

文章编号：2095-4980(2025)02-0102-07

太赫兹光谱检测热塑性聚氨酯弹性体的热稳定性

王君博^{1,2}, 张华¹, 汤冬云¹, 颜识涵¹

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院 超分辨光学中心, 重庆 400714; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要：热稳定性是高分子材料的一个关键指标，利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术结合控温装置，检测了两种热塑性聚氨酯弹性体(TPU)固体样本。室温条件下，不同类型TPU的太赫兹吸收系数及折射率数值存在差异。在从20 °C加热至160 °C过程中，随着温度的升高，太赫兹吸收系数逐渐增加，而折射率随之降低。其线性拟合转折点与已报道的材料维卡转换温度基本对应，并且热稳定性较高的样品，升降温后光学常数相对保持更稳定。研究结果表明太赫兹光谱技术可为检测高分子材料热稳定性提供新的途径。

关键词：太赫兹光谱；热塑性聚氨酯弹性体(TPU)；吸收系数；介电常数；热稳定性

中图分类号：O441.4

文献标志码：A

doi: 10.11805/TKYDA2024217

Thermal stability of thermoplastic polyurethane elastomer detected by terahertz spectroscopy

WANG Junbo^{1,2}, ZHANG Hua¹, TANG Dongyun¹, YAN Shihan¹

(1. Center of Super-Resolution Optics of Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Science, Chongqing 400714, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Thermal stability is a key indicator for polymeric materials. Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy(THz-TDS) technology combined with a temperature control device, two types of thermoplastic polyurethane elastomers(TPU) solid samples are tested. At room temperature, there are differences in the terahertz absorption coefficients and refractive index values of different types of TPU. During the process of heating from 20 °C to 160 °C, as the temperature increases, the terahertz absorption coefficient gradually increases, while the refractive index decreases. The turning point of the linear fit corresponds to the reported Vicat transition temperature of the material, and the sample with higher thermal stability maintains its optical constants more stable after heating and cooling. The research results indicate that terahertz spectroscopy technology can provide a new approach for detecting the thermal stability of polymeric materials.

Keywords: terahertz spectroscopy; Thermoplastic Polyurethane elastomer(TPU); absorption coefficient; dielectric constant; thermal stability

太赫兹(THz)波一般是指频率在0.1~10 THz之间的电磁波，位于红外与微波波段之间。由于分子间的弱相互作用(如氢键和范德华力)，大分子的骨架振动、转动，偶极子振动跃迁以及晶格的低频振动吸收都落在THz频段范围内，THz光谱对分子结构和构象的变化敏感^[1]。因此，通过THz-TDS检测，样品与THz波相互作用后的吸收光谱和介电谱能够反映样品结构、构象以及分子间相互作用等信息。

目前，THz-TDS技术通过变温测试，已用于结构转变热力学^[2]以及热稳定性^[3]等研究，如通过监测THz光谱的折射率随温度的变化可反映高分子材料玻璃化温度^[4-5]。结果可靠性和准确性得到了经典热差-热重分析法、傅里叶变换红外光谱分析法、拉曼光谱法等的验证，THz-TDS技术有望与这些技术形成互补，为材料研究提供更全面的信息^[6]。

收稿日期：2024-04-30；修回日期：2024-07-01

基金项目：重庆市万州区科技计划资助项目(wzstc-20220308)

*通信作者：颜识涵 email:yanshihan@cigit.ac.cn.

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一类加热可塑化的弹性体，综合性能优异，加工性能好，具有高强度、高韧性、耐磨、耐油等特性，广泛用于国防、医疗、食品等行业。作为一种 $(AB)_n$ 型嵌段线性聚合物，TPU靠分子间氢键交联或大分子链间轻度交联，随着温度的升高或降低，这两种交联结构具有可逆性^[7]。材料在受热过程中其结构变化与性能息息相关，因此，检测其材料物化性质随温度的变化意义重大^[8]。本文利用动态的温度控制装置结合透射式THz-TDS技术对TPU热稳定性进行研究，发现不同热稳定性TPU THz光谱随温度变化的差异，并建立光谱变化与晶型变化间的联系，验证THz-TDS检测技术在材料物化性质检测方面的应用潜力。

