

聚二甲基硅氧烷的折射率和线膨胀气压响应特性

李浩^{1,2}, 李俊^{1,2}, 赵雨佳¹, 蒋佩蓁¹, 徐明靖², 刘佳欣¹, 周爱^{2*}¹武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430074;²武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要 聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种高分子有机硅化物,广泛应用于微流控芯片制备、生物、光学以及复合材料基体等不同的领域。通过结合 PDMS 与光纤结构构建了光纤干涉仪,利用光学传感技术研究了 PDMS 折射率和线膨胀的气压响应特性。实验结果表明,PDMS 的折射率随气压的变化率为 -2.1×10^{-2} RIU/MPa(RIU 为折射率单位),线膨胀随气压的变化率为 $17.3 \mu\text{m}/\text{MPa}$ 。采用光学测量的形式对 PDMS 的折射率和线膨胀气压响应进行研究,精确度和可靠性更高。

关键词 光学设计; 光纤传感; 折射率; 线膨胀; 聚二甲基硅氧烷

中图分类号 TN25

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2222001

Refractive Index and Linear Expansion Pressure Response Characteristics of PDMS

Li Hao^{1,2}, Li Jun^{1,2}, Zhao Yujia¹, Jiang Peizhen¹, Xu Mingjing², Liu Jiaxin¹, Zhou Ai^{2*}¹National Engineering Laboratory of Optical Fiber Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;²School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Polydimethylsiloxane (PDMS) is a polymer organic silicon compound, which is widely used in microfluidic chip preparation, biology, optics, and composite material matrix. The optical fiber interferometer is constructed through the combination of PDMS and optical fiber structure, the refractive index and linear expansion pressure response characteristics of PDMS are tested by optical fiber sensing technology. Experimental results show that the rate of change for refractive index of PDMS with the pressure is -2.1×10^{-2} RIU/MPa (RIU is the unit of refractive index), the rate of change for linear expansion of PDMS with the pressure is $17.3 \mu\text{m}/\text{MPa}$. The refractive index and linear expansion pressure response of PDMS are studied in the form of optical measurement, which has higher accuracy and reliability.

Key words optical design; optical sensing; refractive index; linear expansion; PDMS

OCIS codes 220.4610; 220.3740; 280.4788

1 引言

聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为一种高分子有机物,具备良好的光学和力学性能、极好的生物亲和性、稳定的物理性能和化学性能^[1],因此被广泛应用于微流控芯片制备、生物、光学及复合材料基体等不同的领域^[2-6]。由于具有多层的孔状结构特点,

PDMS 具备独特的物理属性,当外界温度、应变、压强^[7]等参量变化时,PDMS 自身的折射率、体积、透过率等物理参数会产生较大影响。因此,明确 PDMS 自身各物理参数对外界各参量的响应规律,可以为 PDMS 的实际应用提供相关理论和数据支持。众多学者对 PDMS 各种物理参数在不同环境下的变化规律进行了研究。

收稿日期: 2021-04-09; 修回日期: 2021-05-11; 录用日期: 2021-06-03

通信作者: *zhouaipost@hotmail.com

Shi 等^[8]对外加机械应力状态下 PDMS 的薄膜变形、折射率以及透过率的变化机理进行了系统的探索,通过机械应力作用下的薄膜微结构变化解释了薄膜折射率和透过率的变化机理^[9-10]。Singh 等^[11]制备了一种 PDMS 基薄膜,并通过实验测定了其厚度、孔隙率、孔径分布和表面孔率等参数。Pinnau 等^[12]利用 PDMS 制备了一种热塑性微流体密封装置,PDMS 稳定的物理性能可以使微流体密封装置具备耐热耐压的功能^[8,13]。Hosokawa 等^[14]利用 PDMS 制备了一种高密度微型阀,PDMS 的密封性和稳定性得到了很好的应用。Bunyan 等^[15]通过实验研究了真空压力对 PDMS 谐振器动力学特性的影响,并证实了与硬质材料不同,PDMS 表现出明显的模量变化,谐振频率随压力的变化而变化^[16-17]。刘海等^[18]利用基于表面等离子体共振 (SPR)效应的金-PDMS 涂覆光子晶体光纤实现了高灵敏度的温度测量。王超等^[19]提出了一种基于光纤法布里-珀罗 (F-P)传感技术的湍流流速测量系统,利用两支 F-P 传感器检测流场的压力和温度变化,以实现流速的计算。除此之外,基于特殊孔状结构及其物理弹性性能,PDMS 的折射率和体积随气压变化明显,可以作为光学薄膜应用到光纤气压传感器上。因此获得 PDMS 的折射率和膨胀系数的气压相应特性对于实际应用具有重要的意义。

