

引用格式: KANG Biao, LÜ Huaqing, LIU Yourong, et al. Holographic Properties of Acrylate Photopolymer Materials with Double Monomers[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(5):0509001

康彪, 吕画青, 刘悠嵘, 等. 采用双单体的丙烯酸酯类光致聚合物材料的全息特性研究[J]. 光子学报, 2022, 51(5):0509001

采用双单体的丙烯酸酯类光致聚合物材料的全息特性研究

康彪^{1,2}, 吕画青^{1,2}, 刘悠嵘^{1,2}, 李绍鑫^{1,2}, 郑继红^{1,2}

(1 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

(2 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

摘要:研究了基于TMPTA双单体体系光致聚合物中各个组分的作用,对比了多种双单体体系的光致聚合物材料。结合单体的扩散运动,研究了不同成膜树脂、活性单体和光引发剂对光致聚合物的作用及影响,优化了材料的配比。同时在聚合物薄膜样品中成功记录信息,证明其具有良好的全息记录与高的分辨率性能。测试了不同曝光强度、不同曝光时间、不同温度下材料的衍射效率等全息参量,表明双单体体系在光强 $10\sim 15\text{ mW/cm}^2$ 、时间 $40\sim 80\text{ s}$ 、温度 46°C 左右的曝光条件下具有较好的衍射效率。该材料体系在记录角度为 30° 、厚度 $70\text{ }\mu\text{m}$ 时,衍射效率高达 91.5% 、透过率大于 95.6% 、折射率调制度至 2.98×10^{-3} ,耐高温性能好。该材料制作简便、周期较短、容易保存,作为全息记录介质能够有效记录高分辨率,高衍射效率的全息信息。由于该聚合物的高衍射效率并且稳定性高等特点,该材料更加适用于全息图和大数据的永久存储。

关键词:全息;衍射光学;衍射效率;光致聚合物;全息光存储

中图分类号:O753+.2

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225105.0509001

0 引言

随着大数据技术的广泛应用,数据的战略地位越发显著。由于全息光存储能够实现超高密度、超快传输、超长寿命的数据存储,能够满足海量数据高效存储需求,被视为下一代光存储介质技术^[1]。而目前全息存储实现商业化和实用化还需要解决很多技术问题,首当其冲且最为繁重的难题就是全息存储对于记录材料的要求非常苛刻。目前,作为全息记录的材料主要有卤化银薄膜、光致聚合物、重铬酸盐明胶等材料^[2]。光致聚合物因其高衍射效率、高灵敏度、价格低廉、好的光学性能等特点,是目前作为主要全息记录材料之一^[3-7]。光致聚合物在全息记录过程中,材料内部的聚合反应对时间和光强的控制直接影响最终的记录效果。2010年,LIU H等通过一种增强方法,制备了基于菲醌掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PQ-PMMA)光致聚合物材料,获得了较高的厚度同时具有接近 40% 的衍射效率^[8]。2013年,马晨等通过设计以低折射率的环氧树脂为基体、高折射率的丙烯酸酯为记录单体的双化学体系^[9],优化配方后获得了具有高透过率厚达 0.219 mm 的薄膜、且衍射效率达 84.3% 、分辨率不低于 5 000 lp/mm 。但该体系制备条件苛刻,因为丙烯酰胺基光致聚合体系对环境的湿度很敏感,需要较高的真空度下干燥,否则样品很容易吸收水分而变软,致使全息光栅发生形变,衍射效率下降明显。2017年,刘攀等提出了一种基于三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)单体的光致聚合物^[10],制备了厚度 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜,衍射效率接近 90% ,样品中成功记录三维实物信息。然而材料在光照下衍射效率有着明显下降,这可能是单一活性单体在光照后又重新引发光聚合反应,稳定性较差。

基金项目:国家重点研发计划(No.2018YFA0701802),国家自然科学基金(No.61975122)

第一作者:康彪(1997—),男,硕士研究生,主要研究方向为全息光栅。Email:1779803934@qq.com

导师(通讯作者):郑继红(1975—),女,教授,博士,主要研究方向为聚合物液晶和信息光学。Email:ji-hongzheng@sina.com

收稿日期:2021-11-29;录用日期:2022-01-21

<http://www.photon.ac.cn>

本文以高折射率的高官能度单体为成膜树脂和低折射率的丙烯酸酯类单体 TMPTA 为活性单体,加入光引发剂、协引发剂和交联剂,均匀混合后注入用垫片控制的玻璃盒。避免了使用挥发性的溶剂,同时可根据需要随意调整光致聚合物的厚度。用 532 nm 的固体激光器曝光材料,并研究了不同组分和配比下样品的衍射效率、感光灵敏度、折射率调制度、收缩率等全息性能指标。

