

## 反射光谱法测定交联聚苯乙烯的复折射率

梁建峰, 刘文元, 涂敏, 崔刚强

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 交联聚苯乙烯是一种热固性塑料, 具有优异的介电特性和耐高压击穿能力等特性, 在微波窗口、电子工程、国防军工等方面具有很大的潜在应用价值, 而其在红外波段的光学特性却鲜有研究。文中用  $\gamma$  射线辐照聚合法制备了新型交联聚苯乙烯样品, 采用傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 技术, 测量了交联聚苯乙烯和聚苯乙烯在红外波段的反射光谱, 进而利用 Kramers-Kronig(K-K)关系导出了复折射率, 并对计算结果进行了误差分析。结果表明: 交联聚苯乙烯的折射率在太赫兹波段与聚苯乙烯相近, 随着频率升高迅速下降, 在中红外波段稳定在 1.1~1.2 之间, 远低于聚苯乙烯的折射率(1.5 左右)。

**关键词:** 交联聚苯乙烯; 复折射率; 傅里叶变换红外光谱

**中图分类号:** O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0204003

## Measurement of complex refractive index of cross-linked polystyrene by reflection spectra

Liang Jianfeng, Liu Wenyuan, Tu Min, Cui Gangqiang

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract:** Cross-linked polystyrene is a kind of thermosetting plastic which has excellent dielectric properties and high breakdown voltage. It has great potential application value in microwave window, electrical engineering and military industry, while the infrared optical property of cross-linked polystyrene was rarely studied. A new cross-linked polystyrene sample was prepared by a novel method of  $\gamma$ -ray radiation polymerization in this paper. Cross-linked polystyrene and polystyrene were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the reflective spectra were measured. Subsequent Kramers-Kronig (K-K) analysis provided the dispersion of complex refractive index across the measured region, and calculation errors were analyzed. The results show that the refractive index of cross-linked polystyrene is similar to that of polystyrene in terahertz frequency, and in infrared region decreased rapidly with respect to the frequency (about 1.1–1.2 in mid-infrared region), which is much lower than that of polystyrene (around 1.5).

**Key words:** cross-linked polystyrene; complex refractive index; FTIR spectroscopy

收稿日期: 2018-09-05; 修订日期: 2018-10-15

基金项目: 国防科技创新特区项目

作者简介: 梁建峰(1987-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事红外及太赫兹应用方面的研究。Email: jfliangzi@163.com

## 0 引言

交联聚苯乙烯(Cross-linked Polystyrene)塑料是一种热固性树脂,具有优异的介电性能、耐高压击穿特性、抗辐射能力、光学性能突出和尺寸稳定性等特点,其块状材料在微波窗口、电子工程、国防军工等方面具有很大的潜在应用价值<sup>[1-3]</sup>。交联聚苯乙烯在电磁波低频段的介电特性已经得到了较深入的研究<sup>[4]</sup>,其在工频及高频下(500 GHz)具有低且稳定的介电常数(2.5 左右),介电损耗因子也很小,并且交联剂质量分数对其介电常数和介电损耗的影响甚微。近年来,随着太赫兹技术的发展,研究人员利用太赫兹时域光谱技术对交联聚苯乙烯的光学特性进行了研究<sup>[5]</sup>,得到了其在太赫兹频段的吸收系数和折射率(1.6 左右)等参数。然而,作为一种新型介质材料,交联聚苯乙烯在红外波段的光电特性却研究甚少。

复折射率作为光学材料的基本光学常数,对光学材料的应用和光学器件的设计至关重要。目前测定光学常数的方法主要有反射光谱法、透射光谱法、椭圆法、分光光度计法等,其中反射光谱法适用于不透明块状材料光滑表面的测量,是测量光学常数简单而有效的方法之一<sup>[6-10]</sup>。

文中采用  $\gamma$  射线辐照聚合法制备了交联聚苯乙烯的块状样品,利用傅里叶变换红外光谱仪测定了样品在  $50\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  的反射光谱,根据 Kramers-Kroning(K-K)关系计算出了交联聚苯乙烯的复折射率的实部和虚部,并对计算误差进行了分析。

## 1 测量原理

假设材料的复折射率为  $n(\omega)+ik(\omega)$ ,由垂直入射情况下的菲涅耳公式得:

$$r = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} = |r|e^{-i\theta} \quad (1)$$

