

交联型光敏聚合物的全息光学压力传感性能研究

刘亮^{1*}, 魏明昭², 刘鸿鹏²

¹碧水源分离膜科技有限公司, 北京

²中国民航大学理学院物理系, 天津

收稿日期: 2023年4月8日; 录用日期: 2023年5月22日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

本文制备了菲醌(PQ)掺杂聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸月桂酯共聚基底(MMA-co-LMA)光敏聚合物, 这是一种具有弹性恢复能力的交联型聚合物材料。实验研究了新型聚合物的全息性能, 测量了短曝光条件下全息光栅衍射效率随时间的演变。改变MMA共聚单体分子的掺杂率作为主要参数来评价全息性能的提高, 实验结果表明MMA的最佳质量百分比为7.5wt%, 衍射效率的最大值可以达到55%。应用该新型材料采用全息干涉方式记录全息体光栅, 并将其作为传感响应单元进行压力传感测试, 实验证明了以该材料研制全息压力传感器的可行性及应用潜力。本文研究的全息性能优化与压力传感实验结果为开发全息压力传感器提供了重要的实验基础。

关键词

光致聚合物, 全息传感器, 压力传感, 体光栅

Study on Holographic Optical Pressure Sensing Performance of Cross-Linked Photosensitive Polymers

Liang Liu^{1*}, Mingzhao Wei², Hongpeng Liu²

¹Bishuiyuan Separation Membrane Technology Co., Ltd., Beijing

²Department of Physics, College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

Received: Apr. 8th, 2023; accepted: May 22nd, 2023; published: May 31st, 2023

*通讯作者。

文章引用: 刘亮, 魏明昭, 刘鸿鹏. 交联型光敏聚合物的全息光学压力传感性能研究[J]. 传感器技术与应用, 2023, 11(3): 301-308. DOI: 10.12677/jsta.2023.113034

Abstract

This article prepared a photosensitive polymer based on poly (methyl methacrylate) and lauryl methacrylate copolymer (MMA co LMA) doped with phenanthraquinone (PQ), which is a cross-linked polymer material with elastic recovery ability. The holographic performance of the novel polymer was experimentally studied, and the evolution of holographic grating diffraction efficiency over time was measured under short exposure conditions. The improvement of holographic performance was evaluated by changing the doping rate of MMA comonomer molecules as the main parameter. The experimental results showed that the optimal mass percentage of MMA was 7.5wt%, and the maximum diffraction efficiency could reach 55%. The application of this new material uses holographic interferometry to record holographic volume gratings, and uses them as sensing response units for pressure sensing testing. The experiment proves the feasibility and application potential of developing holographic pressure sensors using this material. The holographic performance optimization and pressure sensing experimental results studied in this article provide an important experimental basis for the development of holographic pressure sensors.

Keywords

Photopolymer, Holographic Sensor, Pressure Sensor, Volume Grating

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

压力传感器件是一种能够将外界施加的压力信号定量地反馈为某种可用输出的装置，是工业领域中较为常见的传感器，广泛应用于航天航空、医学、机械制造等领域。光学压力传感器有助于改善现有压力传感器的传感能力，实现非接触测量等性能改善。全息传感器是一种基于体积光栅衍射特性的新型光学传感装置[1] [2] [3] [4]，具有直观反馈彩色全息图、量化的峰值波长偏移与较低的开发成本等优点。光敏聚合物由于具有与环境相互作用的能力，例如部分基底有弹性和吸湿能力，因此光敏聚合物成为记录体光栅和开发全息传感器的重要载体[5] [6]。基于光敏聚合物的全息传感器能够提供窄衍射光谱、高可视化和低制备成本，是一种具有竞争力的传感装置。菲醌掺杂的甲基丙烯酸甲酯光敏聚合物具有高厚度、高透射率和衍射效率[7] [8] [9]。近年来，该材料在全息数据存储和相关光学衍射元件方面备受关注。近年来，全息传感器的传感性能研究，从气体、液体到材料的机械形变，都取得了显著的传感效果。采用甲基丙烯酸甲酯类光致聚合物作为全息压力传感器的光栅记录介质，能够有效改善装置的压力传感性能，同时为新型光学传感提供优质材料。