1 实验

1.1 原理

传统的光致聚合物如 DuPont 体系^[11]、PQPMMA^[12]体系主要是基于自由基聚合,有着较快的响应时间,高的衍射效率和大的动态范围等全息性能。但其用溶剂挥发工艺,厚度难以控制,存在稳定性差,收缩率较大等问题。双单体光致聚合物体系材料中两种单体各自交互形成高度交联的稳定体系,有利于解决传统光致聚合物体系稳定性差的缺点^[13]。其原理如图 1 所示。双单体体系主要是由成膜树脂和活性单体组成,由于两者的反应活性不一样,光照时活性单体快速发生光聚合反应,而此时成膜树脂还处于液体状态,有利于活性单体的扩散。成膜树脂在活性单体基本聚合完成后,依然缓慢聚合。待曝光完成后,对样品材料进行

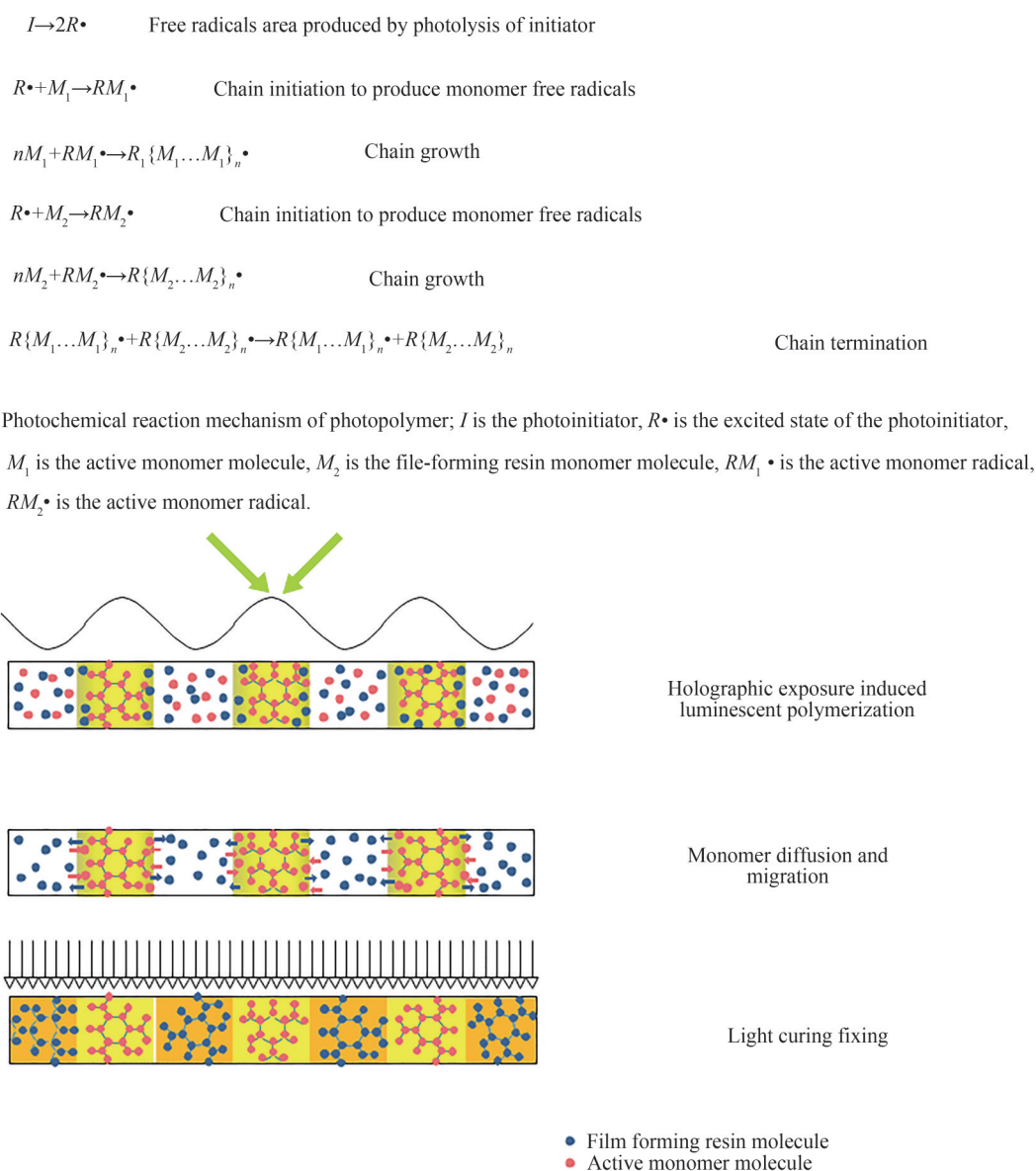


图 1 双单体光致聚合物光栅原理与形成过程
 Fig. 1 Principle and formation process of bimolecular photopolymer grating

后续处理使成膜树脂继续聚合完成形成高度稳定的三维结构,从而加速增加了明区和暗区的折射率差。同时经过光漂白后,样品对一些特定波长的吸收率会有大的降低,提高了光栅的透过率及衍射效率。同时,双单体中的不同单体选取以及两种单体的比例,都能控制最终材料的光学性能和机械性能。研究出合适的双单体配方是非常有必要的。

1.2 样品制备

在双单体聚合物体系中,两单体间的相分离程度对光栅性能影响很大。因而,实验选用了不同粘度和官能团数的单体,使两种单体之间的聚合和扩散速度有足够的差异,从而形成折射率差。所用到的试剂主要有成膜树脂单体包括:1) 二季戊四醇戊-己-丙烯酸(DPHPA);2) 丙烯酸酯化聚氨酯(EB8301);3) 美国潮森迈图(原壳牌)双酚A型液体环氧树脂(EPIKOTE 828);4) 四氟丙基甲基丙烯酸酯(TFPMA)。