PDMS 作为一种光学薄膜材料应用到光纤气压传感器上时的折射率和线膨胀气压响应特性一直没有得到系统完善的研究。本文针对 PDMS 的折射率和线膨胀气压特性,利用光学实验结合光纤传感的方法进行了探究。其中光学实验的方法通过对光谱漂移进行监测,不仅可以反推出 PDMS 折射率和线膨胀变化率,而且可以很大程度上提高实验结果的精确度和可靠性。

2 结构制备和理论研究

2.1 理论研究

利用光纤法布里-珀罗干涉仪 (FPI) 来研究 PDMS 的线膨胀气压特性,干涉仪结构如图 1(a) 所示。该干涉仪由单模光纤 (SMF)、空芯光纤 (HCF) 和 PDMS 薄膜组成。一束光从单模光纤注入,部分光在单模光纤与空芯光纤的界面发生反射,剩下的光进入空芯光纤并继续向前传播,在 PDMS 的端面发生反射。两束反射光在单模光纤内相遇并发生干涉,形成一个光纤 FPI。

干涉光谱的光强可以表示为

$$I_{\text{FPI}} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\varphi_{\text{FPI}}), \quad (1)$$

式中: I_1 和 I_2 分别为两束反射光的光强; φ_{FPI} 为两束反射光的相位延迟。当 φ_{FPI} 取 π 的奇数倍时, I_{FPI} 取最小值,反映在光谱为反射谱的波谷。

$$\varphi_{\text{FPI}} = \frac{4\pi n l}{\lambda_{\text{FPI}}} = (2k + 1)\pi, \quad (2)$$

式中: n 是 FPI 腔中气体的折射率; l 是 FPI 空气腔的腔长,即单模光纤端面与 PDMS 膜前反射端面之间的距离; λ_{FPI} 是光在真空中的波长; k 为正整数。

由(2)式可得

$$\lambda_{\text{FPI}} = \frac{4nl}{2k + 1}. \quad (3)$$

由于 n 和 l 随气压 P 变化而变化且存在函数关系,因此根据(3)式可以得到气压灵敏度,表达式为

$$S_P = \frac{d\lambda_{\text{FPI}}}{dP} = \lambda_{\text{FPI}} \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dP} + \frac{1}{l} \frac{dl}{dP} \right). \quad (4)$$

当气压 P 改变时,PDMS 的线膨胀效应导致 F-P 腔的腔长发生改变,从而引起光程差的变化,进而引起光谱漂移。

在此 FPI 结构中,PDMS 位于空芯光纤端面。由于表面张力的作用,PDMS 膜在空芯光纤内与空气的界面为一个凹面,在空芯光纤外与空气的界面为一个凸面,因此只有 PDMS 的内表面反射的光能回到单模光纤内并形成干涉,因此 PDMS 本身的折射率随气压 P 变化的影响可以忽略。

利用马赫-曾德尔干涉仪 (MZI) 研究 PDMS 的折射率气压特性,干涉仪结构如图 1(b) 所示。该干涉仪由单模光纤、多模光纤 (MMF)、细径单模光纤 (SD SMF) 和 PDMS 组成。一束光从单模光纤注入,经过多模光纤后,一路光被耦合入细径单模光纤内传播,另一路光进入 PDMS 中传播。两束光经多模光纤耦合进入单模光纤并发生干涉,从而形成一个光纤 MZI。

同样,根据双光束干涉原理,两路输出光发生干涉后的光强可以表示为

$$I_{\text{MZI}} = I_{\text{Silica}} + I_{\text{PDMS}} + 2\sqrt{I_{\text{Silica}} I_{\text{PDMS}}} \cos(\varphi_{\text{MZI}}), \quad (5)$$