本文研制了一种新型的菲醌(PQ)掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸月桂酯共聚基底(MMA-co-LMA)弹性光敏聚合物。到目前为止，还没有对这种新型材料进行详细的全息性能优化与压力传感性能测试。我们实验观察了短时曝光实验条件下衍射效率随时间的演化过程，在暗增长过程中提取了相应的分子扩散系数。证实了新材料的全息压力响应表现出高传感性能，明显的衍射光峰值波长偏移证明了基于弹性聚合物的全息压力传感器具有可行性。这些结果有助于优化材料的全息特性，加速全息压力传感器的研究进程。

2. 材料与实验装置

交联型光敏聚合物的组分包括菲醌(简称为 PQ)、偶氮二异丁腈(简称为 AIBN)、甲基丙烯酸甲酯(简称为 MMA)和甲基丙烯酸月桂酯(简称为 LMA), 化学原料均购于上海阿拉丁试剂有限公司。AIBN 热引发剂的作用是引发单体 MMA 和 LMA 发生共聚反应, 热致聚合反应会产生氮气并导致聚合物体积收缩。MMA 是制备有机玻璃的常用单体, 具有良好的稳定性和刚性, 掺杂 PQ 的 PMMA 光敏聚合物已被证明是一种极具发展潜力的全息存储材料。考虑到进行全息光学压力传感的研究实际情况, 需要加入改性单体降低基底的刚性, LMA 具有良好的低温流动性, 能够改善聚合物的弹性, 使得交联聚合物具有柔韧性, 便于开展压力传感实验。PQ 作为光敏剂决定了聚合物的感光波段, 在激光照射下, 会与聚合物长链分子发生光致聚合反应。表 1 为光敏聚合物材料的主要组分。

Table 1. Components of photosensitive polymer

表 1. 光敏聚合物材料的主要组分

原料名称	英文简写	分子式	物理状态	作用
偶氮二异丁腈	AIBN	$C_8H_{12}N_4$	白色透明结晶	热引发剂
甲基丙烯酸甲酯	MMA	$C_5H_8O_2$	无色液体	单体
甲基丙烯酸月桂酯	LMA	$C_{16}H_{30}O_2$	无色液体	单体
菲醌	PQ	$C_{14}H_8O_2$	橙黄色针状结晶	光敏剂

制备材料时采用将热致聚合过程与光致聚合分开的方法, 能够有效避免材料中产生气泡或严重的体积收缩, 提高聚合物的光学质量[10] [11]。首先将所有原来按照合适配比全部混合, 在 55℃进行预聚合 2 小时以上, 充分排除热致聚合反应产生的氮气; 然后过滤混合溶液, 得到黄色澄清液体, 倒入模具中, 缓慢升温至液体逐渐粘稠; 为防止材料在高温下发生爆聚, 迅速降温至 60℃左右, 等待样品固化, 24~48 小时后脱模即可获得制备好的聚合物。图 1(a)为制备好的样品照片。

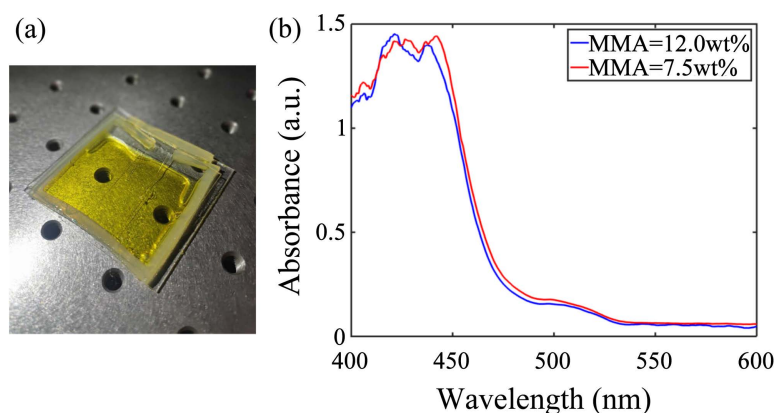


Figure 1. (a) Material diagram, (b) Absorption spectrum of the sample, with MMA doping ratios of 7.5wt% and 12.0wt%, respectively

