

温度对 PEEK 太赫兹光谱特性影响研究

高建魁^{1,2}, 李奕杰³, 章勤男¹, 刘炳伟¹, 刘竞博¹, 凌东雄¹, 李润华², 魏东山^{1*}

1. 东莞理工学院电子工程与智能化学学院, 广东 东莞 523808
2. 华南理工大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510641
3. 生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035

摘要 聚醚醚酮(PEEK)由于其耐热、耐腐蚀、耐辐照、抗疲劳、电绝缘性等优良性能,在许多领域可以代替金属、陶瓷等传统材料而得到广泛应用。特别是随着 5G 技术的发展和应用,PEEK 已经成为 5G 热门材料。在 PEEK 材料实际应用中,温度的影响是一个非常重要和关键的因素。主要研究了 PEEK 太赫兹光谱以及温度对 PEEK 太赫兹光谱特性的影响。通过利用太赫兹透射光谱技术,同时结合控温装置,在温度从 25~300 °C 均匀上升过程中,每间隔 5 °C 测试得到 PEEK 片状样品的太赫兹时域光谱数据,利用光学参数提取算法可以得到 PEEK 的吸收系数、介电常数等光学参数,进一步得到特定频率下光学常数随温度的变化趋势,从而对材料进行表征和分析。在 0.5~4 THz 有效光谱范围内,实验结果表明,在常温(25 °C)下,PEEK 在 3.5 THz 具有一个明显的特征吸收峰。在 25~300 °C 这个温度范围内,在 1 THz 频率下,PEEK 的吸收系数、介电常数相对于室温分别有 4.38% 和 5.0% 的波动,同时 PEEK 在常温下在 1 THz 的介电损耗正切值为 2.5×10^{-3} ,相比于 PMMA 和 PE 等高分子材料,PEEK 的介电损耗正切值要低得多,且在升温过程保持相对稳定,表明 PEEK 在太赫兹频段的光谱特性具有很好的热稳定性和较低的介电损耗。研究结果表明,太赫兹光谱技术可以结合温控装置,通过材料的光学参数对高分子材料热稳定性进行研究和表征,同时还可以得到材料在不同温度下的介电性质。太赫兹光谱技术具有快速、高效、无标记、无损伤等优势,只需要压片就可以对固体样品进行测试,对于研究材料内部缺陷、稳定性以及材料的鉴别等具有很好的研究意义。同时本实验的测试数据可以为 PEEK 材料在不同温度下 5G 和 6G 等高频通信应用提供参考。

关键词 PEEK; 太赫兹; 吸收系数; 介电常数; 热稳定性

中图分类号: O657.61 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3347-05

引言

聚醚醚酮(Poly-ether-ether-ketone, PEEK)是一种耐腐蚀、易加工的热塑性塑料,被称为塑料工业的金字塔尖^[1]。其结构式见图 1。

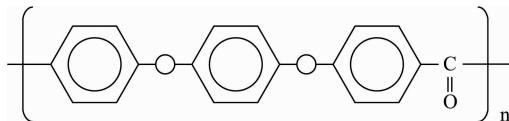


图 1 聚醚醚酮的结构式

Fig. 1 Structural formula of PEEK

它属耐高温热塑性塑料,具有较高的玻璃化转变温度(143 °C)和熔点(343 °C),负载热变形温度高达 316 °C(30% 玻璃纤维或碳纤维增强牌号),可在 250 °C 下长期使用,与其他耐高温塑料如 PI, PPS, PTFE 和 PPO 等相比,使用温度上限高出近 50 °C; PEEK 树脂不仅耐热性比其他耐高温塑料优异,而且具有高强度、高模量、高断裂韧性以及优良的尺寸稳定性;此外,PEEK 还具有自润滑性好、易加工、绝缘性稳定、耐水解等优异性能。自 1977 由 ICI 公司合成以来,就被各国视为重要的战略国防军工材料,近年来在民用领域也保持快速增长,被广泛应用于航空航天、电子电气、飞机制造、工业制造以及医疗等领域^[2],开发利用前景十分广阔。特别是最近几年随着 5G 通信技术的兴起,由于 PEEK 材料有低介电常数与金属替代等特性,PEEK 已经成为 5G