式中: I_{Silica} 和 I_{PDMS} 分别为两束输出光的光强; φ_{MZI} 为两路输出光的相位差。当 φ_{MZI} 取 π 的奇数倍时, I_{MZI} 取最小值,反映在干涉光谱为波谷,可以表示为

$$\varphi_{\text{MZI}} = \frac{2\pi \Delta n_{\text{eff}} l'}{\lambda_{\text{MZI}}} = (2k' + 1)\pi, \quad (6)$$

式中: Δn_{eff} 为在细径石英光纤棒和 PDMS 中传输的光模式的有效折射率差; l' 为细径光纤棒的长度; k'

也为正整数。

由(6)式可得

$$\lambda_{MZI} = \frac{2\Delta n_{eff} l'}{2k' + 1} \quad (7)$$

由于 Δn_{eff} 和 l' 随气压 P 变化而变化且存在函数关系,因此根据(7)式可以得到气压灵敏度,表达式为

$$S'_P = \frac{d\lambda_{MZI}}{dP} = \lambda_{MZI} \left(\frac{1}{\Delta n_{eff}} \frac{d\Delta n_{eff}}{dP} + \frac{1}{l'} \frac{dl'}{dP} \right) \quad (8)$$

由于在此结构中,细径单模光纤外面填充了 PDMS,同时两端熔接了多模光纤,可以忽略 l' 变化引起的光谱漂移。因此当气压 P 改变时,PDMS 的折射率改变引起折射率差的改变,进而引起光谱的漂移。

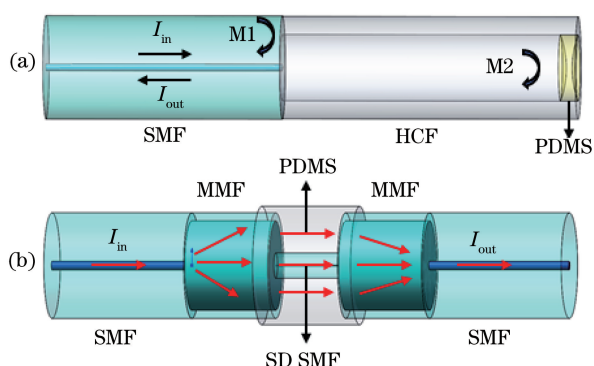


图 1 样品结构示意图。(a) FPI;(b) MZI

Fig. 1 Structure diagram of samples. (a) FPI; (b) MZI

2.2 样品制备

FPI 包括单模光纤、空芯光纤和 PDMS,其中空芯光纤空气腔即 F-P 腔,长度为 $500 \mu\text{m}$,空芯光纤内径为 $80 \mu\text{m}$,PDMS 的膜厚约为 $10 \mu\text{m}$ 。

样品的制备流程如下:1)利用熔接机将一段单模光纤和一小段空芯光纤熔接在一起;2)在距离单模光纤和空芯光纤熔接点 $500 \mu\text{m}$ 左右,用切割刀将空芯光纤切断;3)在载玻片上滴加 PDMS 液体,并利用提拉镀膜法将 PDMS 蘸取到空芯光纤端面;4)将蘸取了 PDMS 的样品在温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上固化 10 min 。在完成上述操作之后,就制备出了如图 2(a)所示的用于测试 PDMS 的线膨胀气压响应特性的光纤 FPI 样品,其中单模光纤端面和 PDMS 薄膜之间形成了 F-P 腔。