活性单体包括:1) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA);2) 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(RJ 423);交联剂是1-Vinyl-2-Pyrrolidinone(NVP);协引发剂是N-phenylglycine(NPG)。光引发剂包括:孟加拉红 Rose bengal(RB);二茂钛(IRGACURE 784, TI)。

将保持各个试剂以相同的配比,称量好处于暗室条件下混合,搅拌均匀之后用超声波乳化仪进行混合加热(1~2 h)直至材料均匀,观察到溶液已均匀澄清且无明显的沉淀后,静置24~48 h后,药品即制备完成。然后用玻璃棒将光致聚合物液滴剂滴在制备好的简易液晶盒一侧,在虹吸作用下,药品被均匀吸入、填充在液晶盒中,随后使用AB胶封住两侧,样品制作完成。实验中的简易液晶盒是将两片干燥洁净的玻璃粘合而成,中间用垫片来控制液晶盒的厚度。垫片的厚度即决定了制备的样品厚度。由于光引发剂对光的敏感性,为了避免发生不必要的聚合反应,上述操作均在暗室下完成。所有的样品都是在普通条件下制备(室温,相对湿度40%~60%)。

1.3 实验光路

实验曝光用到的激光为532 nm波长的Nd:YAG倍频固体激光器,型号为Verdi 2W。曝光光路包括小孔滤波系统、孔径光阑、半波片(2个)、偏振分光棱镜PBS、反射镜(3个)、快门(2个)、电子定时器、电控旋转台、曝光支架,见图2。激光经过干涉光路后在曝光支架面上形成干涉条纹,干涉光路的两臂夹角为 30° 。通过调节半波片,使两束的光强比保持为1:1,偏振方向也一致,为p-p偏振。通过调整孔径光阑的通光直径,在材料表面形成直径为1 cm的干涉圆斑。曝光后光致聚合物材料的线对数为973 lp/mm。通过电子定时器控制快门的闭合来控制曝光的时间。