式中: $\theta$ 代表反射相移; $|r|$ 为反射系数。根据上式,复折射率的实部  $n(\omega)$ 和消光系数  $k(\omega)$ 可用反射率  $R=|r|^2$ 和反射相移  $\theta$ 来表示:

$$n(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)} \quad (2)$$

$$k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)}\sin\theta(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)} \quad (3)$$

实验中容易测量的是反射率谱  $R(\omega)$ ,如果反射

相移  $\theta$ 能够通过  $R(\omega)$ 的变换得到,那么通过反射谱  $R(\omega)$ 的一次测量就可以得到折射率  $n(\omega)$ 和消光系数  $k(\omega)$ 等光学常数。对菲涅耳公式进行对数运算可得:

$$\ln r = \ln|r| - i\theta \quad (4)$$

利用 K-K 关系,得:

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5)$$

式中: $R$ 为垂直入射时材料的反射率; $P$ 为柯西主值函数。利用上述公式计算反射相移时,必须测定垂直入射时全波段的反射率,考虑到电磁波的有效作用范围、测试仪器的的工作波长范围以及入射角度,在实际测试时只能获得有限频率范围  $\omega_a\sim\omega_b$ 内近似垂直入射时材料的反射率,其他波段的反射率需要利用经验公式或者常数外推法得到。这样反射相移可由下式计算:

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \left( \int_0^{\omega_a} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \int_{\omega_b}^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \int_{\omega_b}^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right) \quad (6)$$

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

交联聚苯乙烯为采用  $\gamma$  射线辐照聚合法制备的块状样品,具体步骤如下:以苯乙烯为共聚单体(St)、二乙烯基苯(DVB)为交联剂,经过硅胶和活性氧化铝混合吸附纯化,用吸收剂量  $150\sim 200\text{ kGy}$  的  $\gamma$  射线对二者的混合溶液进行辐照使自由基发生聚合、交联反应,制备出交联剂含量在 2%左右的块状交联聚苯乙烯<sup>[4]</sup>。将交联聚苯乙烯加工成厚度 5 mm 左右的薄片,并进行表面抛光处理。

所用的聚苯乙烯样品购自 Goodfellow 公司,样品厚度约 5 mm。

### 2.2 光谱测量

利用布鲁克公司的 70 V 型傅里叶变换红外谱仪采集样品在  $50\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  波段的红外反射光谱。采用镀金反射镜面作为背底,入射角为  $11^\circ$ ,光谱分辨率  $2\text{ cm}^{-1}$ 。每个样品选三个位置进行重复测量,每次测量取 64 次扫描的平均值,最终取三次测量结果的平均值。反射率由样品的反射信号与参考信号比较得到。

为尽可能减小样品表面的散射对反射率测量的

影响,对样品表面进行了剖光处理,使得样品更加光滑平整,更接近于理想的反射光谱。另外,利用反射光谱法推算复折射率的前提是样品须足够厚,这样测得的反射谱全部来源于样品表面的反射信号,不存在穿透样品后从样品-衬底界面二次反射回来的信号。因此,将待测样品加工成 5 mm 厚,以保证样品对入射光的全吸收。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 复折射率计算

交联聚苯乙烯 (CLPS) 和聚苯乙烯 (PS) 样品在 50~4 000  $\text{cm}^{-1}$  波段的红外反射谱如图 1 所示。可以看出,聚苯乙烯的反射率在太赫兹到中红外波段基本比较稳定,而交联聚苯乙烯的反射率随着频率升高迅速降低。在太赫兹波段,二者反射率接近,在 5% 左右;在中远红外波段,交联聚苯乙烯的反射率远低于聚苯乙烯的折射率,在 3 500  $\text{cm}^{-1}$  聚苯乙烯的反射率约为 4%,而交联聚苯乙烯仅为约 0.3%。

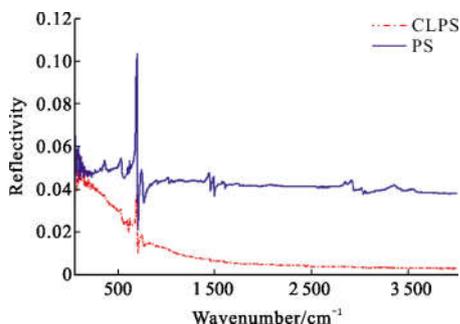


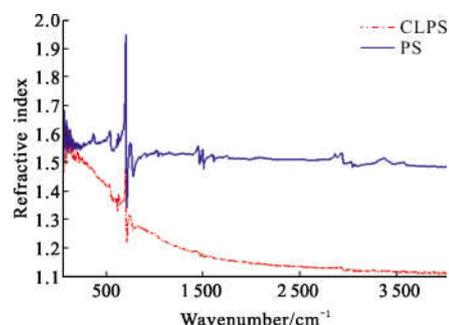
图 1 交联聚苯乙烯和聚苯乙烯在 50~4 000  $\text{cm}^{-1}$  的反射光谱