收稿日期: 2020-10-28, 修订日期: 2021-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(61771138)资助

作者简介: 高建魁, 1996 年生, 华南理工大学与东莞理工学院联合培养硕士研究生 e-mail: gaojk816@163.com

* 通讯作者 e-mail: dswei@dgut.edu.cn

热门材料,可以用于 5G 天线模块、滤波器、连接器等相关组件。

高分子材料的热稳定性以及在受热过程中其结构变化一直备受关注。对于 PEEK 热稳定性,曾采用热重分析法^[3]、傅里叶变换红外光谱分析法(FTIR)^[4]、以及原位红外光谱法^[5]进行研究分析。

太赫兹光谱技术是一种新型的光谱探测技术。太赫兹辐射是指频率在 0.1~10 THz 波长在 0.03~3 mm 或更小范围 0.3~3 THz 这个频段电磁辐射的总称^[6]。太赫兹波具有透视性、安全性、以及指纹谱特性。早期由于缺乏高效的太赫兹频段发射源以及灵敏的太赫兹频段探测器所以形成了太赫兹间隙。近年来,由于光子和电子的技术突破,太赫兹技术也得到了快速的发展^[7]。

太赫兹时域光谱系统(THz-TDS)能够同时得到 THz 脉冲的强度、相位等完整的信息,通过傅里叶变换可同时得到吸收光谱和介电谱,进而得到样品结构、构象以及分子间相互作用等信息,并且具有较高的信噪比^[8-9]。THz 时域光谱的时间分辨率使它能够在高分子材料的变温检测,所以太赫兹时域光谱技术有望成为傅里叶变换红外光谱技术与拉曼光谱的互补技术,用于材料在太赫兹频段的特性研究^[10]。本文利用动态的温度控制装置结合透射式太赫兹时域光谱技术对 PEEK 热稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 THz-TDS 系统

本工作利用了透射式太赫兹时域光谱仪(日本 Advantest 公司,型号 TAS7500SU),辅以温度控制装置,系统有效频谱范围为 0.5~4.0 THz。装置原理图如图 1 所示,其原理是将超快激光脉冲分成两束,其中一束用于激发超短 THz 脉冲,另一束用于探测 THz 脉冲的瞬时电场振幅,通过扫描探测激光和 THz 脉冲的相对时间延迟,可得到 THz 脉冲电场强度随时间变化的波形。

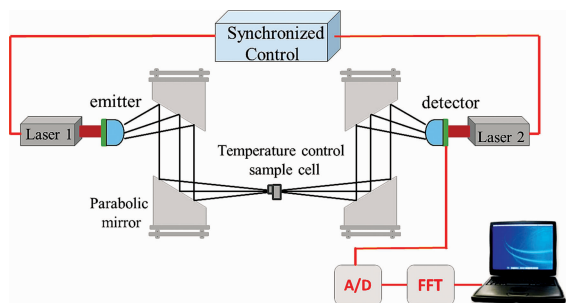


图 2 TAS7500SU 太赫兹光谱仪原理图
Fig. 2 Schematic diagram of TAS7500SU Terahertz spectrometer

1.2 光学常数提取算法

在利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)测量样品的光谱时,应分别测出太赫兹波通过自由空间的参考信号 $E_{ref}(t)$ 和通过样品的时域波形信号,也就是样品信号 $E_{sam}(t)$ 。然后

根据所得参考信号和样品信号通过快速傅里叶变换分别得到太赫兹脉冲的频域谱数据为 $E_{ref}(\omega)$ 和 $E_{sam}(\omega)$ 。对于片状固体样品,根据 Dorney^[11] 和 DuVillaret^[12] 提出的太赫兹时域光谱技术提取光学常数模型,可计算基于太赫兹频率的吸收系数和折射率谱。样品的折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 分别由式(1)和式(2)得出^[13]

