

聚乙烯-碳黑复合材料的太赫兹时域光谱研究

宋玉峰^{1,2} 朱智勇^{1,*} 吉特¹ 葛敏¹ 陈西良¹ 刘崎¹

(¹中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; ²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术在 0.3–2.0 THz 频率区间测量了不同碳黑含量(φ)的聚乙烯-碳黑复合材料光电性质随频率的变化及其与碳黑含量之间的关系. 测量发现, 随碳黑含量的增加, 复合体系的吸收系数逐渐增大, 并伴随折射率的相应增加. 在碳黑含量确定的情况下, 材料的吸收系数随频率的增加而增大, 但折射率随频率的增加而略有减小. 在假定复合体系中孤立碳黑颗粒在外电场作用下的极化过程是引起材料太赫兹频区介电损耗主要因素的情况下, 利用德拜偶极子弛豫理论对聚乙烯-碳黑复合材料的介电行为进行了解释.

关键词: 聚乙烯-碳黑复合材料; 太赫兹时域光谱; 介电性质

中图分类号: O649, O657.99

THz Time-domain Spectroscopic Study of Polyethylene-Carbon Black Composites

SONG Yu-Feng^{1,2} ZHU Zhi-Yong^{1,*} JI Te¹ GE Min¹ CHEN Xi-Liang¹ LIU Qi¹

(¹ Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China;

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopic technique was applied to investigate the optical properties of polyethylene-carbon black composites in the frequency range of 0.3–2.0 THz as a function of frequency and volume fraction of the carbon black. It is found that the absorption coefficient and the refractive index of the composite increased with increase of carbon black content. At the same carbon black concentration, the absorption coefficient increased and the refractive index decreased with increase of frequency. The experimental measurements were analyzed by using Debye theory of dipole relaxation under the assumption that carbon black particles dispersed in the polyethylene matrix behave like dipoles and contribute mainly to the dielectric loss.

Key Words: Polyethylene-carbon black(PE-CB) composite; THz time-domain spectra; Dielectric properties

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. 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. 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, 因此可直接得到太赫兹频区内材料的光学和电学性质^[1], 避免了通常利用 Kramers-Kronig 转换所带来的不确定性^[2].

聚合物-碳黑复合材料同时具有导电材料和绝缘基质的优点, 因此在工业领域有广泛的应用. 例如可用作温控元件^[3, 4]和电磁屏蔽材料等. 研究这类材料性能以及它们与碳黑含量及结构间的相互关系具有重要意义. 目前关于这类材料电学和光学性质的研究已有不少文献报道^[5], 但在太赫兹频区的实验研

Received: July 12, 2006; Revised: September 11, 2006.

*Corresponding author. Email: zhuzhiyong@sinap.ac.cn; Tel: +8621-59556904.

国家自然科学基金(10675157)资助项目

究非常少. 最近 Reedijk 等^[6]设计了一套准光学装置, 用于对此类材料介电特性在太赫兹频区的无接触测量, 精确获得了材料在 0.03–0.6 THz 频段介电常数的色散关系. 这些结果对于认识载流子传输和偶极子弛豫等物理性质具有重要意义.

本文利用 THz-TDS 技术在 0.3–2.0 THz 频率区间研究了不同碳黑含量的聚乙烯-碳黑(PE-CB)复合材料的光学性质. 探讨了这类材料的光学性质随频率的变化规律以及这种关系与复合体系中碳黑含量、碳黑颗粒分布状态等的相互联系.

1 实验部分

1.1 样品的制备

不同碳黑含量的聚乙烯-碳黑复合材料的制备参考文献[7]. 其中聚乙烯为结晶度 80% 的高密度聚乙烯, 熔体流动指数(MFI)为 0.39, 密度为 $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 室温下体积电阻率为 $2.03 \times 10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$; 高结构碳黑(HG-CB)颗粒为直径尺寸约 33 nm 的多孔状中空球, 比表面积(BET, N_2)为 $1080 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔隙率为 $5.86 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 挥发性成分质量分数 $\leq 0.3\%$, pH 值为 6.5 左右, 室温下体积电阻率约为 $0.27 \Omega\cdot\text{cm}$.