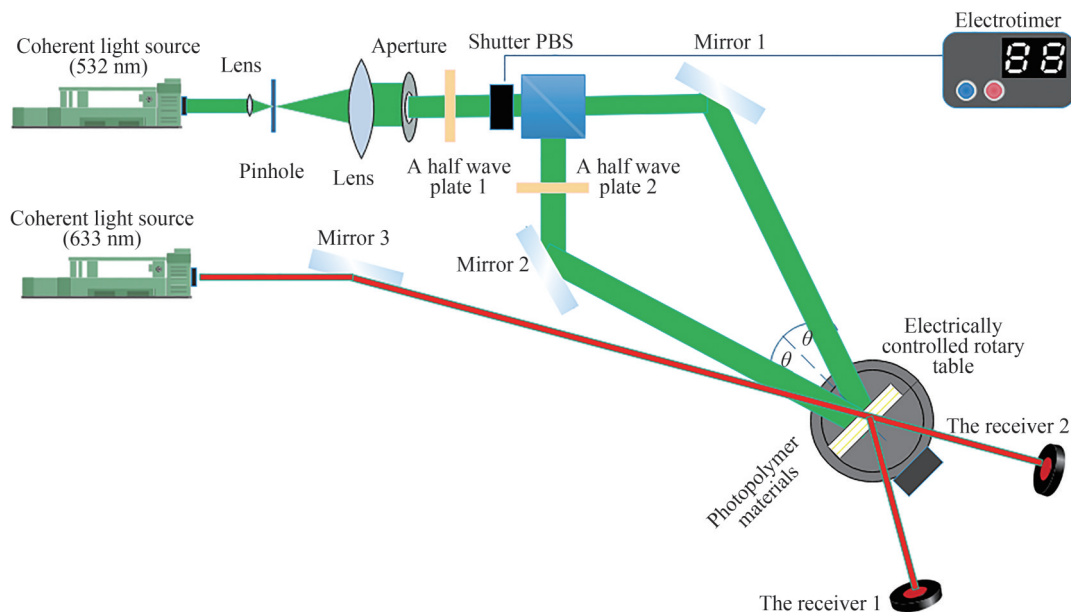


图2 全息记录光路

Fig. 2 Holographic recording optical path

实验中采用对材料不敏感的红光 633 nm 作为探测光。通过两个接收器来检测曝光材料零级衍射光和一级衍射光的光强,从而得到材料实时曝光时的衍射效率及透过率变化情况。衍射效率定义为一级衍射光强与一级衍射光和透过材料的光强和的比值,用 η 表示^[14]。

$$\eta = \frac{I_1}{I_1 + I_0} \quad (1)$$

式中, I_1 为一级衍射光强,即接收器 1 的光强; I_0 为透过材料的光强,即接收器 2 的光强。折射率调制度 Δn 是可用 Kogelnik 耦合波理论通过测量的衍射效率来确定材料的折射率调制度^[15]

$$\Delta n = \frac{\arcsin(\sqrt{\eta_{\max}}) \lambda \cos \theta}{\pi d} \quad (2)$$

式中, η_{\max} 是全息材料的最大衍射效率, λ 为记录光波长, θ 为记录参考光的入射角, d 为材料的厚度。感光灵敏度表示为^[16]

$$S = \frac{\sqrt{\eta_{\max}}}{It} \quad (3)$$

式中, S 是全息材料的感光灵敏度, η_{\max} 为全息材料的最大衍射效率, I 为曝光光强, t 为曝光时间。

2 结果与讨论

2.1 成膜树脂的选取

高官能团单体在光固化后易形成较刚性的网络状骨架,形成的三维骨架结构有利于全息记录过程中活性单体的扩散和迁移,抑制光致聚合物材料的收缩^[17]。由于成膜树脂和活性单体之间折射率不一致,因而两者直接有了折射率差。本文选用四种不同种类的高官能团单体作为成膜树脂,它们都是高官能团预聚物单体,都能在与丙烯酸酯类单体混合时,引发不同程度的共聚反应。定义 A 具有多个羟基官能团,在自由聚合反应下进行高度的聚合,形成网络状结构; B 具有氨基键,高聚物分子链间能形成多种的氢键,可与其他单体共聚形成杂化体系,增加膜的柔韧性; C 是以环氧基为主官能团,可引发阳离子的开环聚合反应,具有较强的热稳定性; D 为含氟成膜树脂,通过增加含氟离子,加快相分离。活性单体统一选用透明度高、低折射率的液态单体 TMPTA ($n=1.4739$)。种类和配比见表 1。