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

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

式中, d 为样品厚度; c 为真空中光速; $\varphi(\omega)$ 为样品信号与参考信号比值的相位; $\kappa(\omega)$ 为消光系数; $\rho(\omega)$ 为样品信号与参考信号比值的模。

物质的介电常数表示物质的介电性质,样品的复介电常数

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3)$$

其中复介电常数的实部为

$$\epsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (4)$$

复介电常数的虚部为

$$\epsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (5)$$

样品介电损耗的介电损耗角正切为

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (6)$$

1.3 样品

本实验样品 PEEK 是由英国 victrex 公司生产,呈自然色粉末状态,粉末粒径为 10 μm 。制样前,为了使压片过程中尽量去除粉末间的空隙,应使用天然玛瑙研钵对样品进行研磨。为了尽量去除样品中的水分,使测量结果更加准确,使用电热鼓风机干燥箱(上海博迅实业有限公司, GZX-9146MBE)在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下连续干燥 24 h。然后使用电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司,型号 BSA224S)称取研磨干燥后样品 80 mg。将称量好的样品使用压片机(合肥科晶材料技术有限公司, YLJ-40 型粉末压片机)进行压片,压片直径为 13 mm,工作压力为 6 MPa,保压时间为 1 min。用游标卡尺(上海申韩量具有限公司, IP54)测量压片后样品厚度为 0.55 mm。合格的压片应该是表面光滑,没有破损,且两表面相互平行。不合格的压片需要重新压制,以保证实验的可重复性。实验全程都在控温控湿的环境中进行,温度控制在 $(23 \pm 1)^{\circ}\text{C}$,湿度控制在 50% 以下。

1.4 控温装置结合太赫兹时域光谱分析

首先利用空气干燥装置持续不断往太赫兹光谱仪中通入干燥后的空气以进一步降低测试环境湿度,获得良好的信号;然后将控温装置放入太赫兹时域光谱仪中,测试得到参考信号;再将压制好的样品置于控温装置中放入太赫兹时域光谱仪中,通过电脑控制升温速率为 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,从室温 (25°C) 均匀升至 300°C ,每隔 5 min 记录一次数据。

2 结果与讨论

2.1 热过程下 PEEK 材料的太赫兹吸收光谱

如图 3 所示,常温下在 0.5~3.5 THz 范围内,PEEK 的

吸收系数随温度逐渐增大。在 3.5~4.0 THz 范围内, PEEK 的吸收系数随温度逐渐降低, 在 3.5 THz 处有一个明显的吸收峰。这个结果与早稻田大学 Takuya Kaneko 教授在 2017 年利用太赫兹时域光谱技术对 PEEK 结晶度研究的报道相一致^[14]。

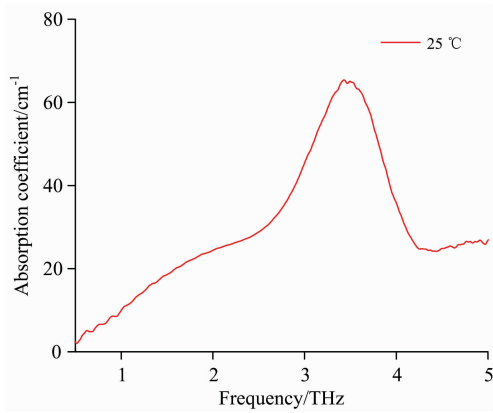


图 3 PEEK 在常温下(25 °C)吸收系数图
Fig. 3 Absorption coefficient of PEEK at room temperature (25 °C)