Fig.1 Reflectivity spectra of CLPS and PS in 50~4 000  $\text{cm}^{-1}$

利用公式(1)~(6)可计算交联聚苯乙烯和聚苯乙烯样品的复折射率。由公式(6)可知要计算反射相移必须已知样品在全波段的反射率  $R(\omega)$ ,而对测量波段 50~4 000  $\text{cm}^{-1}$  以外的部分需采用外推的方法得到,文中采用常数外推的方法,50  $\text{cm}^{-1}$  以下的部分  $R_1(\omega)=R(50 \text{ cm}^{-1})$ ,4 000  $\text{cm}^{-1}$  以上的部分  $R_2(\omega)=R(4 000 \text{ cm}^{-1})$ 。由公式(6)可知,只有在  $\omega'$  接近  $\omega$  时才才对计算结果有明显贡献,因此可将积分范围取 0.1~10 000  $\text{cm}^{-1}$ ,将计算得到的反射相移代入公式(2)~(3)即可得到样品的复折射率,结果如图 2 所示。

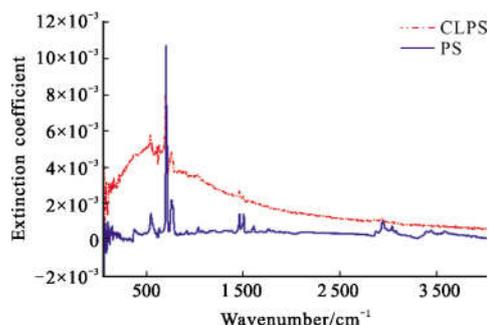
从图中可见,样品的折射率在某些频点出现较大波动,根据微分形式的 K-K 关系可知,色散曲线

中折射率实部的峰对应折射率虚部对频率微分的极大值,谷对应折射率虚部对频率微分的极小值,因此折射率谱中出现的剧烈震荡对应着材料对该频率光的强烈吸收。可以看出,除 698  $\text{cm}^{-1}$  等个别频点由于强吸收剧烈波动外,聚苯乙烯的折射率随着频率的升高基本不变,数值在 1.5~1.6 之间波动,其中远红外波段的折射率在 1.58 左右,中红外波段的折射率在 1.48 左右。参考文献[11]测得的远红外波段折射率均值约为 1.59,参考文献[12]得到的中红外波段的折射率在 1.48 左右,文中的结果与文献均吻合得很好,验证了该方法的可靠性。



(a) 复折射率的实部

(a) Real part of complex refractive index



(b) 复折射率的虚部

(b) Imaginary part of complex refractive index

图 2 交联聚苯乙烯和聚苯乙烯的复折射率谱

Fig.2 Complex refractive index of CLPS and PS

从图 2 中可见,交联聚苯乙烯的折射率在低频太赫兹波段与聚苯乙烯接近,随着频率升高迅速下降,中红外波段稳定在 1.1~1.2 之间,远低于聚苯乙烯的折射率。这可以用分子极化理论来解释:材料的极化方式主要包括转向极化、原子极化和电子极化三种<sup>[13]</sup>,从太赫兹到红外波段,随着频率升高,转向极化逐渐跟不上外电场的变化,转向极化逐渐失去作

用,原子极化起主要作用;而与无定形的聚苯乙烯分子不同,交联聚苯乙烯分子实质是线性的无规聚苯乙烯分子链被一定量的二乙烯基苯分子通过化学交联反应而链接到一起形成的网状结构,由于原子间的束缚,其原子极化强度小于线型结构的聚苯乙烯分子,从而导致交联聚苯乙烯的折射率低于聚苯乙烯。

### 3.2 误差分析

#### 3.2.1 入射角的影响

利用公式(1)~(6)计算复折射率时,需要测得样品在垂直入射时的反射率谱  $R(\omega)$ ,而利用傅里叶变换红外光谱仪测量反射光谱时,入射光只能以一定的角度(文中为  $11^\circ$ )入射,而不是理想状况下的垂直入射。根据菲涅耳公式,可以计算斜入射和垂直入射反射率的差异。