表 1 四种材料的成分及配比
Table 1 Composition and ratio of four materials

Sample	Film forming resin	TMPTA	NVP	NPG	RB
A(DPHPA)	41.48%	41.48%	15.2%	1.15%	0.7%
B(EB8301)	41.48%	41.48%	15.2%	1.15%	0.7%
C(Epikote 828)	41.48%	41.48%	15.2%	1.15%	0.7%
D(TFPMA)	41.48%	41.48%	15.2%	1.15%	0.7%

采用图 1 所示的全息实验光路和表 1 所示的全息材料,分别在不同的曝光强度下测得各个样品的衍射效率与曝光时间的关系,并且由曝光曲线得到材料的最大衍射效率及感光灵敏度等全息数据。

从图 3 可以看出,在曝光初期,四种样品衍射效率随着曝光时间的增加而增大。这是因为当光致聚合物中写入全息光栅时,引发活性单体和成膜树脂单体发生自由基聚合反应,由于双单体聚合速度和扩散速度不一致,从而在初期形成全息光栅分布的浓度梯度,有较小的衍射效率。随着曝光时间的增加,样品 C 随着曝光时间的增加衍射效率也不断增加,而样品 A、B、D 衍射效率快速下降。这是由于活性单体 TMPTA 在亮条纹聚合,同时暗条纹处环氧树脂单体的刚性结构聚合形成了具有极高光学平整度的三维互联的支撑网格基体,促使活性单体进一步扩散、迁徙到暗条纹处,从而形成稳定的光栅结构。同时该基体的三维网格非常稳定,保证了材料的宏观体积稳定性和抗褶皱能力。待 TMPTA 聚合完成后形成的网络状结构会与环氧基结合,再引发环氧基开环,环氧基团不断插入其中,实现链增长、支化、交联。材料中形成高度交联的稳定性结构。于是两单体之间能够互相分离,产生较大的折射率差,衍射效率较高。至于样品 A、B、D,成膜树脂还未等到 TMPTA 单体完全聚合,也逐渐聚合成凝胶状态,阻止了 TMPTA 的扩散与进一步聚合。且

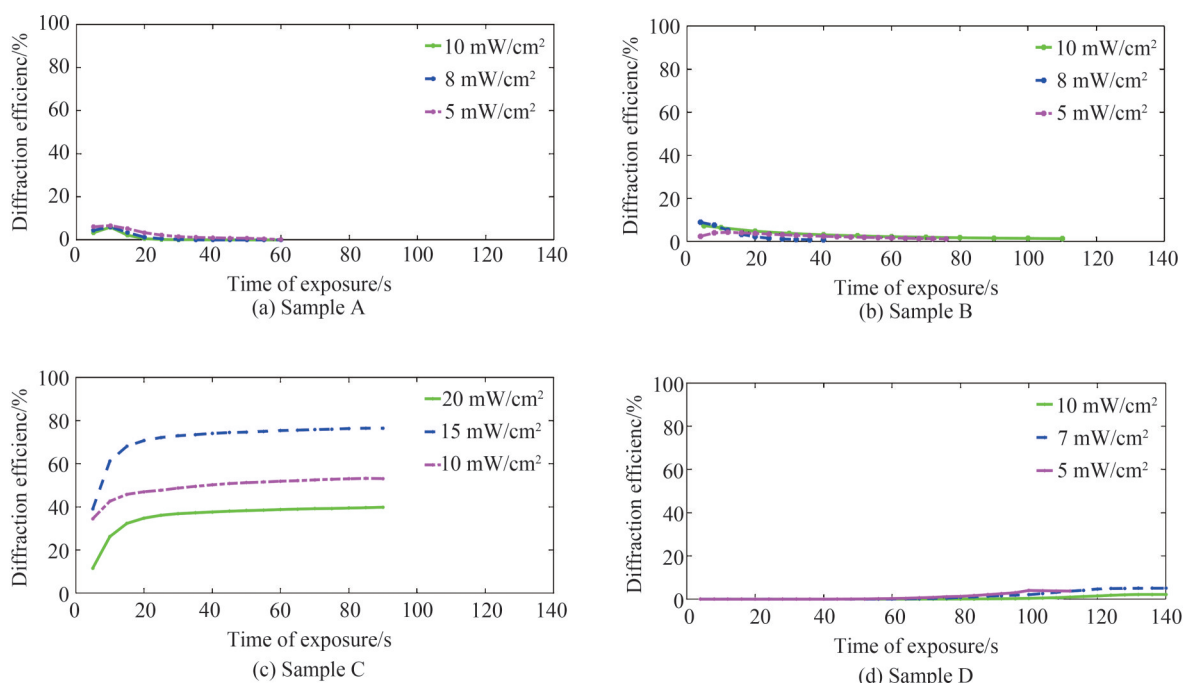


图3 四种双单体样品衍射效率与曝光时间的关系

Fig. 3 Relationship between diffraction efficiency and exposure time of four double monomer samples