碳黑含量用体积分数(φ)表示. 将高密度聚乙烯和高结构碳黑按一定比例在 190 °C 机械搅拌混合, 然后在 150 °C 挤压成 1 mm 厚的薄片. 高密度聚乙烯薄片的制备过程同上, 只是制备过程中不加碳黑. 进行太赫兹光谱测量时样品被切成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄片.

1.2 仪器设备和数据处理

THz-TDS 装置见文献[8], 实验数据的分析处理如文献[9, 10]所述. 实验在室温下进行, 由于水汽在太赫兹频段的吸收很强, 因此测试过程中以高纯氮气保护以消除水汽的影响^[11]. 在垂直入射的情况下, 通过分别测量样品和参考样的 THz-TDS, 经傅立叶变换获得样品和参考样的太赫兹频域谱. 若用氮气为参比, 则理论上可由下式获得样品的 THz 透射率 $H(\omega)$:

$$H(\omega) = \frac{2\tilde{n}_{\text{sam}} \cdot 2\tilde{n}_{\text{ref}}}{(\tilde{n}_{\text{sam}} + \tilde{n}_{\text{ref}})^2} \cdot \exp\left[-i(\tilde{n}_{\text{sam}} - \tilde{n}_{\text{ref}}) \frac{\omega \cdot d}{c}\right] \cdot \text{FP}(\omega) = \rho_{\text{th}} \cdot \exp(-i\phi_{\text{th}}) \quad (1)$$

式(1)中各参数的下标 sam 和 ref 分别对应测试样品和参考样品; ω 为光波频率; $\tilde{n} (=n_r - in_i, n_r$ 和 n_i 分别是样品的折射率和消光系数) 是测试样品的复折射系数; d 是测试样品的厚度; c 是光速; $\text{FP}(\omega)$ 项代表与

样品前后表面反射相关的量, 即 Fabry-Pérot 效应; ρ_{th} 和 ϕ_{th} 分别为光波穿过样品与参考样后, 光波的振幅之比和相位差.

由于本文中的样品吸收较强, 故数据处理中忽略了 $\text{FP}(\omega)$ 项的影响(即取 $\text{FP}(\omega)=1$). 在实验获得光波穿过样品和参考样后的振幅和相位后, 可利用公式(1)进行拟合得到样品的光学参数(n_r 和 n_i). 得到消光系数 n_i 后, 可以利用 $\alpha(\omega)=4\pi n_i/\lambda$ (λ 为波长)求得样品的功率吸收系数(α).

2 结果和讨论

图 1 比较了不同复合体系的太赫兹脉冲时域谱. 可以看出, 随着复合体系中碳黑含量(φ)的增加, 穿过材料的太赫兹波信号强度逐渐减小, 与参比的相位差依次增大. 聚乙烯在太赫兹频段对光的吸收很小, 故相对于入射光波太赫兹波信号强度几乎没有变化, 但有明显的相移. 图 2 是通过傅立叶变换获得的太赫兹频域谱, 可以观察到透过聚乙烯-碳黑复合材料后, 随着碳黑含量的增加, 太赫兹波的功率急剧减小. 在 $\varphi=2.57\%$ 时峰值处的电场功率只有原来的约 13%, 而在 $\varphi=8.67\%$ 时峰值电场功率只有原来的约 0.2%. 根据测量的噪声水平, 对各样品透射光谱的信号进行了评判, 确定了各样品可信数据的频率范围. 例如对于碳黑含量分别为 13.27%、8.67%、5.01%、2.57%、1.04% 的样品, 其测量数据分别在 0.3–0.4、0.3–0.7、0.3–1.1、0.3–1.8、0.3–2.0 THz 区间可信, 以下就对这些结果进行分析讨论.

非极性高聚物聚乙烯(PE)由于在太赫兹频段吸收很小, 常被用作太赫兹光学窗. 本次测量得到 PE

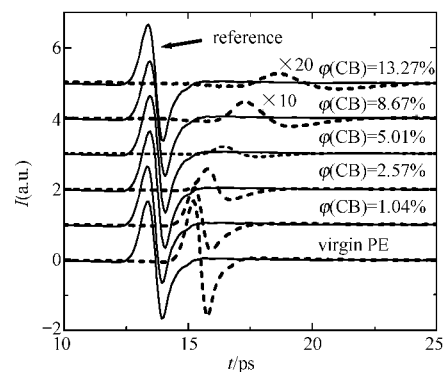


图 1 聚乙烯和掺碳聚乙烯以及参比样的太赫兹时域谱
Fig.1 THz-TDS for virgin PE, PE-CB composites (dot line) and reference (N_2 atmosphere, solid line)
Spectra for composites with high CB (carbon) contents were magnified due to their very weak intensities.

