

Study of pH Sensitivity of Nanoparticles Dispersed Acrylamide Polymer by Using Holographic Scattering

Lihong Xian, Dan Yu*, Jiaxin Du, Sixuan Chen, Yanqing Yu

College of Sciences, Tianjin University of Technology, Tianjin
Email: *yudanhit@126.com

Received: Nov. 1st, 2016; accepted: Nov. 13th, 2016; published: Nov. 22nd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The pH sensitivity of nanoparticles dispersed acrylamide polymer is characterized by using holographic scattering strategy in this paper. Temporal evolution of holographic scattering image is observed under water treatment. The corresponding quantitative analyses are achieved. The scattering losses are measured to explore the effect of water treatment on the parasitic gratings. pH values as primary factors are introduced into the solution to analyze the swelling of polymerhydrogel. The quantitative relations between scattering losses and pH are determined. It is demonstrated that the holographic scattering as an effective analyzing method can be used to characterize the solution properties. The corresponding polymer system can become a sensor to explore the environmental factor. This work can provide a novel strategy for holographic sensing application.

Keywords

Holographic Scattering, Photopolymer, pH Of Solution, Nanoparticles

用全息散射方法研究掺杂纳米粒子的 丙烯酸胺聚合物pH值敏感度

先立洪, 于 丹*, 杜佳欣, 陈思璇, 余彦青

天津理工大学理学院, 天津

*通讯作者。

文章引用: 先立洪, 于丹, 杜佳欣, 陈思璇, 余彦青. 用全息散射方法研究掺杂纳米粒子的丙烯酸胺聚合物 pH 值敏感度[J]. 应用物理, 2016, 6(11): 250-256. <http://dx.doi.org/10.12677/app.2016.611031>

Email: *yudanhit@126.com

收稿日期: 2016年11月1日; 录用日期: 2016年11月13日; 发布日期: 2016年11月22日

摘要

本文利用全息散射方法研究了掺杂纳米粒子丙烯酰胺聚合物的pH值敏感度。观察水处理时全息散射图像的时间变化, 并进行了相应的量化分析。为了考察水处理的影响, 我们计算了噪声光栅的散射损失。本文将PH值水溶液作为主要影响因素分析聚合物水凝胶的膨胀特性, 确定了散射损失和pH值之间的量化关系。实验结果表明全息散射可以作为一种有效的手段分析溶液的性质, 本文的聚合物系统可以制作全息传感器, 探索周围环境PH值的变化。本文的工作为全息传感器的应用提供了一种新颖的方法。

关键词

全息散射, 光致聚合物, 溶液PH值, 纳米粒子

1. 引言

光致聚合物是性能优良的全息存储材料, 可以用于制备各种光学元件[1] [2] [3] [4] [5]。全息传感器是近年来广受关注的一种新型传感装置, 光致聚合物作为传感媒质能够通过全息现象的变化进行环境监测[6] [7]。例如, 环境因素变化会引起光栅条纹间距、调制度、平均折射率等多种全息光学参数的改变, 也可能导致衍射效率的变化和峰值波长的移动[8] [9] [10] [11], 确定这些参数之间的量化关系就可以进行传感[12]。

但是, 基于光致聚合物(尤其是丙烯酰胺材料)的全息传感器有一个缺点, 水的渗透会导致水溶性聚合物中光栅折射率调制度的下降, 因此很难测量衍射波长的移动[13]。为了解决这个问题, 我们进行了大量的实验研究。在水处理实验过程中观察到了全息散射现象, 并利用全息散射传感 pH 值的变化。与传统的光谱测量方法相比, 全息散射方法的光路更简单, 实验装置更稳定, 有利于进行较长时间的测量。