TMPTA 聚合形成的网络结构对成膜树脂的聚合影响较大,成膜树脂无法再进行高度的聚合。于是两种单体未完全分开,衍射效率很低。同时样品 A、B、D 未形成坚固稳定的三维网状结构,导致并没有形成稳定的光栅结构,光栅的折射率调制度逐渐降低、光栅的衍射效率遂降低。因此以环氧树脂为成膜树脂的光致聚合物在该基体形成后会有利于活性单体在光照时的迁移和扩散,有利于形成折射率调制度较高、相分离程度较好的全息光栅。

2.2 活性单体的选取

丙烯酸酯类单体光致聚合物由于稳定性较强,原材料价格比较低。同时具有透明、低毒、制备方法简单等特点,受到很多光致聚合物同行者的关注^[18]。为此选取了两种不同种类的丙烯酸酯类单体作为活性单体,分别为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(RJ 423)。

不同的曝光光强、曝光时间以及温度也会影响样品的衍射效率,因而对于一种光致聚合物材料,选择合适的曝光光强、曝光时间以及温度尤为重要。从图 4 可以看出,不同的活性单体对应形成的衍射效率和曝光灵敏度也不一致,官能团度高的感光灵敏度较高,但衍射效率相对偏低。

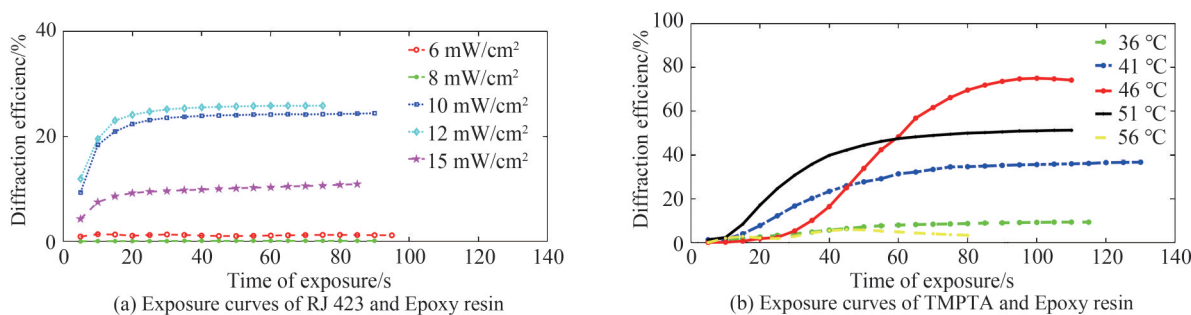


图4 不同活性单体在不同曝光条件下的衍射效率变化

Fig. 4 Variation of diffraction efficiency of different active monomers under different exposure conditions

2.3 光引发剂的选取

RB 与 NPG 的组合由于在绿光(532 nm)波段有着很强的吸收,因此常用来做蓝绿波段的光引发剂^[19];

Irgacure 784 显著的反应活性也常用在绿光引发的含有丙烯酸酯类单体的光致聚合物全息材料^[20]。本文比较这两种光引发剂以及他们共同引发下光致聚合物的性能。

在光照下,光引发剂吸收到光子而发生光解离从而引发光聚合反应。而 Irgacure 784 在光解离后由于 Irgacure 784 分子的钛原子氧化态会形成吸收产物态,而这个产物态极其不稳定,在空气中迅速氧化,变成透明态。样品表面也由橙黄色变为白色,达到漂白效果。从图 5 可以看出 Irgacure 784 引发下的光栅衍射效率和透过率都相对比较高。因此后续皆选用 Irgacure 784 作为双单体体系的光引发剂。同时,如果要获得高灵敏度的光致聚合物,可以添加少量 RB 来协同引发。