1 实验部分

1.1 THz-TDS系统及温控装置

THz-TDS探测系统(T-Ray 5000, Advanced Phonotix, Inc., US)探测频率范围为0.1~3.5 THz，频谱分辨力为12.5 GHz，快速扫描范围为80 ps，时间分辨力为0.1 ps，信噪比大于70 dB。温控系统由变温透射池支架(GS21525, Specac Inc., Orpington, UK)及变温固体样品池(GS20610, Specac Inc., Orpington, UK)构成。使用时，将温控系统置于平移台后，调节THz系统的机械臂装置，使待测样品放置于太赫兹光路的焦点^[9]，如图1所示。

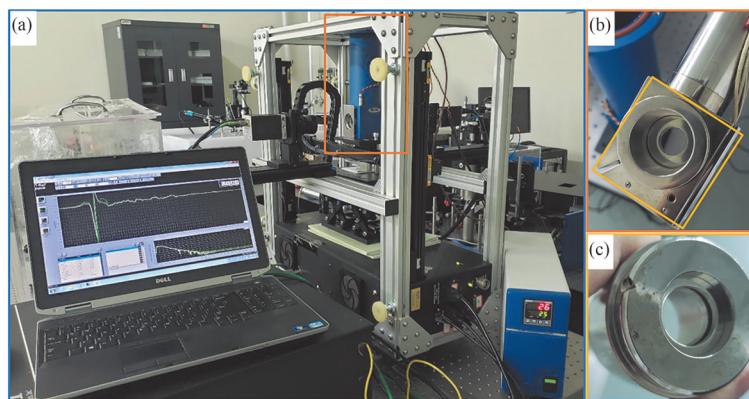


Fig.1 THz-TDS system and temperature control device
图1 THz-TDS系统及温控装置

1.2 样品及测试方案

TPU样品来自巴斯夫公司(BASF SE, Shanghai, CN)，为透明片状，批号分别为1180A10以及1164D50，两种TPU高分子材料为部分结晶的聚合物，属于无定形。其中1180A10型号的TPU属于聚醚型，软链段比例较高，分子量小，交联程度偏低；1164D50型号的TPU属于聚醚型，硬链段比例较高，分子量大，交联程度较高。使用螺旋测微仪测量多次取平均值，得到对应厚度分别为2.140 mm和2.031 mm，这一厚度大幅降低了THz光谱检测中常见的全内反射的影响。根据BSAF公司提供的产品信息，1180A10和1164D50的维卡软化温度分别对应90 °C、128 °C，软化点分别对应53 °C和132 °C。

测试环境温度约为21 °C。升温过程：首先在此温度下获得两种样品的THz-TDS。为消除仪器本身引起的实验误差，每个样品测量5次求平均值，获得TPU THz吸收系数及介电常数等；随后，以5 °C为间隔，收集两个样品从25 °C升至160 °C期间的时域光谱。降温过程：样品的降温过程通过在室温环境下与空气进行热交换进行。调节预设温度至室温后，温度控制系统不再加热，只显示样品池温度。在从160 °C缓慢降低至25 °C期间，每下降5 °C，收集一次样品的THz-TDS。考虑到材料热平衡的建立、材料响应时间、实验重复性和可靠性^[10-11]，每个温度点需停留2 min后再行测量，分析THz光谱变化规律；此外，观测两个样品升降温后的光谱信息变化情况，升温定点选择维卡软化温度前后。最后评价THz光谱信息与TPU热稳定性的联系。

样品的吸收系数和折射率计算公式：

$$n(\omega) = \frac{|\varphi_s(\omega) - \varphi_{ref}(\omega)|c}{2\pi\omega d} + 1 \quad (1)$$

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

式中： n 为样品折射率； $\varphi_s(\omega)$ 为样品的傅里叶变换相位角； $\varphi_{ref}(\omega)$ 为空白参考的傅里叶变换相位角； c 为光速； ω 为角频率； d 为样品厚度； α 为样品吸收系数； $\rho(\omega)$ 为样品信号与参考信号的振幅之比^[12]。

2 结果与讨论

2.1 TPU 的 THz 光谱

所有样品均采用太赫兹透射模式进行测试，根据式(1)~(2)计算得到样品吸收系数及折射率。常温下在 0.2~1.2 THz 范围内，TPU 没有特征吸收峰，吸收系数随着 THz 频率单调递增，不同类型间数值存在明显差异，如图 2(a)所示。不同类型 TPU 的折射率同样存在明显的差异，如图 2(b)所示。不同 TPU 由于硬段与软段的比例、多元醇的类型、添加剂和改性剂的添加等导致组成结构并不完全相同^[13]。THz 光谱对应的低频振动模式能够反映高分子内部组成和结构的差异^[14]，可以预见，不同分子内部振动模式与 THz 光谱相互作用存在差异，使吸收系数和折射率产生不同，结合不同 THz 光谱特征参数进行分析可获得更加具有区分度的结果。利用吸收系数和折射率进行综合判断^[15]，两种类型 TPU 可被区分。对比 TPU THz 参数数值与其他高分子聚合物 THz 时域光谱特征^[16]，不同类型高分子聚合物之间存在差异。表明采用多种 THz 时域光谱特征参数联合分析的方法可用于区分不同类型高分子聚合物^[17]。