本文提出了一种新颖的全息散射方法研究丙烯酰胺聚合物的 pH 值灵敏度, 计算了噪声光栅的散射损失。实验结果为全息传感器的应用提供了有意义的参考。

2. 材料制备和实验装置

用于测量全息散射性质的材料是丙烯酰胺聚合物, 这种材料被广泛应用于全息数据存储领域[14] [15] [16] [17]。材料的组成部分包括: 丙烯酰胺单体(AA), 三乙醇胺(TEA)引发剂, NN'亚甲基双丙烯酰胺(BAA)交联剂, 亚甲基蓝(EB)染料, 聚乙烯醇(PVA)基底(1788 型), 掺杂的 SiO₂ 纳米粒子平均直径为 30 纳米。各个组分的质量百分比分别为 AA 10wt%, TEA 30wt%, BAA 5wt%, MB 0.1wt%, SiO₂ 0.2wt%。样品的制备过程如下: PVA 粉末溶于去离子水, 形成 10w/v% 的混合溶液, 实验温度是 70°C。按照比例将 AA, TEA, BAA, EB 和 SiO₂ 纳米粒子放入另一个容器中, 将 PVA 溶液倒入容器并搅拌直至混合溶液变得透明; 将粉红色的溶液倒在玻璃片上干燥 48 小时, 干燥之后样品的厚度是 150 微米。

图 1 所示为用于观察光致聚合物全息散射的单光束实验装置。由 DPSS 激光器发出的光准直后照射在样品表面, 入射光波长为 532 纳米, s 偏振。两个相同直径的小孔分别置于样品的前后表面, 它们的作用是过滤掉散射光。两个探测器分别用于探测透射光强度和入射光强度的波动。实验中实时监测透射光强度, 观察噪声光栅的形成。

3. 结果和讨论

3.1. 全息散射现象

为了获得聚合物的 pH 值响应，我们首先测量了全息散射现象。CCD 相机记录了透射光分布随时间的变化，如图 2 所示。两组图像分别代表进行水处理前后透射光强度的空间分布。进行水处理使用的溶液 PH 值为 3.0，水处理时间是 2 分钟。整个过程的相应物理机制为：当打开入射光时，染料分子吸收光子并跃迁至激发态，染料的光子吸收能够导致样品透射光增加，因此在曝光的初始阶段(<30 s)图中透射光强度从一个光点扩散为光斑。

处于激发态的染料分子能够进一步引发单体转换至相应的激发态，进而在交联剂的作用下在曝光位置发生链聚合反应。各个组分的不均匀性和纳米粒子的瑞利散射导致形成散射光，入射光和散射光发生干涉形成噪声光栅。大量的噪声光栅进一步使入射光发生散射，导致曝光 90 秒之后散射损失明显增加。

连续曝光 180 s 之后(记录光强度是 100 mW/cm^2)，关闭入射光。对样品进行水处理，水处理时间精确控制在 120 s 以保证水分子的渗透，然后用滤纸吸收样品表面的水分；再次打开入射光探测透射光强度和噪声光栅的动态变化过程，在曝光点附近出现了更宽的空间分布，随着曝光量的增加，越来越多的入射光发生散射直至入射光在整个空间均匀分布。

图 3 所示为不同曝光时间下，噪声光栅的角度选择性随透射光强度的变化。在曝光的初始阶段染料的光子吸收导致了透射光增加，当达到最大值后，透射光减少是由于形成了噪声光栅及其全息散射。180 s