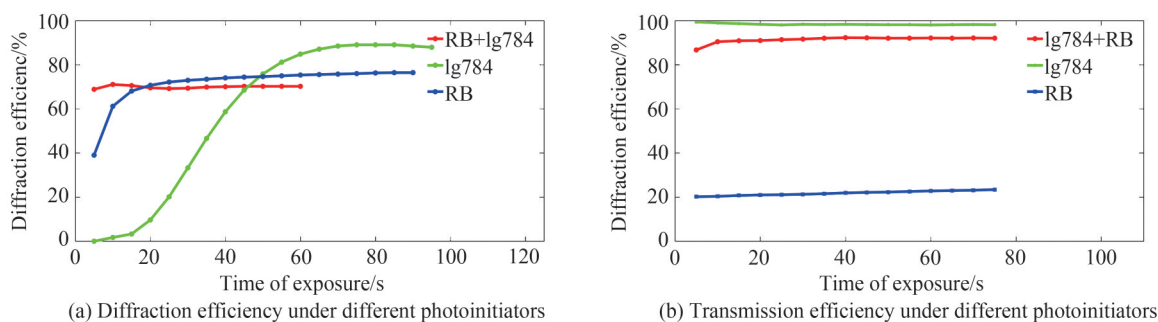


图 5 不同光引发剂下的衍射效率和透射效率变化

Fig. 5 Variation of diffraction efficiency and transmission efficiency under different photoinitiators

2.4 双单体的比例

在选定后各组分以及引发体系后,需确定各组分之间的配比。光引发剂主要作用是产生自由基引发光聚合反应,其浓度体现在对光强度的敏感性。对于一般的应用,0.1%~1%范围内的光引发剂染料浓度足以实现所需的灵敏度并允许在记录过程中完全漂白染料,从而产生无色的最终样品。因此主要确定成膜树脂和活性单体的比例关系。

双单体不同比例的衍射效率见图 6,可以看出不同材料对比对衍射效率的影响很大,在 TMPTA 与环氧树脂 1:1 的比例下衍射效率相对较高,随曝光时间的增加能达到 80% 以上的衍射效率。而环氧树脂比例过高或过低都不利于光的衍射,在环氧树脂:TMPTA 为 55:35 的情况下,光强最佳时衍射效率最大才大约