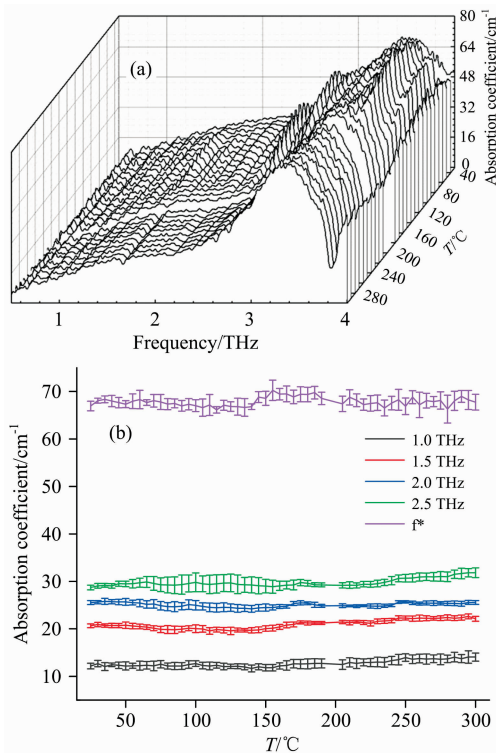


图 4 (a)PEEK 在 30~300 °C 每间隔 10 °C 吸收系数图; (b) PEEK 在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 和特征频率下的吸收系数随温度变化趋势图

Fig. 4 (a) Absorption coefficients of PEEK at 30~300 °C with a temperature interval of 10 °C ;(b) Variations of THz absorption coefficient at 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 THz and the characteristic frequency with temperature

如图 4 所示, 图 4(a)表示了 PEEK 在 30~300 °C 每隔 10 °C 各温度下的吸收系数。从图 4(a)可以看出在 0.5~3 THz 的范围内, 有小的吸收峰, 吸收峰的位置没有随着温度而发生大的变化。为了看出不同频率下具体的吸收系数随温度的变化趋势, 本文选取了 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 以及特征频点($f^* = 3.5$ THz)等五个频率点, 在每个频率点附近取 10 个吸收系数然后取平均值, 得到不同温度下各频率点的太赫兹吸收系数, 并作太赫兹吸收系数随温度的变化关系图, 如图 4(b)所示。可以看出在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 和特征频点下, 吸收系数并没有明显的变化, 整体趋势较为平缓, 吸收系数最大变化差值小于 4 cm^{-1} , 总体来看, 在 25~300 °C 下, PEEK 的吸收系数较为稳定, 也就表示其材料的性能随温度变化不大(4.38%波动), 表明材料在此温度范围内可以正常的使用。

2.2 热过程下 PEEK 材料的太赫兹介电光谱

我们通常用“介电常数”描述材料的介电性质, 但物质的介电性质也会随着温度等因素的改变而发生改变。根据研究表明, 低介电常数材料可以减少这种介电常数的失配, 避免冲击波辐射损失; 使用具有低损耗角正切的基底材料可以减

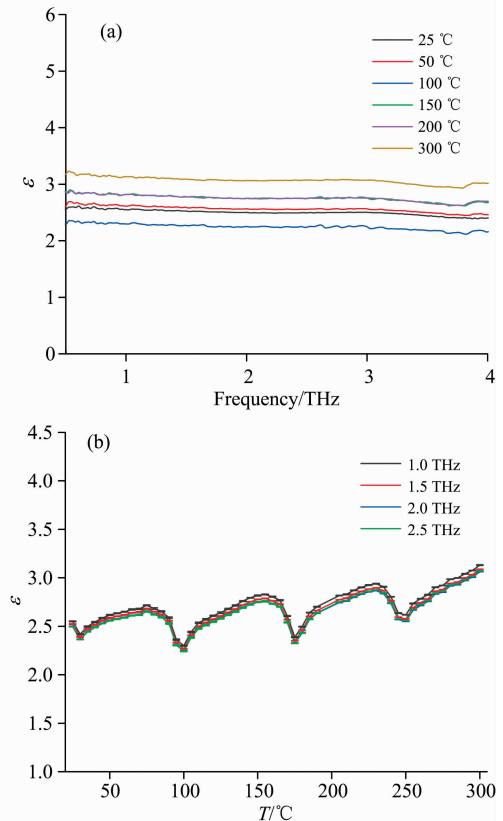


图 5 (a)在 25, 50, 100, 150, 200 和 300 °C 下 PEEK 的介电常数随频率的变化趋势图; (b) 在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 下 PEEK 介电常数随温度的变化趋势图