图 1. (a) 材料实物图; (b) 样品的吸收谱, 其中 MMA 掺杂比例分别为 7.5wt% 与 12.0wt%

样品的吸收光谱如图 1(b)所示。吸收谱使用光纤光谱仪配合宽频光源测量。宽频光源照射到材料上, 经过材料透射进入 600 微米直径的光纤, 测得的吸收光谱减去背景后, 便获得样品的吸收光谱。由图可以看出, 由于光敏单体 PQ 分子的掺杂浓度一致, 其吸收曲线与典型 PQ-PMMA 光敏聚合物相似。MMA

分子对样品吸收的影响较弱，可被忽略。整体而言，光吸收归因于光敏分子的光敏性。

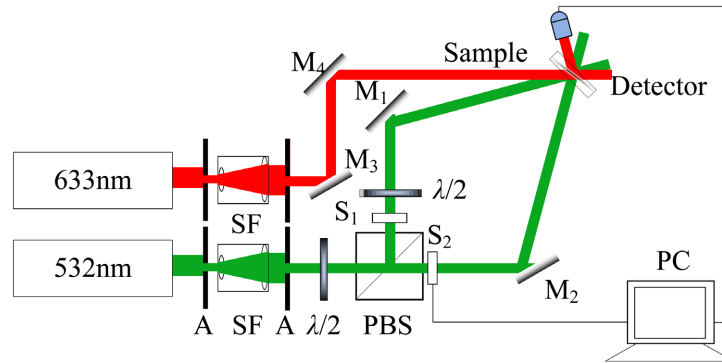


Figure 2. Experimental setup for holographic grating recording
图 2. 全息光栅记录实验装置图

图 2 为光栅短时曝光衍射效率时间演化的实验装置。采用 532 nm 绿光作为记录光源，633 nm 红光作为读出光源。红光读取过程中对材料没有影响。衍射效率的实时变化过程通过光电探测器实时记录。图 3(a)为全息压力传感示意图，图 3(b)为全息压力传感示意图。当材料记录完反射式光栅后，正压力产生的光谱偏移，通过光纤光谱仪测量读取，以宽频白光源作为光栅的读取光源。

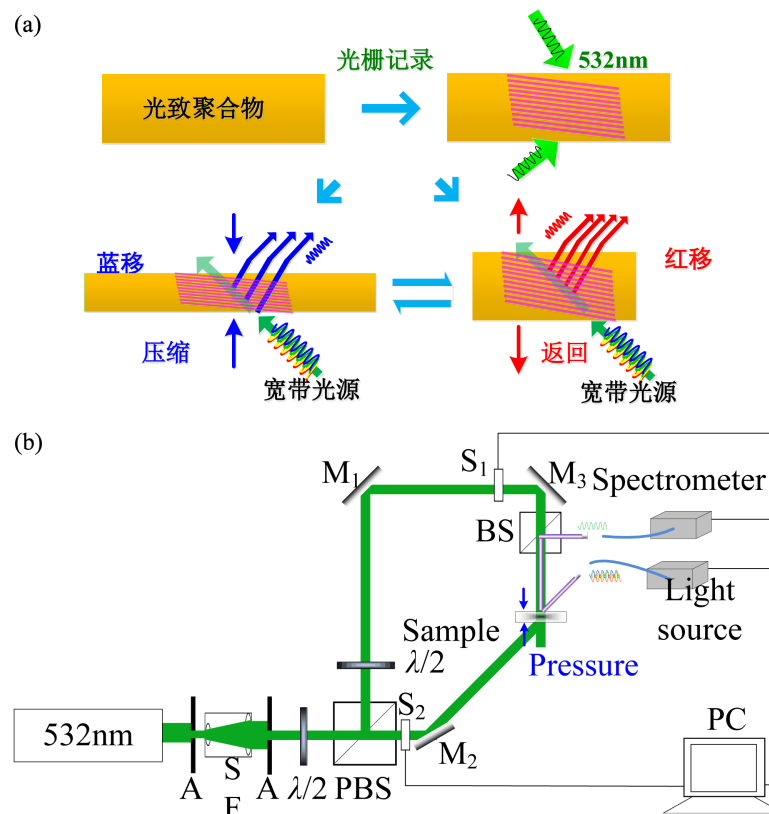


Figure 3. (a) Pressure sensing principle; and (b) Holographic pressure sensing experimental device. Among them, M represents the reflector, S represents the shutter, and subscripts all represent the number; A is the aperture, SF is the spatial filter, PBS is the polarization splitting prism, and BS is the splitting prism