MZI 包括单模光纤、多模光纤、细径单模光纤和 PDMS,其中多模光纤的长度为 1 mm ,拉锥的单模光纤长度为 $780 \mu\text{m}$ 。

样品的制备流程如下。1)将一段多模光纤熔接到单模光纤上,并在距离单模-多模光纤熔接点约

1 mm 处切断多模光纤,作为 MZI 的输入端;按照相同步骤再制备另一个单模-多模光纤结构,作为 MZI 的输出端备用。2)利用光纤拉锥机 (AFBT-8000MX-H, Kaipule Co., Ltd.) 将一段单模光纤逐渐拉细,使锥腰直径从 $125 \mu\text{m}$ 减小到 $60 \mu\text{m}$ 左右。3)将拉完锥的单模光纤在锥腰处切断,并利用熔接机将单模光纤锥熔接到步骤 1)中切好的多模光纤上。4)用切割刀将熔接在多模光纤上的单模光纤锥在距离多模光纤锥熔接点几百 μm 处切断。5)将切好的单模光纤锥熔接到在步骤 1)中制备好的 MZI 输出端的多模光纤上,形成 MZI。6)将样品放进内径为 $400 \mu\text{m}$ 的毛细管中,并将 PDMS 液滴添加到毛细管的一端,由于毛细作用,液体很快充满毛细管内部。7)将填充有 PDMS 的 MZI 结构在温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上固化 1 h 。在完成上述操作之后,就制备出了如图 2(b)所示的用于测试 PDMS 的折射率随气压变化响应特征的光纤 MZI 样品,其中单模光纤锥和单模光纤锥外面的 PDMS 构成了 MZI 的两个干涉臂。

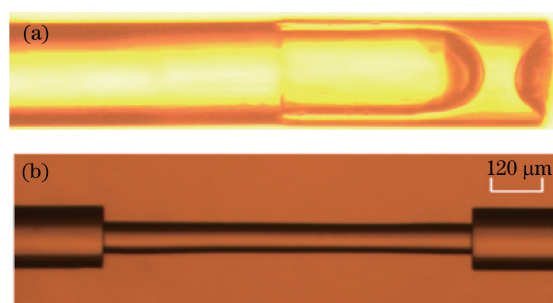


图 2 样品显微镜图片。(a) FPI;(b) MZI

Fig. 2 Microscope pictures of samples. (a) FPI; (b) MZI

3 实验结果和讨论

3.1 PDMS 的线膨胀气压特性实验结果与讨论

利用制得的 FPI 对 PDMS 的线膨胀气压特性进行实验测试,测试装置如图 3 所示。首先将制得

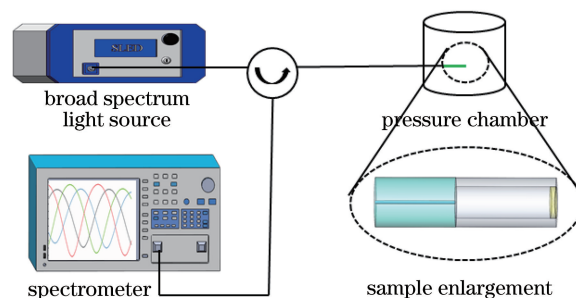


图 3 FPI 测试装置图

Fig. 3 Diagram of FPI test device

的 FPI 连接在环形器上,然后在环形器一端接入光源(带宽为 3 dB,波长为 200 nm),环形器另一端连接光谱仪(AQ6370C),最后将样品放入气压室,改变气压室的气压并进行测试。选择的气压范围为 0.44~0.56 MPa,通过光谱仪监测 FPI 干涉光谱随气压的变化情况。

实验结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,随着气压增大,干涉谱蓝移即光谱往短波方向飘移。由(3)式可知,干涉蓝移是气压增大、FPI 的腔长缩

短或腔内气体折射率变化导致的。但是由于空芯光纤端面有 PDMS,外界气体与 FPI 的谐振腔无法连通,因此可以忽略 FPI 腔内气体折射率的变化。当气压改变时,PDMS 薄膜发生变形,进而导致 FPI 腔长缩短,同时 PDMS 不参与光路传播,因此光谱漂移可以认为是腔长缩短导致的。由图 4(b)可知,FPI 的气压灵敏度为 52 nm/MPa,线性拟合度为 0.998,将其代入(4)式即可得出 PDMS 的线膨胀随气压的变化率为 17.3 $\mu\text{m}/\text{MPa}$ 。