Fig. 5 (a) The variation trend of PEEK's permittivity with frequency at 25, 50, 100, 150, 200 and 300 °C ; (b) The trend diagram of PEEK's permittivity changing with temperature at 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 THz

少太赫兹传输线的损耗^[15]。为了评估 PEEK 的介电性能,根据式(4)一式(6)提取了介电常数和损耗角正切,并探究了在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 四个频率下 PEEK 介电常数与介电损耗正切随温度的变化。

如图 5(a)所示,选取了在 25, 50, 100, 150, 200 和 300 °C 下 PEEK 的介电常数,可以看出在太赫兹频段 0.5~3 THz 的宽频范围内,在每个温度下,PEEK 的介电常数基本不发生改变。在探究温度对 PEEK 介电性质影响时,如图 5(b)所示,选取了在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 频率下介电常数随温度的变化趋势。在不同频率下介电常数随着温度的变化趋势整体是一致的,会随着温度的改变而发生一定幅度的波动,但整体随温度的变化上下波动不是很大(5.0%左右),说明 PEEK 在 25~300 °C 范围内材料介电性质较为稳定。在介电损耗正切角上,PEEK 表现出较低的损耗角正切值,维持在 2.5×10^{-3} 左右,表现的比较稳定,如图 6 所示;相比与其他常见材料,比如石英在 1THz 频率下的介电损耗正切角为 4.94×10^{-3} , PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)为 4.24×10^{-2} ^[15], PE(聚乙烯)为 4.26×10^{-3} , PEEK 有更低的损耗角正切值。

3 结 论

通过太赫兹透射光谱技术结合热过程,研究了 PEEK 在

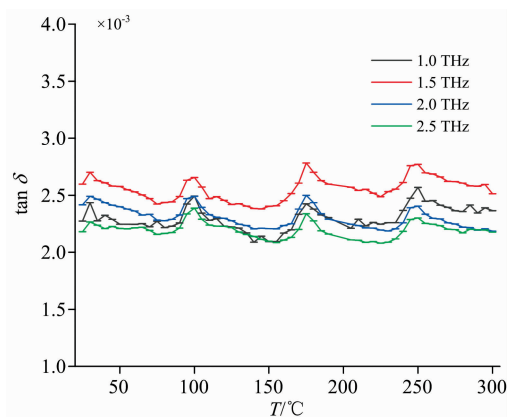


图 6 在 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 THz 下 PEEK 介电损耗角正切随温度的变化

Fig. 6 Variations of the tangent of PEEK dielectric loss angle at 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 THz with temperature

不同温度下在太赫兹频段的吸收系数以及介电响应,结果表明 PEEK 在 25~300 °C 维持一个较好的热稳定性,材料的介电常数以及吸收系数都没有发生较大的改变,而且 PEEK 材料具有较低的介电损耗角正切值。实验结果对于 PEEK 材料在军事民事领域应用以及在将 PEEK 材料应用于太赫兹器件相关研发工作中具有重要的理论以及实践指导意义。