图 3. (a) 压力传感原理; (b) 全息压力传感实验装置; 其中 M 代表反射镜, S 代表快门, 下标均代表编号; A 为光阑, SF 为空间滤波器, PBS 为偏振分光棱镜, BS 为分光棱镜

3. 结果与讨论

短时间曝光后衍射效率的时间演化有助于分析材料内部单体小分子与光产物大分子的扩散过程。首先将材料在固定的曝光时间下进行光栅短时间曝光,实现光栅的记录。时间选用为 20 s, 25 s, 50 s, 80 s 与 100 s。到达设定的曝光时间后,将两束记录光关闭。应用一束材料对其不敏感的红光作为读出光(波长为 633 nm),读取该光栅,观察衍射效率的后续变化。实验中我们采用 633 nm 红光作为读出光源。当记录光关闭后,光栅的后续形成主要有两种因素。一种是未发生链式聚合反应的自由基的剩余聚合过程,另一种主要过程是小分子的持续扩散。图 4 展示了一定短曝光后衍射效率的时间演变。图 4(a)~(c)对应于 MMA 分子的不同重量百分比,即 5.0wt%、7.5wt% 和 12.0wt%。在图 3(a)中, MMA 分子掺杂浓度较低。共聚物材料的高流动性加速了光产物大分子的扩散,因此相应的全息体光栅的稳定性较差。光栅形成后,大分子的扩散使光栅强度迅速衰减,衍射效率下降。