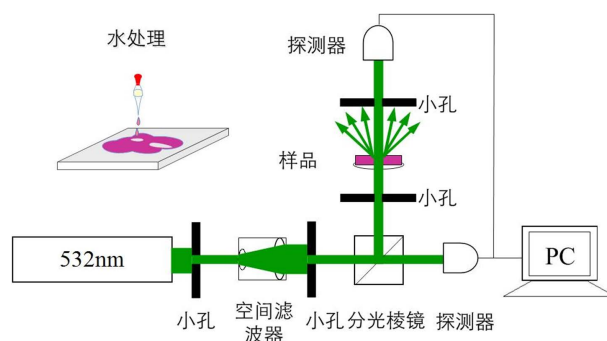


Figure 1. Experimental setup for holographic scattering

图 1. 全息散射实验装置

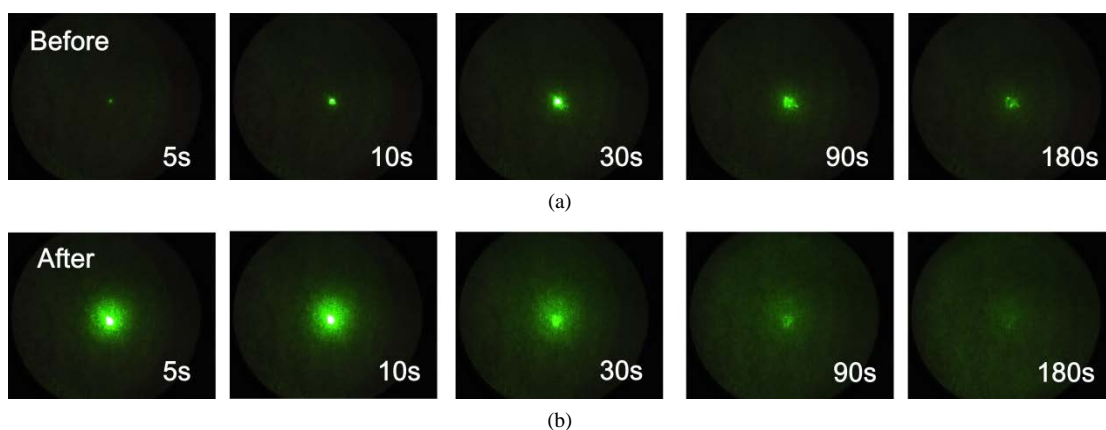


Figure 2. Far-field scattering patterns observed at various exposure time. (a) and (b) denote two processes before and after water treatment, respectively

图 2. 不同曝光时间下观察到的远场散射图像：(a) 水处理之前，(b) 水处理之后

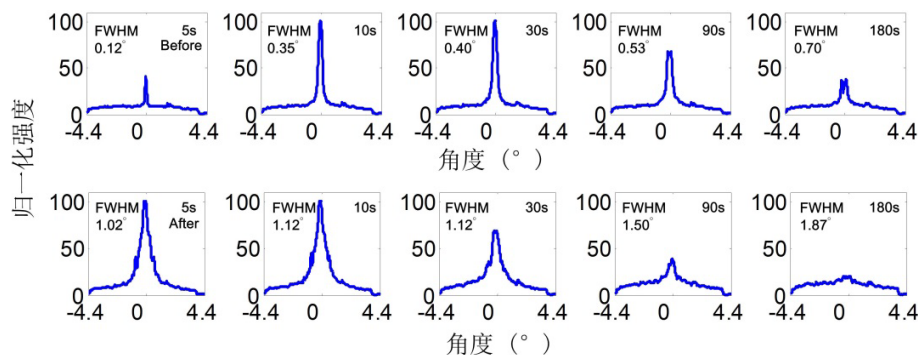


Figure 3. Angle selectivity curves of transmitted intensity before and after water treatment

图 3. 水处理前后透射光强度的角度选择性曲线

曝光结束后，在曝光点形成了大量的噪声光栅。样品进行水处理之后，入射光被噪声光栅快速散射直至达到稳态。另外，角度选择性的半高宽(FWHM)在经过水处理后明显增大，这代表样品的厚度在进行水处理后发生了膨胀。

