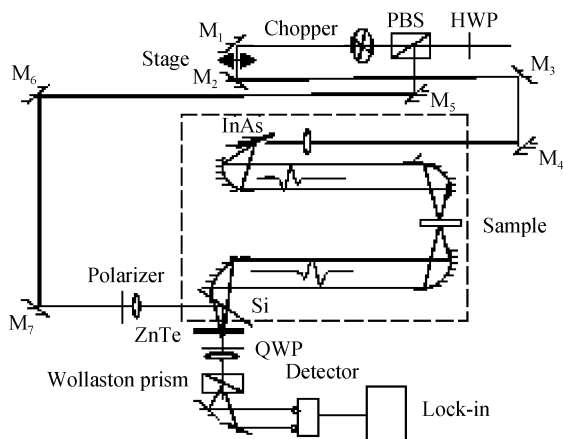


图 1 太赫兹时域光谱系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of terahertz time-domain spectroscopy ( $M_1$ - $M_7$ : Mirror)

为 3.8%, 温度约为 294.8 K.

### 1.2 数据分析

THz 脉冲透过样品后其振幅和位相发生了改变. 测量没有样品时的太赫兹信号为参考信号, 在放入样品时再测量太赫兹样品信号, 对时域光谱进行快速傅里叶变换, 得到振幅和位相信息. 此时测出样品的厚度  $d$ , 就可以计算出其折射率

$$n(\omega) = \frac{\Phi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

样品折射率与样品信号和参考信号的位相差  $\Phi(\omega)$  有关, 这里  $\omega$  为角频率,  $c$  为光速. 样品的折射率  $n(\omega)$  得到后, 可以进一步计算它的消光系数

$$\kappa(\omega) = \ln \left[ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right] \frac{c}{\omega d} \quad (2)$$

和吸收系数

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \left[ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right] \quad (3)$$

式中  $\rho(\omega)$  为样品信号与参考信号振幅之比. 利用光学参量之间的关系, 还可以计算其它的光学参量.

### 1.3 实验结果

图 2 为五种塑料的 THz 时域光谱, 由于 THz 波在样品中的折射率大于在氮气中的折射率, 所以样品信号相对于参考信号在时间上有延迟, 同时样品对 THz 信号有吸收, 这样通过样品后, 信号的振幅也有一定的衰减. 图 3 是经过快速傅里叶变换后