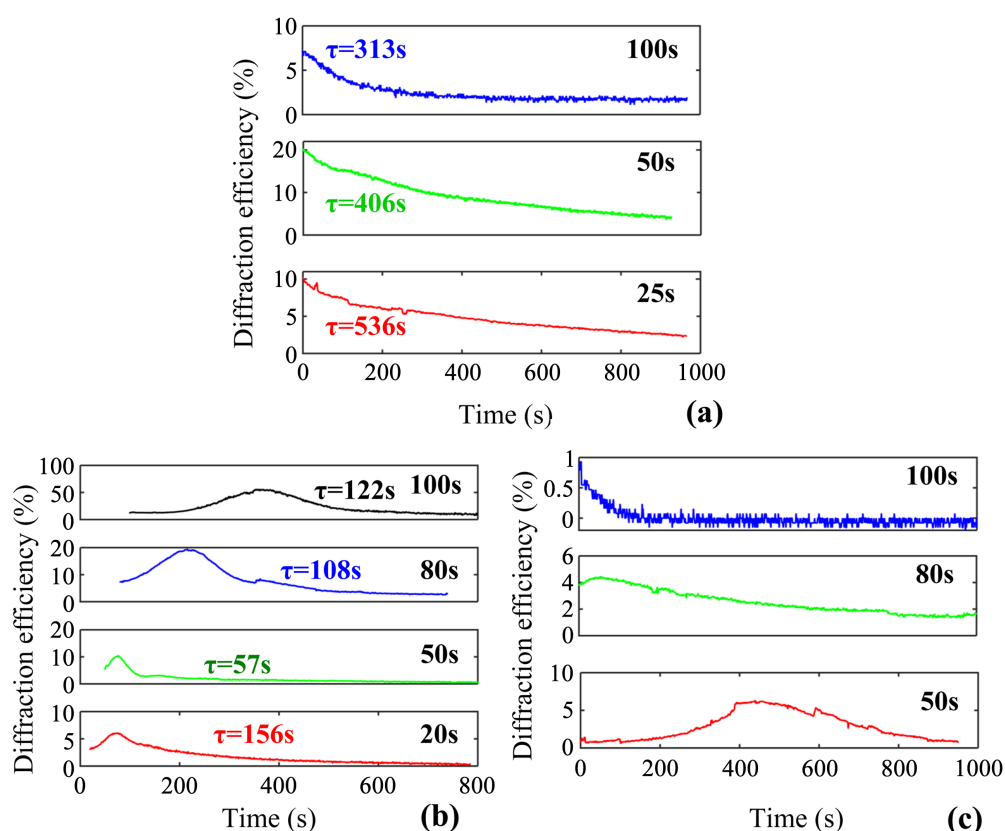


Figure 4. Time evolution process of diffraction efficiency after short-term exposure: (a) (b) and (c) correspond to MMA component doping ratios of 5.0wt%, 7.5wt%, and 12.0wt%, respectively; the corresponding attenuation time constant in the figure is obtained by typical exponential function fitting

图 4. 短时间曝光后衍射效率的时间演化过程: (a)、(b)、(c)分别对应于质量百分比为 5.0wt%、7.5wt% 与 12.0wt% 的 MMA 成分掺杂比例; 图中所对应的衰减时间常数采用典型的指数函数拟合获得

在图 3(b)中,衍射效率在曝光后出现了先增加后减少的现象。衍射效率短暂的上升,归因于菲醌单体小分子的快速扩散和自由基在曝光停止后的短暂暗反应过程。当衍射效率到达峰值后,小分子的扩散与自由基的剩余聚合完成。在后续衍射效率下降的过程中,光产物大分子的扩散使光栅衰减。为了能够获得较为稳定的光栅强度。当衍射效率达到峰值后,均匀非相干曝光消耗剩余光敏成分,同时有助于增加材料的交联聚合度,从而达到固定光栅,提高光栅的稳定性目的。

在图 3(c)中, 衍射效率和光栅强度出现了连续快速的衰减。这对于研发压力传感器是显著的缺陷。优化的实验结果显示, 通常 MMA 分子的质量百分比 7.5wt% 可以被认为是最佳的 MMA 浓度。掺杂比例持续的增加, 并不利于分子的扩散, 从而抑制了光栅强度的稳定。此外, 均匀非相干曝光是消耗残余成分和固定光栅的有效方法。在全息传感过程中, 来自超连续光源的均匀非相干光作为读取光, 可以起到固定光栅的作用。当然, 也可以采用外部其他非相干全谱段光源进行均匀消耗, 实现光栅的稳定性增强。

通过对上述曲线的拟合, 我们能够获得内部分子的扩散系数, 进而更为清晰的分析扩散过程。典型的分子扩散系数可以描述如下[12] [13]:

$$D = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2\tau} \quad (1)$$

其中 Λ 是光栅条纹间距, τ 是曲线的衰减时间常数, 实验中所获得的分子扩散系数的典型数量级是 $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。该值比典型的 PQ/PMMA 光致聚合物中大分子的扩散系数高至少两个数量级[14]。这意味着分子在高流动性样品中的快速扩散使得光栅出现快速衰减。为了能够清晰展示不同掺杂浓度材料的全息性能, 表 2 列出了所有的三种样品性能参数。

Table 2. Optimized holographic performance parameters

表 2. 优化的全性能参数

参数	样品 1	样品 2	样品 3
MMA 质量百分比(wt%)	5.0	7.5	12.0
衍射效率最大值(%)	20.1	56.0	6.3
平均衰减时间(s)	418.3	110.8	-
扩散系数 (cm^2/s)	5.4×10^{-17}	2.0×10^{-16}	-