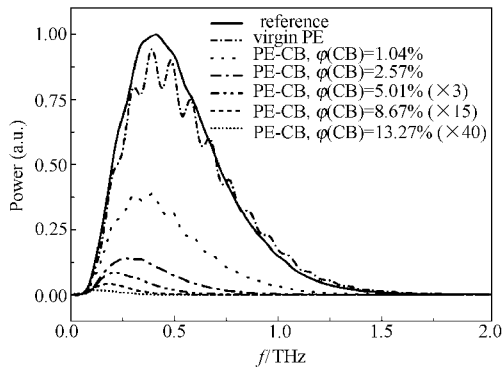


图2 聚乙烯和掺碳聚乙烯以及参比样的太赫兹频域谱
Fig.2 Fourier transform spectra of THz time-domain measurements for PE, PE-CB composites and reference (N₂)

The spectra of PE-CB composites with high content were magnified.

在所测量频率区间的功率吸收系数(α)小于 5 cm^{-1} , 与文献[9]结果相近, 存在的小差异可能与样品制备过程中使用的添加剂不同有关. 图3为不同碳黑含量掺碳聚乙烯材料的功率吸收系数随频率的变化关系. 可以看出, 加入碳黑后材料的功率吸收系数随碳黑含量的增加逐渐增大, 且当碳黑含量一定时, 功率吸收系数随频率的增大而增大. 图4给出几个频率下功率吸收系数随碳黑含量的变化关系. 结果显示, 在所研究的碳黑含量范围里, 吸收系数随碳黑含量增大近似呈线性增加. 碳黑的添加对太赫兹光的吸收应归因于碳黑中导电载流子对太赫兹波电场能量的吸收. 随体系中碳黑含量的增加, 导电载流子数目逐渐增多, 致使功率吸收系数相应增加^[12].

文献[9]报道聚乙烯在太赫兹频段的折射率在1.52左右, 我们测得的数值(图5)与之吻合. 从图5可看出, 随着复合体系中碳黑含量的增加, 折射率

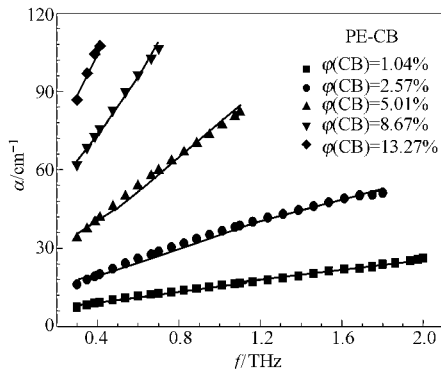


图3 不同碳黑含量掺碳聚乙烯材料的功率吸收系数(α)随频率(f)的变化关系

Fig.3 Power absorption coefficient (α) as a function of frequency (f) for PE-CB composites with different CB contents

The solid lines are fittings to the experimental results by using Debye theory of dipole relaxation.

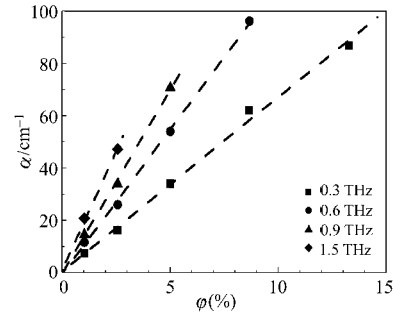


图4 太赫兹光频率一定时聚乙烯-碳黑复合材料的功率吸收系数(α)随碳黑含量(φ)的变化关系

Fig.4 Change of power absorption coefficients (α) as a function of carbon black content (φ) at several specified frequencies

(n)逐渐增大. 但对于同一碳黑含量, 折射率随太赫兹频率的增大呈下降趋势. 图6给出几个频率下折射率随碳黑含量的变化关系. 从图6可看出, 在所研究的碳黑含量范围里, 折射率随碳黑含量的增加呈指数增大, 用式 $n=n_0+a \cdot \varphi^b$ (a 和 b 是拟合参数, φ 是碳黑体积分数, n_0 是纯聚乙烯的折射率)进行拟合, 可得 n_0 约为1.52, 幂指数 b 约为1.1.