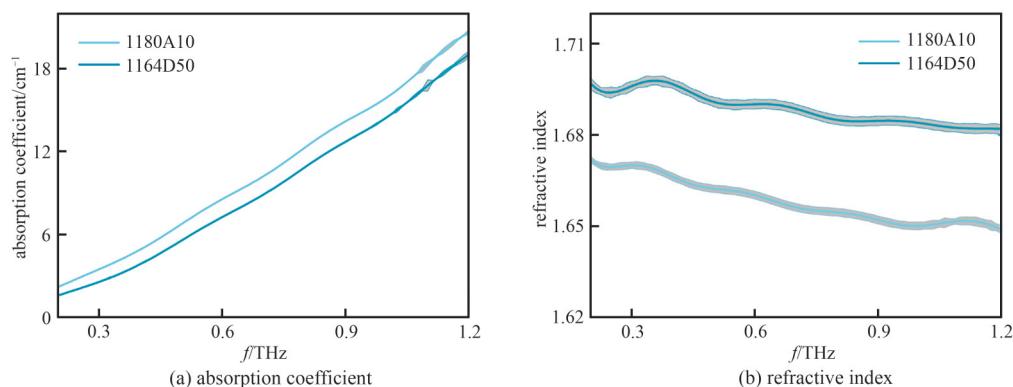


Fig.2 Absorption coefficient and refractive index of TPU under room temperature
图 2 TPU 室温条件下的太赫兹吸收系数和折射率

2.2 TPU 热稳定性太赫兹光谱检测

在热作用下，TPU 组成成分的体积、结构、机械性能和物理状态都会发生一系列的变化。高分子材料随温度变化发生的变化可利用 THz-TDS 系统监测^[18]。以 200 °C/h 的升温速率将 TPU 样品从室温 25 °C 加热到 160 °C，每隔 5 °C 记录时域光谱数据，构成 TPU THz 光谱随温度变化的特征。考虑到 TPU 的 THz 光谱特征参数随频率呈现单调变化，通常用一段频率范围内的特征代表整体的变化趋势^[19]，本文采用 0.5~0.9 THz 频率范围内参数的平均值作为代表。如图 3(a)~(b) 所示，吸收系数随温度变化具有较为明显的拐点，1180A10 的 THz 吸收系数随着加热温度的变化在 85 °C 左右出现改变，1164D50 对应的拐点在 115 °C 左右。不同种类的 TPU 的拐点温度并不相同，这个温度接近它们的维卡软化温度 90 °C@1180A10、128 °C@1164D50。如图 3(c)~(d) 所示，折射率也会发生趋势变化，相比吸收系数，拐点提前，但大小关系类似。随着温度升高，TPU 材料的内部分子链结构发生改变^[20]。由于 THz 吸收系数和折射率与大分子构型构象之间的直接联系，THz 光谱信息的变化已被证明与高分子材料热稳定性相关^[21]，且物质软化的温度与高聚物的结构有关。因此 THz 吸收系数和折射率会随温度的变化而发生改变^[15]，但同时由于 THz 光谱与物质作用的复杂性，使测得的相变温度^[22]、玻璃化温度^[5]等通常与其他经典方法测得的结果略有不同。

进一步综合考虑升降温过程，探究温度对 TPU THz 光谱特征的影响。图 4 为两种类型的 TPU 维卡软化温度前后太赫兹吸收系数的变化趋势。整体上，升温过程对应 THz 吸收系数的升高，而降温后吸收系数会逐渐恢复。但两种 TPU 的吸收系数变化存在不同：1180A10 降温过程中 THz 吸收系数下降速率大于升温过程，且最后降至相同温度后，吸收系数相比处理前低；1164D50 吸收系数并没有太大变化。升温过程影响高分子热运动，使材料的 THz 吸收系数增加^[23]。对于 1180A10，观测温度 80 °C、160 °C 均远超过软化点 53 °C，升降温后可能导致分子链无法恢复到之前的结构^[24]；且 1180A10 的维卡软化温度与软化点差异较大，表明内部结构具有不均匀性^[25~26]，这也可能进一步导致升降温过程材料内部结构变化增多。由于 THz 光谱也会随高分子结构变化而改变^[27~28]，使 THz 光谱特征变化较大。1164D50 的软化温度较高，降温后对其内部结构影响相对较小；另外，1164D50 的维卡软化温度与软化点差异不大，说明内部组成均匀性与热导较好，这些特征可能是变温前后 1164D50 THz 吸收系数改变较小的原因。