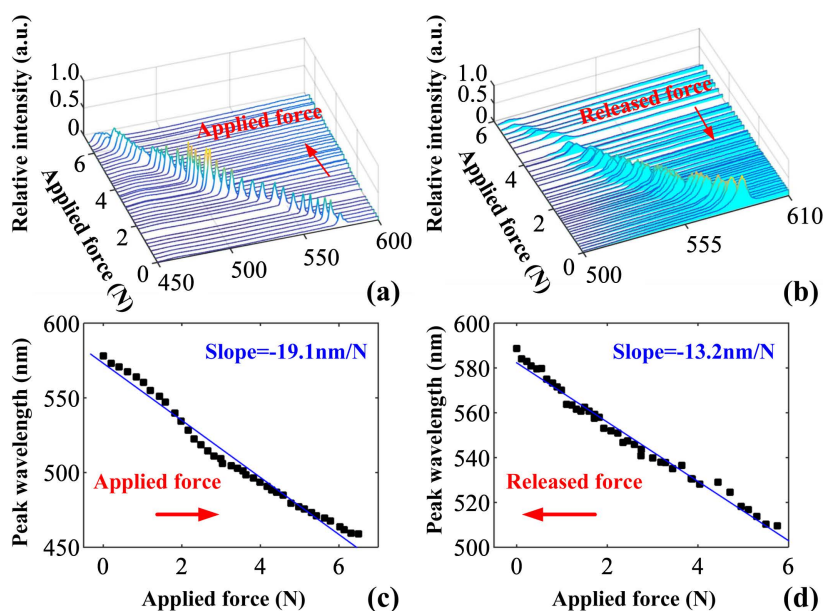


Figure 5. Experimental results of holographic sensor pressure sensing: (a) The sensing response curve during the pressure application process; and (b) The sensing response curve during the pressure withdrawal process; (c) and (d) Respectively represent the changes in the extracted peak wavelength with the pressure application and withdrawal process; a solid line is a linear fitting curve

图 5. 全息传感器压力传感实验结果: (a) 压力施加过程传感响应曲线; (b) 压力撤回过程传感响应曲线; (c)与(d)分别为提取的峰值波长随着压力的施加与撤除过程的变化; 实线是线性拟合曲线

在全息压力传感实验中, 我们采用研制的新型菲醌掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸月桂共聚基底弹性光敏聚合物作为压力传感感受介质。对该材料的全息性能进行了优化测试。在连续曝光下, MMA 为 7.5wt% 的样品的衍射效率最高可达 55%。全息体光栅的稳定性在短曝光后的所有样品中都很弱。聚合物基体的高流动性加速了光产物大分子的扩散, 并使光栅迅速衰减。因此, 连续曝光是在聚(MMA-co-LMA) 光敏聚合物中形成全息光栅的替代方法。MMA 分子的掺杂可以调节聚合物基体的刚性。全息性能测量中的最佳 MMA 浓度与本系列论文第一部分全息压力传感中的 MMA 浓度一致。进一步证实了 MMA 组分最佳重量百分比适合全息应用。此外, 压力下的变形位移也表明了 MMA 对聚合物基体刚性的调节能力。

图 5 描绘了基于交联型共聚基底光敏聚合物的全息传感器的压力响应可逆性实验结果。图 5(a)和图 5(b)表示压缩和恢复过程中的三维衍射光谱响应。图 5(c)和图 4(d)分别表示在压缩和恢复过程中提取的峰值波长随压力变化的关系曲线。在重复的压缩和恢复过程中, 衍射波长及其强度几乎恢复到其初始值。衍射强度随压力的部分波动归因于一定压力下布拉格条件的匹配。尽管压缩与恢复的斜率有差别, 但是经过适当的优化处理, 仍然能够获得很好的一致性。可逆线性蓝移和红移为开发基于光聚合物的全息压力传感器提供了重要的基础。

4. 结论

研制了一种新型 PQ 掺杂聚(MMA-co-LMA)弹性光敏聚合物, 并对其全息性能进行了实验测量。在连续曝光条件下, MMA 浓度为 7.5wt% 的样品衍射效率最高可达 55%。全息体光栅在短时间曝光后的稳定性都较弱。聚合物基体的高流动性加速了光产物大分子的扩散, 使光栅迅速衰减。因此, 连续曝光是在聚(MMA-co-LMA)光敏聚合物中形成全息光栅的一种替代方法。MMA 分子的掺杂可以调节聚合物基体的刚性。全息性能测量中的最佳 MMA 浓度与本系列论文第一部分中全息压力传感中的 MMA 浓度一致。进一步证实了 MMA 构件的最佳质量百分比适合于全息应用。此外, 压力下的变形位移也表明了 MMA 对聚合物基体刚度的调节能力。