下面尝试利用德拜的偶极子弛豫理论^[13]对测量结果给予解释. 掺碳聚乙烯复合材料中碳黑颗粒在外电场作用下, 荷电载流子在其中的相对移位可近似为偶极子弛豫, 因此复合材料的介电性质可由式(2)和式(3)描述:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} = n_i^2 - n_t^2 \quad (2)$$

$$\epsilon_i = \frac{\sigma}{\omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 2n_i n_t \quad (3)$$

其中包含了由电导(电导率 σ)产生的介电损耗. 式中 ϵ_r 是介电常数实部, ϵ_i 是介电常数虚部, ϵ_s 是静

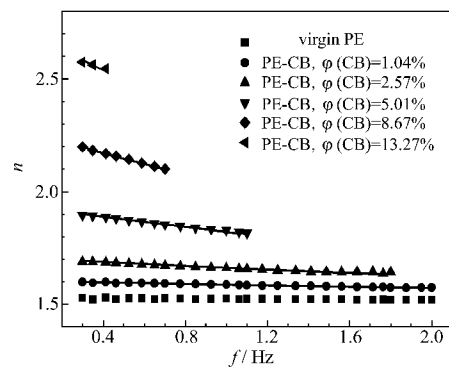


图5 不同碳黑含量掺碳聚乙烯复合材料的折射率(n)随频率(f)的变化关系

Fig.5 Change of refractive index (n) as a function of frequency (f) for PE-CB composites with different CB contents

The solid lines are fittings to the experimental results by using Debye theory of dipole relaxation.

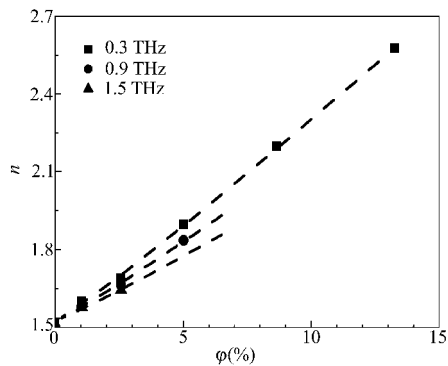


图6 聚乙烯-碳黑复合材料的折射率(n)随碳黑含量(φ)的变化关系

Fig.6 Refractive index (n) of PE-CB composites as a function of carbon black content (φ) at specified frequencies

态介电常数, ε_{∞} 是高频(光学)介电常数, τ 是偶极子弛豫时间. 由式(2-3)可计算得到复合材料的折射率(n)和消光系数(n_i), 并进而求得材料的功率吸收系数 $\alpha(\omega)$ ($\alpha(\omega)=4\pi n_i/\lambda$). 表1给出了通过式(2)和式(3)拟合图3和图5数据获得的材料介电性质. 由表1可见, 对所研究的复合体系, 偶极子的弛豫时间在0.1 ps左右. 随碳黑含量增加(见图7), 电导率以约1.18的指数关系增加, 而静态介电常数 ε_s 和低频介电常数 ε_{∞} 的

表1 聚乙烯-碳黑复合材料的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for polyethylene-carbon black composites with various carbon black contents

φ (%)	ε_{∞}	ε_s	$\Delta\varepsilon$	τ /ps	σ ($S\cdot m^{-1}$)
1.04	2.418	2.553	0.135	0.099	3.11
2.57	2.538	2.861	0.323	0.112	6.93
5.01	2.712	3.577	0.865	0.114	15.08
8.67	2.725	4.671	1.946	0.116	30.34
13.27	2.7 ± 0.3	6.4 ± 0.6	3.6 ± 0.4	0.12 ± 0.01	48.4 ± 4.8

φ : volume fraction of the carbon black; ε_{∞} : high frequency dielectrics; ε_s : static dielectrics; $\Delta\varepsilon=\varepsilon_s-\varepsilon_{\infty}$
 τ : relaxation time of dipoles; σ : electrical conductivity