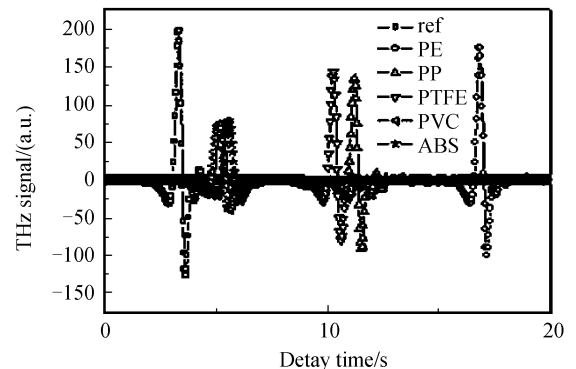


图 2 五种塑料的 THz 时域光谱

Fig. 2 Time-domain spectra of five kinds of plastic

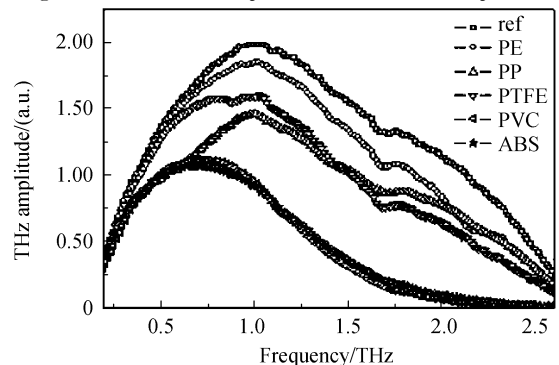


图 3 经过快速傅里叶变换后五种塑料的频域谱

Fig. 3 Frequency-domain spectra of five kinds of plastic using FFT

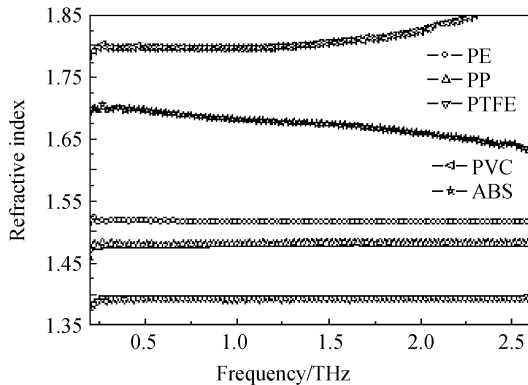


图4 五种塑料的折射率谱

Fig. 4 Refractive index spectra of five kinds of plastic

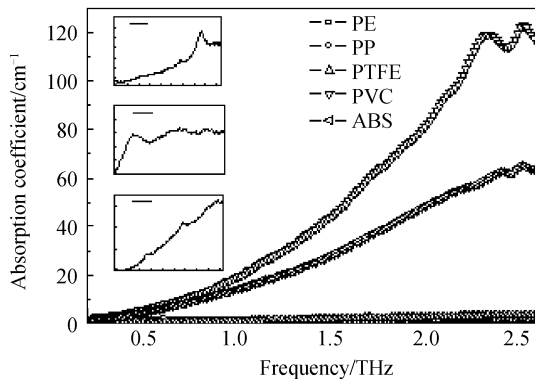


图5 五种塑料的吸收谱

Fig. 5 Absorbance spectra of five plastics (the insert is absorbance of PE, PP and PTFE)

得到的频域谱. 利用式(1)~(3), 可以计算出样品的有关光学参量. 图4是五种塑料的折射率谱, 从图中可见不同塑料的折射率有着明显的区别, 图5是五种塑料的吸收谱.

## 2 结果分析与讨论

从图4的折射率谱中看出几种塑料的折射率在1.35~1.85之间, 并且有很明显的区别. 其中聚氯乙烯的折射率谱的有效范围是0.2~2.3 THz, 这是因为太赫兹信号通过聚氯乙烯, 在2.3 THz以后振幅衰减到0所致. 其中聚四氟乙烯折射率最小, 聚氯乙烯折射率最大, 进而可以通过折射率谱鉴别塑料的种类. 从图5的吸收谱中发现聚氯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的吸收系数很大, 透射很小. 如果样品放在以上两种塑料的上面, 不能使太赫兹信号更多地透过样品, 因此聚氯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯不适合做样品的衬底材料. 而聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯的吸收范围很小, 吸收系数分别在0-2、0-2和0-3.5之间, 所以我们一般选用聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯作为衬底材料, 从而使太赫兹信号透过样品, 以便获取样品的相关信息.

## 3 结论

本文应用太赫兹时域光谱技术获得了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的透射谱, 从实验中看出五种塑料的折射率差别较大, 通过折射率谱可以区别这五种常见的塑料, 说明太赫兹时域光谱技术可以作为一种塑料检测的辅助手段. 此外, 由于聚氯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯吸收很大, 因此不适合做样品的衬底材料. 而聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯的透过率较大, 所以可以选用以上三者作为衬底, 这就为选择合适的衬底材料提供了一种有效的手段, 在实际应用中起着重要的指导作用.