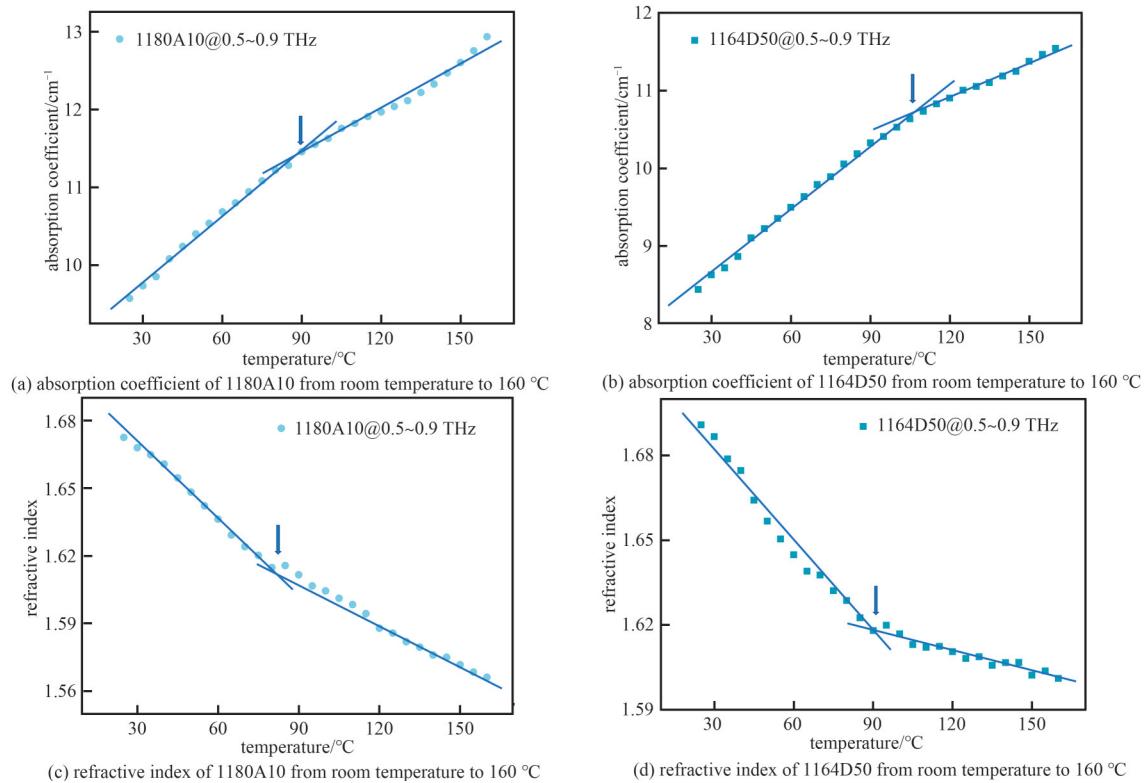


Fig.3 The changes in the average values of absorption coefficient and refractive index for two types of TPU during the temperature increase from room temperature to 160°C at frequencies between 0.5 THz and 0.9 THz