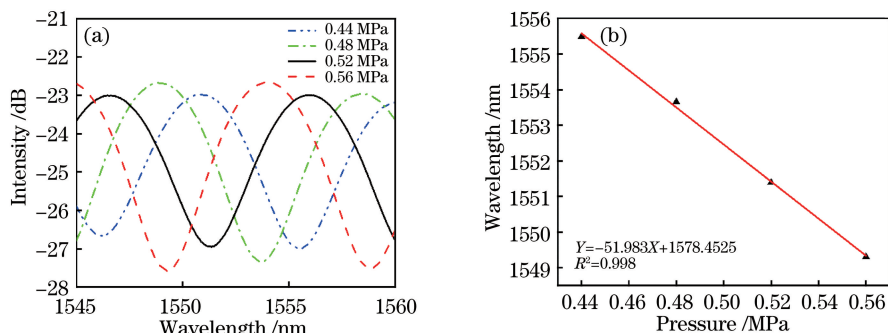


图 4 样品干涉图谱。(a)不同气压下的干涉谱;(b)灵敏度拟合曲线

Fig. 4 Interference spectra of sample. (a) Interference spectra under different pressures; (b) fitting curve of sensitivity

3.2 PDMS 的折射率气压特性实验结果与讨论

利用制得的 MZI 对 PDMS 的折射率气压特性进行实验测试,测试装置如图 5 所示。首先将 MZI 的输入单模光纤接入宽谱光源(带宽为 3 dB,波长为 200 nm),输出单模光纤连接光谱仪(AQ6370C)。然后,将 MZI 放置在气压室内,改变气压室的气压进行测试。选择的气压范围为 0.1~0.4 MPa,利用光谱仪监测 MZI 干涉光谱随气压的变化情况。

实验结果如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,随着气压增大,干涉光谱发生红移。由(8)式可知,干涉红移是 Δn_{eff} 增大或细径单模光纤的长度 l' 增加导致的。由于细径单模光纤两端焊接多模光纤,光纤自身弹性模量大,气压改变不足以使结构发生足

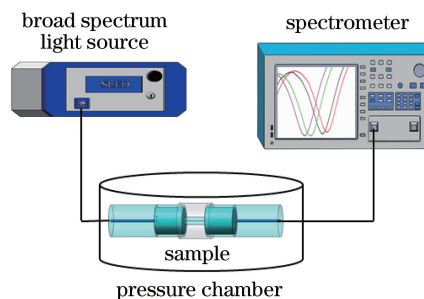


图 5 MZI 测试装置图

Fig. 5 Diagram of MZI test device

够的变形,可以忽略 l' 的长度变化,因此干涉红移是 Δn_{eff} 增大导致的。又因为 PDMS 在标准大气压下的折射率小于石英的折射率,所以随着气压增大,PDMS 的折射率减小。由图 6(b)可以看出,MZI 的

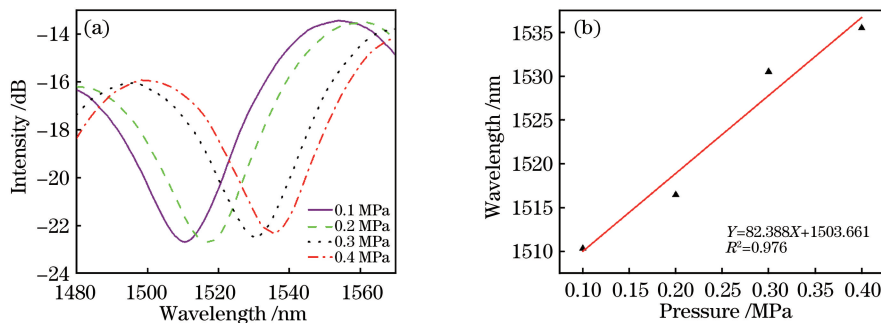


图 6 样品干涉图谱。(a)不同气压下的干涉谱;(b)灵敏度拟合曲线

Fig. 6 Interference spectra of samples. (a) Interference spectra under different pressures; (b) fitting curve of sensitivity

灵敏度为 82 nm/MPa , 线性拟合度为 0.976 , 将其代入(8)式即可得出 PDMS 的折射率随气压的变化率为 $-2.1 \times 10^{-2} \text{ RIU/MPa}$ (RIU 为折射率单位)。

4 结 论

利用光学传感和材料薄膜结合的形式对 PDMS 折射率和线膨胀气压特性进行了研究, 采用 FPI、MZI 两种干涉仪, 测得了 PDMS 的折射率和线膨胀随气压的变化率分别为 $-2.1 \times 10^{-2} \text{ RIU/MPa}$ 和 $17.3 \mu\text{m/MPa}$ 。实验结果可以作为 PDMS 用于光学薄膜时的折射率和线膨胀气压响应特性的参考依据。且实验采用的是光学测量方法, 提高了测量结果的精确度和可靠度。