基金项目

中央高校高水平培育项目, 3122022PY14。

参考文献

- [1] Liu, H., Sun, G.J., Li, M.L., Li, L., Zhang, J.T., Tai, H.D. and Yu, D. (2023) Temperature Effects on Axial Dispersion in a Photopolymer-Based Holographic Lens. *Applied Optics*, **62**, 1475-1482. <https://doi.org/10.1364/AO.482792>
- [2] Yetisen, A.K., Naydenova, I., Vasconcellos, F.C., Blyth, J. and Lowe, C.R. (2014) Holographic Sensors: Three-Dimensional Analyte-Sensitive Nanostructures and Their Applications. *Chemical Reviews*, **114**, 10654-10696. <https://doi.org/10.1021/cr500116a>
- [3] Dan, Y., He, Y., Liu, H., Wang, B., Li, L., Wang, R. and Luo, S.H. (2020) Characterizing the Bending Deformation of Polymer Utilizing the Diffraction Spectrum of a Holographic Grating on a Flexible Substrate. *Optics Letters*, **45**, 579-582. <https://doi.org/10.1364/OL.374653>
- [4] Cody, D. (2015) Low-Toxicity Diacetone Acrylamide-Based Photopolymer for Applications in Holography. Dublin Institute of Technology.
- [5] Jang, C., Lee, C., Jeong, J., Li, G., Lee, S., Yeom, J., Hong, K. and Lee, B. (2016) Recent Progress in See-Through Three-Dimensional Displays Using Holographic Optical Elements. *Applied Optics*, **55**, A71-A85. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000A71>
- [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] Veniaminov, A.V. and Mahilny, U.V. (2013) Holographic Polymer Materials with Diffusion Development: Principles,

- Arrangement, Investigation, and Applications. *Optics and Spectroscopy*, **115**, 906-930. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13120199>
- [8] Steckman, G.J., Solomatine, I., Zhou, G. and Psaltis, D. (1998) Characterization of Phenanthrenequinone-Doped Poly (Methyl Methacrylate) for Holographic Memory. *Optics Letters*, **23**, 1310-1312. <https://doi.org/10.1364/OL.23.001310>
- [9] Lin, S.H., Hsu, K.Y., Chen, W.Z. and Whang, W.T. (2000) Phenanthrenequinone-Doped Poly (Methyl Methacrylate) Photopolymer Bulk for Volume Holographic Data Storage. *Optics Letters*, **25**, 451-453. <https://doi.org/10.1364/OL.25.000451>
- [10] Mihaylova, E., Cody, D., Naydenova, I., Martin, S. and Toal, V. (2014) Diacetone Acrylamide Based Pressure Sensitive Photopolymer. US Patent GB1411640.4.
- [11] Martin, S., Feely, C. and Toal, V. (1997) Holographic Recording Characteristics of an Acrylamide-Based Photopolymer. *Applied Optics*, **36**, 5757-5768. <https://doi.org/10.1364/AO.36.005757>
- [12] Wang, M., Bu, F., Zhou, C., Zhou, Q., Wei, T., Liu, J. and Zhai, W. (2020) Bonding Performance and Mechanism of a Heat-Resistant Composite Precursor Adhesive (RT-1000°C) for TC4 Titanium Alloy. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, **5**, 1-25. <https://doi.org/10.1142/S2424913020500162>
- [13] Yu, D., Liu, H., Jiang, Y. and Sun, X. (2011) Mutual Diffusion Dynamics with Nonlocal Response in SiO₂ Nanoparticles Dispersed PQ-PMMA Bulk Photopolymer. *Optics Express*, **19**, 13787-13792. <https://doi.org/10.1364/OE.19.013787>
- [14] Veniaminov, A.V. and Sedunov, Y.N. (1996) Diffusion of Phenanthrenequinone in Poly(Methyl Methacrylate): Holographic Measurements. *Polymer Science, Series A*, **38**, 56-63.