图3 两种TPU室温至160°C升温过程中吸收系数和折射率在0.5~0.9 THz频率下平均值参数的变化

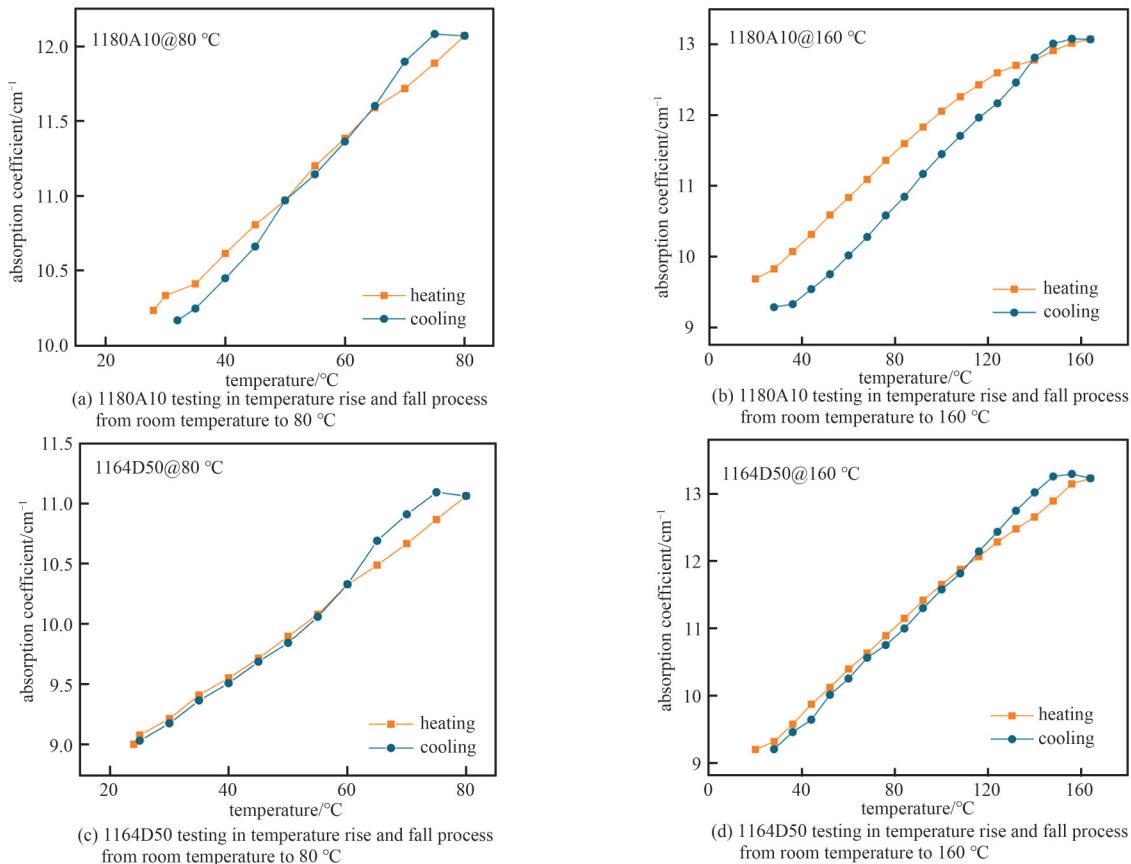


Fig.4 Changes in the average values of the absorption coefficient for two types of TPU during heating and cooling cycles at 0.7~0.9 THz

图4 两种TPU在加热和冷却循环过程中吸收系数平均值在0.7~0.9 THz范围内的变化

此外，不同类型TPU在不同温度条件下折射率同样表现出各异性，如图5所示。升温过程中，TPU的折射率均表现为降低。这是由于介质的温度上升将导致分子和原子间的距离增大，自然导致单位长度内的分子团、分子和原子的数量减少，极化次数减少，折射率随温度升高而减小^[29-30]。而降温后，1180A10在80 °C的折射率基本不变，而在160 °C下呈现继续降低的趋势；而无论是80 °C或160 °C条件下，1164D50在降温一段时间后呈现恢复的趋势。聚合物THz折射率随温度的变化与材料的结晶度、晶型等改变相关，已有相关的理论模型进行了描述，但不同材料间由于内部晶区和无定形区存在复杂性及多变性，变温过程折射率表现各异的原因还需进一步研究^[31]。另外，在80~160 °C范围内，两种TPU材料热稳定性不同，软化点分别对应53 °C和132 °C，加热后，1164D50相比1180A10，可更好地恢复形态。由于THz吸收系数与厚度成反比，材料形变的不同也可能是THz光谱变化规律各异的原因。