### 参考文献

- [1] TIAN Yan, WANG Yang, ZHAO Guo-zhong. Study on the optical properties of silicon in THz frequency band [J]. *Modern Scientific Instrumentation*, 2006, **16**(2): 51-54.  
田艳, 王洋, 赵国忠. 太赫兹频段硅的光学特性研究[J]. *现代科学仪器*, 2006, **16**(2): 51-54.
- [2] WU Hai-qing, WANG Xue-jin, SUN Qiang, et al. Head-mounted display in diffractive/ refractive optical system design plastic[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2243-2246.  
吴海清, 王学进, 孙强, 等. 头盔显示器中折射/衍射塑料光学系统设计[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2243-2246.
- [3] WU Jing, HAN Wen-xia. Identification of polymers by infrared spectroscopy [J]. *Rubber Reference Translated*, 2008, **37**(6): 94-97.  
武晶, 韩文霞. 用红外光谱法鉴别聚合物[J]. *橡胶参考资料*, 2008, **37**(1): 38-43.
- [4] HUANG Yang-ming, WANG Xiang. Infrared identification of waste plastic technology and its application[J]. *Plastic*, 2008, **37**(6): 94-97.  
黄扬明, 王翔. 废旧塑料的红外鉴别技术及其应用[J]. *塑料*, 2008, **37**(6): 94-97.
- [5] PIŚIEWICZ R, JANSEN C, WIETZKE S, et al. Properties of building and plastic materials in the THz range [J]. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2007, **28**(5): 363-371.
- [6] WIETZKE S, JUNG T, CHATTERJEE S, et al. Thermal and morphological influence on the blu lattice mode in polyethylene observed using terahertz time-domain spectroscopy[C]. *IRMMW-THz*, 2009: 59-60.
- [7] PODZOROV A, GALLOT G. Low-loss polymers for terahertz applications[J]. *Appl Opt*, 2008, **47**(18): 3254-3257.
- [8] CHEN Xi-liang, MA Ming-wang, YANG Xiao-min, et al. Electrical and optical properties of mwnts/hdpe composites in THz region[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, **24**(11): 1969-1974.  
陈西良, 马明旺, 杨小敏, 等. MWNTs/HDPE复合体系在太赫兹波段的光电性[J]. *物理化学学报*, 2008, **24**(11): 1969-1974.
- [9] ZHANG Cun-lin, ZHANG Yan, ZHAO Guo-zhong, et al. Terahertz detection and imaging [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 1-5.  
张存林, 张岩, 赵国忠, 等. 太赫兹感测与成像[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 1-5.

[10] XUE Bing, FAN Wen-hui, LIU Hai-liang, *et al.* THz generation and detection based on the technology of ultra-fast femto-second laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**

(Sup2): 1-5.

薛冰, 范文慧, 刘海亮, 等. 基于超快飞秒激光技术的太赫兹波产生与探测 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(Sup2): 1-5.

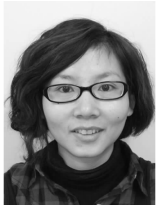
## Terahertz Spectroscopic Inspection of Several Kinds of Plastic

WANG He, ZHAO Guo-zhong

(*Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China*)

**Abstract:** Using Terahertz time-domain spectroscopy technology, the transmission spectra of polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polytetrafluoroethylene and acrylonitrile - butadiene - styrene are measured. Spectral characteristics of these five materials between 0.2 ~ 2.6 THz are studied. The absorbance and refractive index spectra of five plastic at room temperature in nitrogen atmosphere are obtained. The results show that refractive index and absorption coefficient of these five plastic are significant different, and the refractive indexes are in the ranges from 1.35 to 1.85. Compared to polyvinyl chloride and acrylonitrile-butadiene-styrene, the absorbance of polyethylene, polypropylene and polytetrafluoroethylene are much smaller. The research provides a method to identify plastic types and choose substrate of terahertz optical components using terahertz time-domain spectroscopy.

**Key words:** THz-TDS; Polyethylene; Polypropylene; Plastic inspection



**WANG He** was born in 1985. She is a M. S. degree candidate at Department of Physics, Capital Normal University, and her research interests focus on THz spectroscopy inspection of food additives.



**ZHAO Guo-zhong** was born in 1964. He is a professor and Doctoral Supervisor, and his main research focus on the THz spectroscopy technology, THz photonic functional materials and devices.