参 考 文 献

- [1] Li D Z, Guo X N, Yan Z C, et al. Finite element analysis of PDMS substrate based on Abaqus [J]. *Electronic Components and Materials*, 2015, 34(11): 57-60.
李东泽, 郭笑楠, 颜卓程, 等. 基于 Abaqus 的 PDMS 基底有限元分析 [J]. *电子元件与材料*, 2015, 34(11): 57-60.
- [2] Toepke M W, Beebe D J. PDMS absorption of small molecules and consequences in microfluidic applications [J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6(12): 1484-1486.
- [3] Jo B H, van Lerberghe L M, Motsegood K M, et al. Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2000, 9(1): 76-81.
- [4] Bhattacharya S, Datta A, Berg J M, et al. Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2005, 14(3): 590-597.
- [5] Shin Y S, Cho K, Lim S H, et al. PDMS-based micro PCR chip with parylene coating [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2003, 13(5): 768-774.
- [6] Hoipkemeier-Wilson L, Schumacher J F, Carman M L, et al. Antifouling potential of lubricious, micro-engineered, PDMS elastomers against zoospores of the green fouling alga *Ulva* (Enteromorpha) [J]. *Biofouling*, 2004, 20(1): 53-63.
- [7] Xu S, Zhang Y H, Jia L, et al. Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin [J]. *Science*, 2014, 344(6179): 70-74.
- [8] Shi Q, Su Y L, Zhu S P, et al. A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 303(1/2): 204-212.
- [9] Xu J T. Magneto-induced stress of PDMS-based magnetic film and its effect on optical properties of the film [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020: 45-59.
徐锦涛. PDMS 基磁性薄膜的磁致应力及其对薄膜光学性能的影响 [D]. 成都: 电子科技大学, 2020: 45-59.
- [10] Prabhakar R S, Freeman B D, Roman I. Gas and vapor sorption and permeation in poly (2, 2, 4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1, 3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7688-7697.
- [11] Singh A, Freeman B D, Pinnau I. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS] [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, 36(2): 289-301.
- [12] Pinnau I, Casillas C G, Morisato A, et al. Hydrocarbon/hydrogen mixed gas permeation in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), poly (1-phenyl-1-propyne) (PPP), and PTMSP/PPP blends [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, 34(15): 2613-2621.
- [13] Prabhakar R S, Raharjo R, Toy L G, et al. Self-consistent model of concentration and temperature dependence of permeability in rubbery polymers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(5): 1547-1556.
- [14] Hosokawa K, Maeda R. Low-cost technology for high-density microvalve arrays using polydimethylsiloxane (PDMS) [C]//Technical Digest. MEMS 2001. 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, January 25-25, 2001, Interlaken, Switzerland. New York: IEEE Press, 2001: 531-534.
- [15] Bunyan J, Tawfick S. Mechanical behavior of PDMS at low pressure [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(7): 075306.
- [16] Whitesides G M, Ostuni E, Takayama S, et al. Soft lithography in biology and biochemistry [J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2001, 3: 335-373.
- [17] Sivakumar R, Trinh K T L, Lee N Y. Heat and pressure-resistant room temperature irreversible sealing of hybrid PDMS-thermoplastic microfluidic devices via carbon-nitrogen covalent bonding and its

- application in a continuous-flow polymerase chain reaction[J]. RSC Advances, 2020, 10(28): 16502-16509.
- [18] Liu H, Bai B B, Zhang Y Z, et al. High-sensitivity temperature measurement based on SPR in gold-PDMS-coated photonic crystal fiber [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0404003.
 刘海, 白冰冰, 张砚曾, 等. 基于 SPR 效应的金-PDMS 涂覆光子晶体光纤高灵敏度温度测量[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0404003.
- [19] Wang C, Zhang X Z, Jiang J F, et al. High-speed airflow measurement system based on optical fiber Fabry-Perot sensing [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1206005.
 王超, 张学智, 江俊峰, 等. 基于光纤法布里-珀罗传感的高速气流测量系统 [J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1206005.