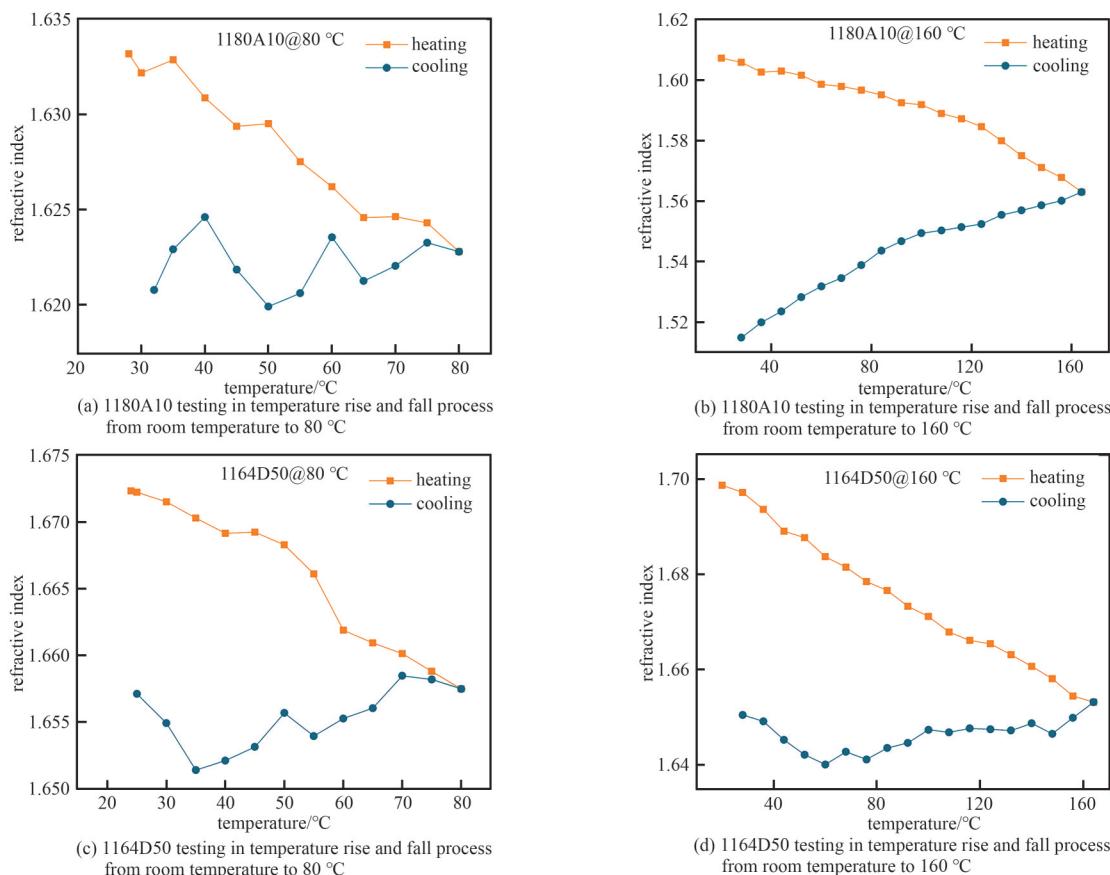


Fig.5 Changes in the average values of the refractive index for two types of TPU during heating and cooling cycles at 0.7~0.9 THz
图5 两种TPU在加热和冷却循环过程中折射率平均值在0.7~0.9 THz范围内的变化

以上实验结果综合说明THz变温实验能够反映TPU的热稳定性。未来针对更多不同种类TPU的THz光谱检测分析，可进一步解释这类高分子化合物太赫兹光谱特征参数的差异所代表的组成、结构信息。这不仅可用于对不同种类的TPU进行区分鉴别，还可开发一种新型光谱分析技术用于高分子物化性质的检测。

3 结论

通过THz时域光谱技术结合温控过程，研究了TPU在不同温度下在THz频段的吸收系数以及介电响应。结果表明，不同类型TPU在THz波段的光学性质具有差异性；在25~160 °C区间，材料的介电常数以及吸收系数发生较大的改变，变化发生的节点与热稳定性温度相关，而且影响降温后的恢复。实验结果再次证明了THz光谱技术在材料性质，特别是与晶型变化相关的检测中的应用潜力。THz光谱技术可作为一种鉴别高分子化合物和研究其结构转化的新技术方法。

参考文献：

- [1] SIEGEL P H. Terahertz technology[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2002, 50(3): 910~928. doi:

- 10.1109/22.989974.
- [2] YAN Shihan,ZHANG Hua,YANG Zhongbo,et al. Transformation and dehydration kinetics of methylene blue hydrates detected by terahertz time-domain spectroscopy[J]. RSC Advances, 2017,7(66):41667–41674.
- [3] 高建魁,李奕杰,章勤男,等. 温度对PEEK太赫兹光谱特性影响研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021,41(11):3347–3351. (GAO Jiankui,LI Yijie,ZHANG Qinnan,et al. Temperature effects on the terahertz spectral characteristics of PEEK[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021,41(11):3347–3351.) doi:10.3964/j.issn.1000–0593(2021)11–3347–05.
- [4] JUNG T,WIETZKE S,JANSEN C,et al. Investigating the glass transition of polymers with terahertz time-domain spectroscopy [C]// 2009 International Workshop Terahertz and Mid Infrared Radiation:Basic Research and Practical Applications. Marmaris, Turkey:[s.n.], 2009:35–36. doi:10.1109/TERAMIR.2009.5379640.
- [5] KOMATSU M,MIZUNO M,SAITO S,et al. Terahertz spectral change associated with glass transition of poly- ε -caprolactone[J]. Journal of Applied Physics, 2015,117(13):133102.
- [6] MCINTOSH A I,YANG B,GOLDUP S M,et al. Terahertz spectroscopy:a powerful new tool for the chemical sciences[J]. Chemical Society Reviews, 2012,41(6):2072–2082. doi:10.1039/c1cs15277g.
- [7] ATIQAH A T,MASTURA M A,AHMED ALI B,et al. A review on polyurethane and its polymer composites[J]. Current Organic Synthesis, 2017,14(2):233–248. doi:10.2174/1570179413666160831124749.
- [8] GONG Shun,ZHAO Shikun,CHEN Xiangyang,et al. Thermoplastic polyamide elastomers:synthesis,structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021,306(12):2100568. doi:10.1002/mame.202100568.
- [9] YAN Shihan, ZHAO Lin, YUN Zhenyu. Exploring the potential of terahertz time-domain spectroscopy for label-free identification of animal origin of chondroitin sulfate[J]. Food Chemistry Advances, 2023(2):100240. doi:10.1016/j.focha.2023.100240.
- [10] RICKMAN S L,UNGAR E K. A physics-based temperature stabilization criterion for thermal testing[C]// The 25th Aerospace Testing Seminar. Manhattan Beach,CA:Aerospace Corp. 2009:20090037689.
- [11] BARRA G,GUADAGNO L,RAIMONDO M,et al. A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications[J]. Polymers, 2023,15(18):3786. doi:10.3390/polym15183786.
- [12] JEPSEN P U,COOKE D G,KOCH M. Terahertz spectroscopy and imaging—modern techniques and applications[J]. Laser & Photonics Reviews, 2011,5(1):124–166. doi:10.1002/lpor.201000011.
- [13] GLOWIŃSKA E,KASPRZYK P,DATTA J. The green approach to the synthesis of bio-based thermoplastic polyurethane elastomers with partially bio-based hard blocks[J]. Materials, 2021,14(9):2334. doi:10.3390/ma14092334.
- [14] WIETZKE S,KRUMBHOLZ N,VIEWEG N,et al. Terahertz-forschung begegnet kunststofftechnik(terahertz research meets polymer technology)[J]. TM–Technisches Messen, 2008,75(1):31–36. doi:10.1524/teme.2008.0843.
- [15] 龙莎,张华,宋哲宇,等. 真皮革和人工革在太赫兹波段的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019,39(4):1030–1035. (LONG Sha,ZHANG Hua,SONG Zheyu,et al. Spectroscopic studies on the natural leather and artificial leather in terahertz band[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019,39(4):1030–1035.) doi:10.3964/j.issn.1000–0593(2019)04–1030–06.
- [16] PASTORELLI G,TRAFELA T,TADAY P F,et al. Characterisation of historic plastics using terahertz time-domain spectroscopy and pulsed imaging[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012,403(5):1405–1414. doi:10.1007/s00216–012–5931–9.
- [17] RUTZ F,KOCH M,KHARE S,et al. Terahertz quality control of polymeric products[J]. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2006,27(4):547–556. doi:10.1007/s10762–006–9106–7.
- [18] KRUMBHOLZ N,HOCHREIN T,VIEWEG N,et al. Monitoring polymeric compounding processes inline with THz Time-Domain Spectroscopy[J]. Polymer Testing, 2009,28(1):30–35. doi:10.1016/j.polymertesting.2008.09.009.
- [19] 王小帆,林振衡,胡兆坤,等. 热老化对润滑脂太赫兹光谱影响的实验研究[J]. 中国设备工程, 2024(7):135–138. (WANG Xiaofan,LIN Zhenheng,HU Zhaokun,et al. Experimental study of the effect of thermal aging on the terahertz spectra of greases[J]. China Plant Engineering, 2024(7):135–138.) doi:10.3969/j.issn.1671–0711.2024.07.059.
- [20] JIANG Junjie,LIU Fang,YANG Xue,et al. Evolution of ordered structure of TPU in high-elastic state and their influences on the autoclave foaming of TPU and inter-bead bonding of expanded TPU beads[J]. Polymer, 2021(228): 123872. doi: 10.1016/j.polymer.2021.123872.
- [21] KITAI M S,NAZAROV M M,NEDOREZOVA P M,et al. Determination of the boundary transition temperatures in polypropylene on the basis of measurements in the terahertz band[J]. Radiophysics and Quantum Electronics, 2017,60(5): 409–416. doi: 10.1007/s11141–017–9810–2.
- [22] RYZHOV V A. Temperature evolution of the interaction of relaxation processes with local dynamics at terahertz frequencies in polymers with hydrogen bonds[J]. Physics of the Solid State, 2022,64(3):124–128. doi:10.1134/S1063783422030040.