References

- [1] Zhong G, Vaezi M, Mei X, et al. ACS Omega, 2019, 4(21): 19238.
- [2] Najeeb S, Zafar M S, Khurshid Z, et al. Journal of Prosthodontic Research, 2016, 60(1): 12.
- [3] Pascual A, Toma M, Tsotra P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2019, 165: 161.
- [4] Dorf T, Ferrer I, Ciurana J. International Polymer Processing, 2018, 33(4): 442.
- [5] Lv C, Heiter J, Haljasorg T, et al. Analytica Chimica Acta, 2016, 932: 114.
- [6] De Lucia F C. 2002 IEEE Mtt-S International Microwave Symposium Digest, 2002, 1-3: 1579.
- [7] Castro-Camus E, Alfaro M. Photonics Research, 2016, 4(3): 36.
- [8] Hangyo M. IEEE, 2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2014.
- [9] Patil M R, Ganorkar S B, Patil A S, et al. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020. doi.org/10.1080/10408347.2020.1802219.
- [10] Arts K, Vervuurt R, Bhattacharya A, et al. Journal of Applied Physics, 2018, 124(7): 073105.
- [11] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Journal of the Optical Society of America A-Optics Image Science and Vision, 2001, 18(7): 1562.
- [12] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. Applied Optics, 1999, 38(2): 409.
- [13] Liu D, Lu T, Qi F. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2020, 10(5): 443.
- [14] Kaneko T, Hirai N, Ohki Y. 2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM), 2017: 539.
- [15] GONG Chen, ZOU Jian, ZHANG Cun-lin(巩辰,左剑,张存林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(10): 2998.

Temperature Effects on the Terahertz Spectral Characteristics of PEEK

GAO Jian-kui^{1, 2}, LI Yi-jie³, ZHANG Qin-nan¹, LIU Bing-wei¹, LIU Jing-bo¹, LING Dong-xiong¹, LI Run-hua², WEI Dong-shan^{1*}

1. School of Electronic Engineering and Intelligence, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China

2. School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

3. Foreign Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China

Abstract Poly-ether-ether-ketone (PEEK) can replace traditional materials such as metals and ceramics in many fields and is widely used due to its excellent properties such as heat resistance, corrosion resistance, radiation resistance, fatigue resistance, and electrical insulation. Especially with the development and application of 5G technology, PEEK has become a popular material for 5G. Temperature is an important and key factor to affect the application of PEEK materials. This work studied the Terahertz (THz) spectroscopic characteristics of PEEK and their dependences on the temperature. It is using terahertz transmission spectroscopy, combined with a temperature control device, THz time-domain spectral signals of the PEEK flake sample were measured every 5 °C in the temperature range from 25 to 300 °C with a constant temperature increasing speed. THz absorption coefficient, dielectric constant and other optical constants of the PEEK flake can be obtained with the optical constant extraction algorithm. The temperature dependence of these THz spectroscopic parameters on the temperature was analyzed. In the effective spectral range of 0.5 ~ 4 THz, the experimental results show that at room temperature (25 °C), PEEK has a distinct characteristic absorption peak at 3.5 THz. At the temperature range of 25 ~ 300 °C, at 1 THz frequency, the absorption coefficient and the dielectric constant of PEEK have a fluctuation of 4.38% and 5.0%, respectively, relatively to room temperature. At room temperature, the PEEK at 1 THz has a dielectric loss tangent value of 2.5×10^{-3} . Compared to PMMA, PE and other polymers, the dielectric loss tangent value of PEEK is much lower; At the temperature range of 25 ~ 300 °C, it remains relatively stable with a small fluctuation during heating, indicating excellent thermal stability and low dielectric loss of PEEK. The results in this work show that terahertz spectroscopy can be combined with a temperature-controlled device to study and characterize the thermal stability of polymer materials through the optical constants of the materials and obtain the dielectric properties of the materials at different temperatures. Terahertz spectroscopy is fast, efficient, label-free and non-destructive, and it can be used to study the internal defects, stability, and identification of materials. Simultaneously, the test data in this work can provide a reference for PEEK material applied in 5G, 6G, and other high-frequency communications at different temperatures.

Keywords PEEK; Terahertz; Absorption coefficient; Dielectric constant; Thermal stability

(Received Oct. 28, 2020; accepted Mar. 22, 2021)

* Corresponding author