3.2. PH 值对全息散射的影响

我们测量了 PH 值对全息散射的影响。聚合物样品经过曝光后，放入不同 PH 值的溶液中进行 2 分钟的水处理，然后继续曝光，观察光栅的变化。用缓冲液配比了 PH 值 3.0~8.0 的溶液，PH 值 8.0~14.0 的碱性溶液是利用氢氧化钠配比得到的。图 4 给出了使用不同的 PH 值溶液进行水处理时，散射损失随曝光量变化的函数关系。散射损失定义为总的散射光强与初始透射光强之比：

$$S(t) = \left(1 - \frac{I_T(t)}{I_0} \right) \times 100\%$$

式中 $I_T(t)$ 为 t 时刻的透射光强， I_0 为初始透射光强。图 4 表明随着曝光量的增加，散射损失快速增大，最终达到稳态。经过不同 PH 值溶液进行水处理后，稳态的散射损失存在明显差别，这说明溶液的 PH 值对丙烯酸胺聚合物来说是一个重要的影响因素。

图 5 给出了稳态的散射损失与溶液 PH 值的函数关系。随着溶液 PH 值的增大，散射损失明显增加。当溶液的 PH 值呈酸性($\text{pH} < 6.0$)时，散射损失的变化并不明显，当溶液的 PH 值呈碱性($\text{pH} > 8.0$)时，散射损失明显增大，呈线性变化趋势，聚丙烯酰胺聚合物展现出 PH 值敏感性。另外，实验测得的散射损失很大，这是由基底的膨胀和组分的扩散导致的。样品组分中聚丙烯酰胺和聚乙烯醇都是典型的具有超强吸水性能的凝胶[18]，当聚合物进行水处理时，与聚合物链相连接的氨基团水解形成羧酸酯基团，大量的羧酸酯基团在电荷之间静电排斥力的作用下使聚合物发生膨胀。随着样品的膨胀，纳米粒子的空间分布也会延伸，散射路径的延长会增加散射几率，导致最终的强散射损失。我们在其他文献中报道的实验结果也证明了较高的样品厚度是造成强散射损失的主要因素[19]，这与本文得到的结论是一致的。

3.3. 水处理时间对全息散射的影响

图 6 所示为经过不同的水处理时间后，散射损失随曝光量的变化关系。由图可见水处理时间不同，散射损失有着显著差别，稳态散射损失的差异与水处理有关。较短时间的水处理造成的粘滞性减少和扩散速率增强的程度较弱，当样品再次用入射光照射时，噪声光栅的强度只是被轻微的增强，因此散射损失的稳态值较低。当对样品进行的水处理时间足够长时，较低的粘滞性能够加速组分的扩散，剩余单体分子的光致聚合能够使散射损失迅速增加，而且纳米粒子在低粘滞度下的重新分布也会增加散射源，使