- [23] POULIN C,TRIKI M,BOUSMAKI K,et al. Terahertz thermometry system to measure temperature in the thickness of a solid polymer[J]. Quantitative Infrared Thermography Journal, 2018,15(2):1–17. doi:10.1080/17686733.2017.1362791.
- [24] SHARMA K,DIXIT M,PRATAP A,et al. Mechanical and thermal transport properties of pmma/pc and pmma/ps blends[C]// The 5th International Conference on Thermophysical Properties. Melville:American Institute of Physics, 2010:19–26.
- [25] HAN Dongmei,GUO Zhen,CHEN Shou,et al. Enhanced properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/polyvinyl formal blends by melting compounding[J]. Polymers, 2018,10(7):771. doi:10.3390/polym10070771.
- [26] YOGANANDAM K,SHANMUGAM V,VASUDEVAN A,et al. Investigation of dynamic, mechanical, and thermal properties of calotropis procera particle-reinforced PLA biocomposites[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021,2021(1):2491489. doi:10.1155/2021/2491489.
- [27] SOMMER S,RAIDT T,FISCHER B M,et al. THz-spectroscopy on high density polyethylene with different crystallinity[J]. Journal of Infrared,Millimeter and Terahertz Waves, 2016,37(2):189–197. doi:10.1007/s10762-015-0219-8.
- [28] AZEYANAGI C,KANEKO T,OHKI Y. Terahertz spectroscopic analysis of crystal orientation in polymers[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018,57(5):050302. doi:10.7567/JJAP.57.050302.
- [29] MAZUMDER K,VOIT B,BANERJEE S. Recent progress in sulfur-containing high refractive index polymers for optical applications[J]. ACS Omega, 2024,9(6):6253–6279. doi:10.1021/acsomega.3c08571.
- [30] MACDONALD E K,SHAVER M P. Intrinsic high refractive index polymers[J]. Polymer International, 2015,64(1):6–14. doi:10.1002/pi.4821.
- [31] WIETZKE S,JANSEN C,REUTER M,et al. Terahertz spectroscopy on polymers: a review of morphological studies[J]. Journal of Molecular Structure, 2011,1006(1/3):41–51. doi:10.1016/j.molstruc.2011.07.036.

作者简介：

王君博(2000–),男,在读硕士研究生,主要研究方向为太赫兹材料检测与太赫兹传感器件.email:wangjunbo@cgit.ac.cn.

张华(1986–),女,硕士,助理研究员,主要研究方向为太赫兹无损检测.

汤冬云(1984–),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为太赫兹无损检测.

颜识涵(1985–),男,博士,副研究员,主要研究方向为太赫兹生物医学检测.

(上接第95页)

- [79] ZHAO Hang,TAN Yong,WU Tong,et al. Strong anisotropy in aqueous salt solutions revealed by terahertz-induced Kerr effect[J]. Optics Communications, 2021(497):127192. doi:10.1016/j.optcom.2021.127192.
- [80] ZHANG Minghao,XIAO Wen,WANG Weimin,et al. Highly sensitive detection of broadband terahertz waves using aqueous salt solutions[J]. Optics Express, 2022,30(21):39142–39151. doi:10.1364/OE.472753.

作者简介：

高宇泽(2001–),女,在读硕士研究生,主要研究方向为太赫兹源.email:yuzegao2001@163.com.

吴若曦(1999–),女,在读硕士研究生,主要研究方向为激光分布调制太赫兹波.

张亮亮(1979–),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为强太赫兹液体光子学和空气光子学.