斜入射时的反射率可由下式计算:

$$R = \frac{1}{2} (R_p + R_s) = \frac{1}{2} \left( \left| \frac{n_c \cos \theta_i - \cos \theta_t}{n_c \cos \theta_i + \cos \theta_t} \right|^2 + \left| \frac{\cos \theta_t - n_c \cos \theta_i}{\cos \theta_t + n_c \cos \theta_i} \right|^2 \right) \quad (7)$$

式中:  $R_p$  为  $p$  分量的反射率;  $R_s$  为  $s$  分量的反射率;  $\theta_i$  代表入射角;  $\theta_t$  代表折射角;  $n_c$  代表复折射率,折射角  $\theta_t$  可利用  $\sin \theta_t = n \sin \theta_i$  求得。当垂直入射时,  $\theta_i = \theta_t = 0$ ,  $\cos \theta_i = \cos \theta_t = 1$ , 此时可得:

$$R = \left| \frac{n_c - 1}{n_c + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

从而可以得到斜入射和垂直入射反射率的差异  $\Delta R$ , 结果如表 1 所示。可以看出二者差别很小,在  $10^{-5}$  量级,因此可以用  $11^\circ$  斜入射的反射率代表垂直入射。

表 1  $11^\circ$  斜入射与垂直入射下反射率的差异

Tab.1 Differences between reflectivities of oblique and normal incidence at  $11^\circ$

Complex refractive index	$\Delta R/10^{-5}$	Complex refractive index	$\Delta R/10^{-5}$
1.1	0.264 9	1.7	2.731
1.1+0.01i	0.264 8	1.7+0.01i	2.730
1.1+0.02i	0.264 8	1.7+0.02i	2.728
1.3	1.363	1.9	2.970
1.3+0.01i	1.363	1.9+0.01i	2.970
1.3+0.02i	1.362	1.9+0.02i	2.967
1.5	2.275	2.0	2.820
1.5+0.01i	2.275	2.0+0.01i	2.819
1.5+0.02i	2.273	2.0+0.02i	2.817

#### 3.2.2 反射率外推的影响

利用公式(6)计算反射相移时,采用的是常数外推的方法计算样品在全波段的反射率  $R(\omega)$ ,而不同的外推结果会对计算结果产生影响。在计算复折射率时,低频区  $0.1 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$  的  $R_1$  分别取不同值,  $R_2$  取 0.002 5, 计算低频区不同反射率外推得到的交联聚苯乙烯的复折射率,如图 3 所示;高频区  $4\ 000 \sim 10\ 000 \text{ cm}^{-1}$  的  $R_2$  分别取不同值,  $R_1$  取 0.063 4, 计算高频区不同反射率外推得到的交联聚苯乙烯的复折射率,如图 4 所示。

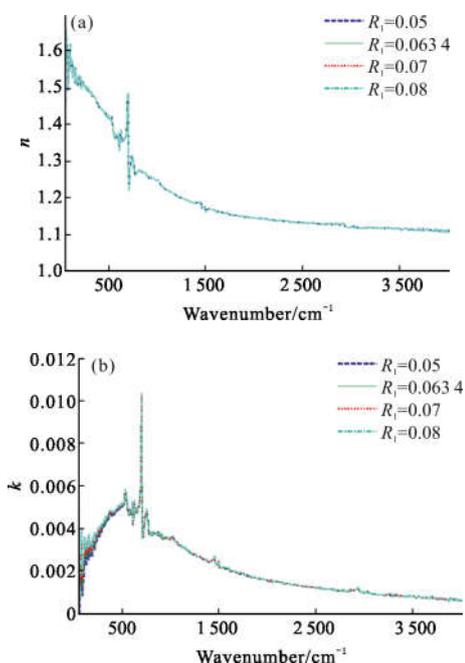
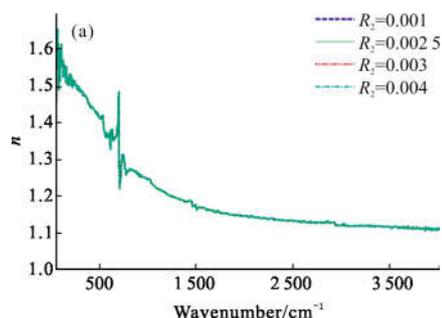