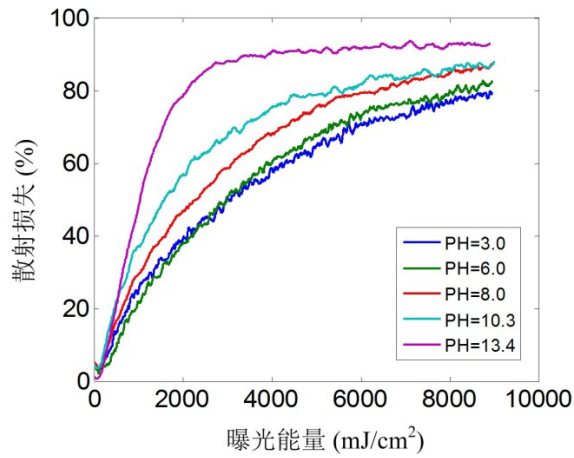


Figure 4. Scattering losses versus exposure flux with various pH values

图 4. 不同 pH 值条件下，散射损失与曝光量的关系

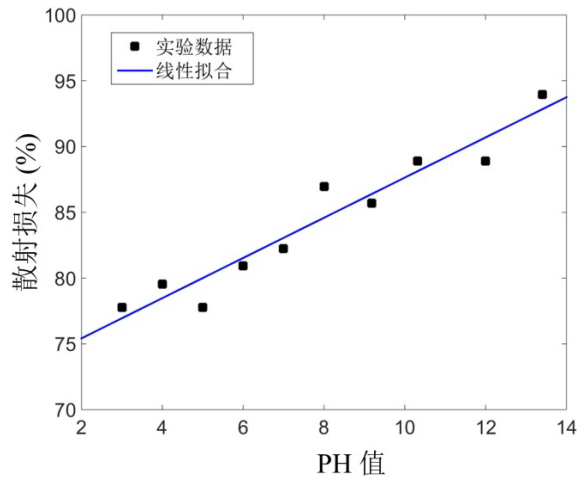


Figure 5. Scattering losses as a function of pH of solution

图 5. 散射损失与溶液 pH 值的函数关系

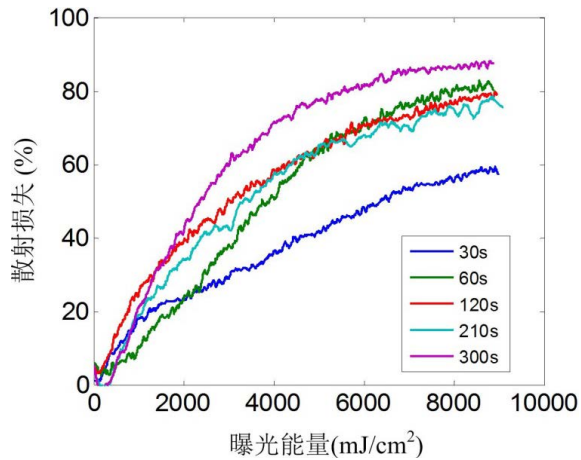


Figure 6. Scattering losses as a function of exposure with various water treatment times

图 6. 散射损失与曝光量的函数关系

散射损失增大。

4. 结论

本文使用了一种新颖的全息散射方法表征丙烯酰胺聚合物的 pH 值灵敏度, 且光致交联形成的凝胶表现出明显的 pH 值敏感性; 并用全息散射方法测量了不同 pH 值溶液对散射损失的影响, 且散射损失与 pH 值之间的量化关系提供了一种表征溶液性质的可能途径。本文的实验结果证明了全息散射方法的可行性, 为全息传感器的应用提供了一条新的研究途径。