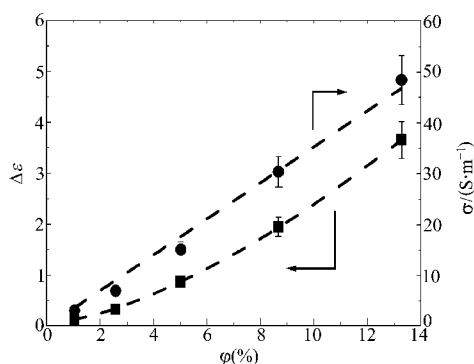


图7 聚乙烯-碳黑复合材料电导率 σ 和 $\Delta\varepsilon$ 值随碳黑含量的变化关系

Fig.7 Electrical conductivities (σ) and optical parameters $\Delta\varepsilon$ obtained for PE-CB composites as a function of carbon black content

差值 $\Delta\varepsilon(=\varepsilon_s-\varepsilon_{\infty})$ 随碳黑含量的增加以约1.52的指数关系增加. 由于 $\Delta\varepsilon$ 通过 $\Delta\varepsilon=N\mu^2/3kT$ 与碳黑颗粒数密度 N 以及碳黑颗粒的有效偶极矩 μ 相联系(式中 k 为玻尔茨曼常数, T 为温度), 因此我们认为这种偏离线性的现象应该与碳黑颗粒结构的变化相联系, 也即随着碳黑含量的增加, 不仅碳黑颗粒数密度增大, 而且颗粒半径的增大也会导致有效偶极矩的增大.

3 结论

利用太赫兹光谱技术获取了 0.3–2.0 THz 频率区间不同碳黑含量的聚乙烯-碳黑复合材料的光学参数, 并通过假定碳黑颗粒的极化是复合材料在太赫兹频区介电损耗的主要原因, 由此利用德拜偶极子弛豫理论对复合体系光学参数在此频率区间的色散关系进行了解释, 获得了不同碳黑含量聚乙烯-碳黑复合体系的介电参数.

研究表明, 复合材料的吸收系数和折射率随碳黑含量的增加而显著增大; 在相同碳黑含量时, 体系的吸收系数随频率的增大而增大, 但折射率随频率的增加略有减小. 聚乙烯-碳黑复合体系的这些性质可以由德拜的偶极子弛豫理论得到很好的描述. 拟合实验结果获得的偶极子弛豫时间约为 0.1 ps, 随碳黑含量变化很小, 但静态介电常数和低频介电常数的差值随碳黑含量以 1.52 的指数关系增大, 认为这种偏离线性关系的现象与碳黑颗粒尺寸随碳黑含量增加而增大的情况相联系.

References

- Matthew, C. B.; Gordon, M. T.; Charles, A. S. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 7146
- Jeon, T. I.; Grischkowsky, D.; Mukherjee, A. K.; Menon, R. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*(16): 2452
- Yang, G. C. *Polym. Compos.*, **1997**, *18*(4): 484
- Yang, G. C.; Teng, R. R.; Xiao, P. *Polym. Compos.*, **1997**, *18*(4): 477
- Balberg, I. *Carbon*, **2002**, *40*: 139
- Reedijk, J. A.; Martens, H. C. F.; Smits, B. J. G.; Brom, H. B. *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, *71*(2): 478
- Patnaik, A.; Zhu, Z.; Yang, G.; Sun, Y. *Phys. Status Solid A*, **1998**, *169*: 115
- Xu, H.; Han, J. G.; Yu, X. H.; Li, W. X.; Zhu, Z. Y.; Li, L. F.; Ji, T. *Struct. Chem.*, **2004**, *15*(6): 573
- Fischer, B. M.; Walther, M.; Jepsen, P. U. *Phys. Med. Biol.*, **2002**, *47*: 3807
- Duvillaret, L.; Garet, F.; Coutaz, J. L. *IEEE J. SEL. TOP. QUANT.*, **1996**, *2*(3): 739
- Jeon, T. I.; Grischkowsky, D. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*(18): 2259
- Chen, C. L. *Solid state physics*. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1998 [陈长乐. 固体物理学. 西安: 西北工业大学出版社, 1998]
- Yin, Z. W. *Physics of dielectrics*. (2nd ed. Beijing: Science Press, 2003 [殷之文. 电介质物理学(第二版). 北京: 科学出版社, 2003]