图 3 低频端不同复折射率外推得到的复折射率

Fig.3 Complex refractive index with different extrapolated reflectivities of low frequency

由图 3、4 可知,不同反射率外推值对复折射率计算结果影响较小,尤其是对折射率实部基本没有影响;而不同  $R_1$  外推值对消光系数的低频段和不同



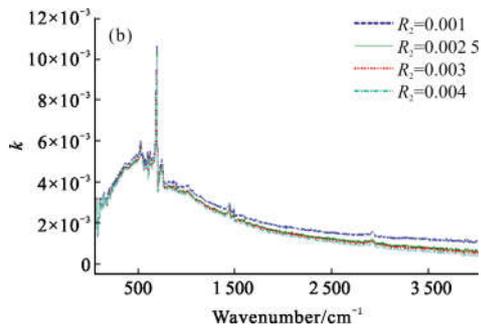


图 4 高频端不同折射率外推得到的复折射率

Fig.4 Complex refractive index with different extrapolated reflectivities of high frequency

$R_2$  外推值对消光系数的高频段有一定影响, 消光系数随反射率外推值的增加而略有提高。其原因是反射率外推对相邻频段的复折射率影响较大, 而对中间频段的影响较小, 这点也可以从公式(6)中看出, 只有在  $\omega'$  接近  $\omega$  时才对计算结果有明显贡献; 另外相比实部而言, 虚部对不同外推值更为敏感。

#### 4 结论

实验结果表明, 交联聚苯乙烯的折射率在太赫兹波段与聚苯乙烯相近, 随着频率升高迅速下降, 在中红外波段稳定在 1.1~1.2 之间, 远低于聚苯乙烯的折射率, 同时计算误差分析表明, 入射角和反射率的不同外推值对求得的复折射率影响很小。作为一种新型介质材料, 交联聚苯乙烯的光电性质未见公开报道, 文中用分子极化理论对其折射率特性进行了初步探讨, 内在机理还有待进一步理论研究。

#### 参考文献:

[1] Chang Chao, Zhu Meng, Verboncoeur J, et al. Enhanced window breakdown dynamics in a nanosecond microwave tail pulse[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(25): 1-5.  
 [2] Chen Changhua, Chang Chao, Liu Wenyuan, et al. Improving the microwave window breakdown threshold by using a fluorinated [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(16): 1-6.

[3] Liu Guozhi, Tang Chuanxiang, Chang Chao, et al. Review of recent theories and experiments for improving high-power microwave window breakdown thresholds [J]. *Physics of Plasmas*, 2011, 18(5): 1-12.  
 [4] Li Lin, Ke Changfeng, Liu Wenyuan, et al. Preparation and characterization of cross-linked Polystyrene by radiation polymerization [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2015, 28(2): 153-158.  
 [5] Liang Jianfeng, Cui Gangqiang, Chang Chao, et al. Terahertz spectroscopic properties of cross-linked polystyrene [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2017, 29(10): 29103101.  
 [6] Reza Zamiri, Avito Rebelo, Golriz Zamiri, et al. Far-infrared optical constants of ZnO and ZnO/Ag nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(40): 20902 .  
 [7] Li Le, Hu Yihua, Gu Youlin, et al. Measurement and analysis on complex ref raction indices of pear pollen in infrared band [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(1): 89-92.  
 [8] Feng Mingchun, Xu Guang, Gao Minguang, et al. Optical properties research of bacillus subtilis spores by fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3193-3196.  
 [9] Dou Zhengwei, Li Xiaoxia, Zhao Jijin. Complex refraction indices of expanded graphite deduced from its reflection spectra in infrared band [J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(4): 498-502.  
 [10] Wang Mingjun, Wu Zhensen, Li Yingle, et al. Numerical inversion of the optical characteristics of film material based on Kramers-Kronig relations [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(1): 120-123. (in Chinese)  
 [11] Birch J R. The far-infrared optical constants of polypropylene, PTFE and polystyrene[J]. *Infrared Phys.*, 1992, 33(1): 33-38.  
 [12] Graf R T, Koenig J L, Ishida H. Optical constant determination of thin polymer films in the infrared [J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39(9): 405-408.  
 [13] Tong Liu, John Fothergill, Steve Dodd, et al. Dielectric spectroscopy measurements on very low loss cross-linked polyethylene power cables [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 183(1): 012002.