基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(61307007)的资助; 感谢天津理工大学大学生创新创业训练计划项目(X2015038)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Dhar, L., Curtis, K., Tackitt, M., Schilling, M.L., Campbell, S., Wilson, W., Hill, A., Boyd, C., Levinos, N. and Harris, A. (1998) Holographic Storage of Multiple High-Capacity Digital Data Pages in Thick Photopolymer Systems. *Optics Letters*, **23**, 1710-1712. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.23.001710>
- [2] Fernández, E., García, C., Pascual, I., Ortuño, M., Gallego, S. and Beléndez, A. (2006) Optimization of a Thick Polyvinyl Alcohol-Acrylamide Photopolymer for Data Storage Using a Combination of Angular and Peristrophic Holographic Multiplexing. *Applied Optics*, **45**, 7661-7666. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.45.007661>
- [3] Krul, L.P., Matusевич, V., Hoff, D., Kowarschik, R., Matusевич, Yu.I., Butovskaya, G.V. and Murashko, E.A. (2007) Modified Polymethylmethacrylate as a Base for Thermostable Optical Recording Media. *Optics Express*, **15**, 8543-8549. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.15.008543>
- [4] Mikulchyk, T., Martin, S. and Naydenova, I. (2013) Humidity and Temperature Effect on Properties of Transmission Gratings Recorded in PVA/AA-Based Photopolymer Layers. *Journal of Optics*, **15**, 105301. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/15/10/105301>
- [5] Yu, D., Liu, H., Jiang, Y. and Sun, X. (2010) Holographic Storage Stability in PQ-PMMA Bulk Photopolymer. *Optics Communications*, **283**, 4219-4223. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.06.026>
- [6] Yetisen, A.K., Butt, H., Vasconcellos, F., Montelongo, Y., Davidson, C., Blyth, J., Chan, L., Bryan Carmody, J., Vignolini, S., Steiner, U., Baumberg, J.J., Wilkinson, T.D., and Lowe, C.R. (2014) Light-Directed Writing of Chemically Tunable Narrow-Band Holographic Sensors. *Advanced Optical Materials*, **2**, 250-254. <https://doi.org/10.1002/adom.201300375>
- [7] Shi, J., Hsiao, V.K.S., Walker, T.R. and Huang, T.J. (2008) Humidity Sensing Based on Nanoporous Polymeric Photonic Crystals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **129**, 391-396. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.037>
- [8] Naydenova, I., Jallapuram, R., Toal, V. and Martin, S. (2008) A Visual Indication of Environmental Humidity Using a Color Changing Hologram Recorded in a Self-Developing Photopolymer. *Applied Physics Letters*, **92**, 031109. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2837454>
- [9] Naydenova, I., Jallapuram, R., Toal, V. and Martin, S. (2007) Hologram-Based Humidity Indicator for Domestic and Packaging Applications. *Proceedings of SPIE*, **6528**, 652811. <http://dx.doi.org/10.1117/12.716242>
- [10] Naydenova, I., Jallapuram, R., Toal, V. and Martin, S. (2009) Characterisation of the Humidity and Temperature Responses of a Reflection Hologram Recorded in Acrylamide-Based Photopolymer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **139**, 35-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.020>
- [11] Leite, E., Naydenova, I., Mintova, S., Leclercq, L. and Toal, V. (2010) Photopolymerisable Nanocomposites for Holographic Recording and Sensor Application. *Appl. Opt.*, **49**, 3652-3 660.
- [12] Yetisen, A.K., Naydenova, I., da C.Vasconcellos, F., Blyth, J. and Lowe, C.R. (2014) Holographic Sensors: Three-Dimensional Analyte-Sensitive Nanostructures and Their Applications. *Chemical Reviews*, **114**, 10654-10696. <http://dx.doi.org/10.1021/cr500116a>
- [13] Yu, D., Liu, H.P., Mao, D.Y., Geng, Y.H., Wang, W.B., Sun, L.P. and Lv, J. (2015) Enhancement of Spectrum Strength in Holographic Sensing in Nanozeolites Dispersed Acrylamide Photopolymer. *Optics Express*, **23**, 29113-29126. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.23.029113>
- [14] Martin, S., Feely, C. and Toal, V. (1997) Holographic Recording Characteristics of an Acrylamide-Based Photopoly-

- mer. *Applied Optics*, **36**, 5757-5768. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.36.005757>
- [15] Gallego, S., Márquez, A., Marini, S., Fernández, E., Ortuño, M. and Pascual, I. (2009) In Dark Analysis of PVA/AA Materials at Very Low Spatial Frequencies: Phase Modulation Evolution and Diffusion Estimation. *Optics Express*, **17**, 18279-18291. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.17.018279>
- [16] Babeva, T., Naydenova, I., Mackey, D., Martin, S. and Toal, V. (2010) Two-Way Diffusion Model for Short-Exposure Holographic Grating Formation Inacrylamide Based Photopolymer. *Journal of the Optical Society of America B*, **27**, 197-203. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.27.000197>
- [17] Wang, H., Wang, J., Liu, H., Yu, D., Sun, X. and Zhang, J. (2012) Study of Effective Optical Thickness in Photopolymer for Application. *Optics Letters*, **37**, 2241-2243. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.37.002241>
- [18] Bagheri Marandi, G., Esfandiari, K., Biranvand, F., Babapour, M., Sadeh, S. and Mahdavinia, G.R. (2008) pH Sensitivity and Swelling Behavior of Partially Hydrolyzed Formaldehyde-Crosslinked Poly(acrylamide) Superabsorbent Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 1083-1092. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28205>
- [19] Suzuki, N. and Tomita, Y. (2007) Holographic Scattering in SiO₂ Nanoparticle-Dispersed Photopolymer Films. *Applied Optics*, **46**, 6809-6814. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.46.006809>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org