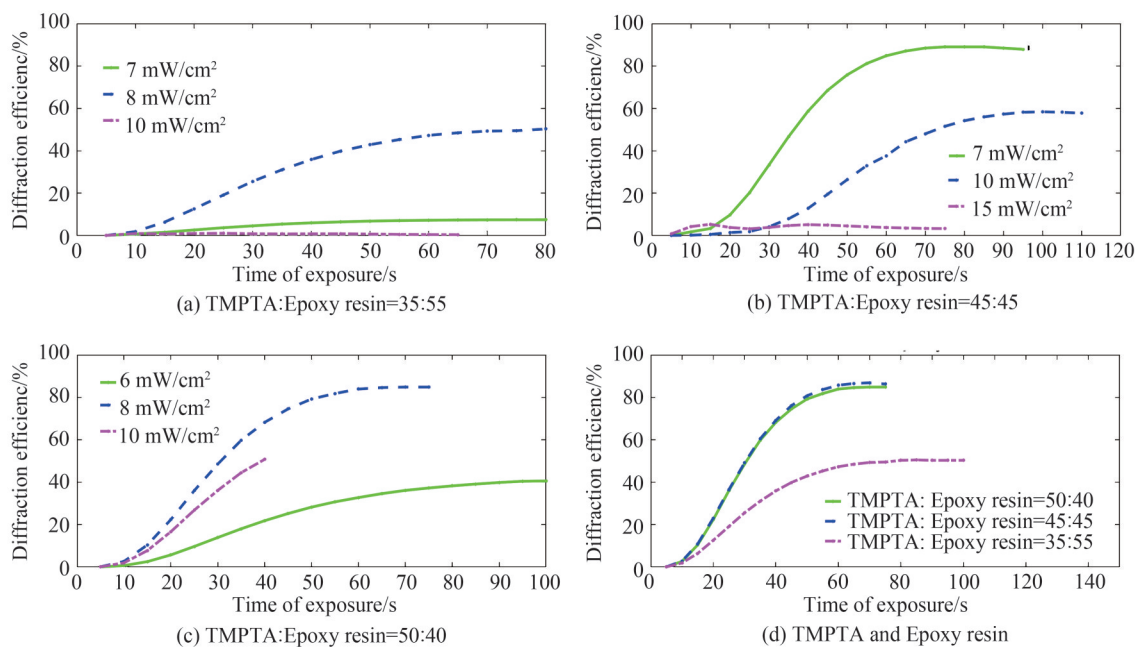


图 6 双单体不同比例的衍射效率

Fig. 6 Diffraction efficiency of different proportions of double monomers

40%。因此成膜树脂与活性单体为1:1时双单体体系相分离最为完全,衍射效果最好。

2.5 双单体的布拉格偏移量与皱缩率

光聚合反应前预聚物材料为液态,聚合完全后由液态转变为凝胶态,其体积发生变化。这种变化导致光栅间距和方向产生了一定的偏移,使得再现照明光的布拉格角度发生变化,称为布拉格偏移^[21]。记录过程中材料的收缩率是影响光致聚合物应用于全息存储的一个重要因素,它不仅使最佳读出条件发生变化,还会造成信息丢失,严重影响全息图的再现质量。一般情况下光致聚合物收缩率在0.5%~5%之间。

光栅布拉格角的偏移可以通过测量衍射效率与角度的关系,进而推断。衍射效率 η 随角度的偏移量 $\Delta\theta$ 的变化

$$\eta = \frac{\sin^2 \sqrt{\nu^2 + \left(\frac{\Delta\theta\pi d}{\lambda}\right)^2}}{1 + \left(\frac{\Delta\theta \cos \theta}{\Delta n}\right)^2} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda \cos \theta} \quad (5)$$

式中, Δn 为光栅的折射率调制度, λ 为曝光的波长, d 为材料的厚度, θ 为光栅的布拉格角。通过电脑控制电动旋转台,每转0.001 25°记录0级衍射光强、1级衍射光强。当1级衍射光强下降到很小时且变化量较小时转回原点,之后再转回原点,观察到衍射光强示数与第一次原点时并未发生较大变化。同上再反方向转动,记录对应数据。实验结果见图7。

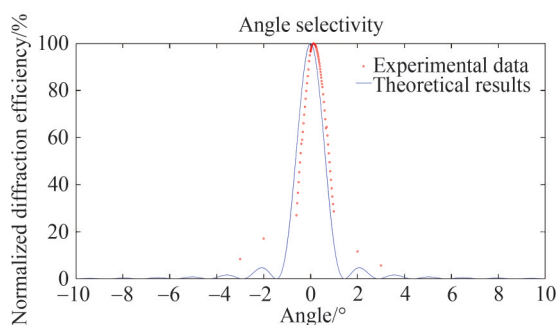


图7 双单体的重建角带宽

Fig. 7 Reconstruction angular bandwidth of double monomer

从图7可以看出,双单体全息材料在曝光后,其布拉格角向右发生了些许偏移。这是由于利用测得的衍射效率随布拉格偏移角度的变化,发现当偏移量为0.072 5°时,衍射效率最大。根据体收缩率的公式

$$\sigma = 1 - \frac{\tan \varphi}{\tan(\varphi + \Delta\varphi)} \quad (6)$$

式中, σ 为收缩率, φ 为布拉格入射角, $\Delta\varphi$ 为布拉格偏移角。由测得的数据代入得到双单体体系光致聚合物的皱缩率为0.504%,偏小,形成的全息图收缩率比较低。

2.6 双单体的稳定性

为了测试双单体光致聚合物对温度的忍耐能力,本文依据ISO/IEC 18927^[22]制定的温度变化曲线,采用高低温循环测试的方法进行测试,结果见图8。测试步骤为:样品经过光路,记录其衍射效率;用玻璃和PE膜封装样品来模拟全息材料在光盘的形式;放入测试箱中进行测试(测试规范依照标准进行),保持样品竖直放置,利用对流能受热均匀,温度循环结束后,放入光路中测试其衍射效率;通过衍射效率的变化以及光栅表面的形态来判断其温度稳定性。

本次测试中TMPTA/环氧树脂双单体光致聚合物材料全息光栅在532 nm波长下,衍射效率为91.5%。经过72 h高温高湿环境测试后,衍射效率变为87.2%,如表2所示。可以看出双单体光致聚合物材料,衍射效率下降幅度为4.7%,具有较好的稳定性。

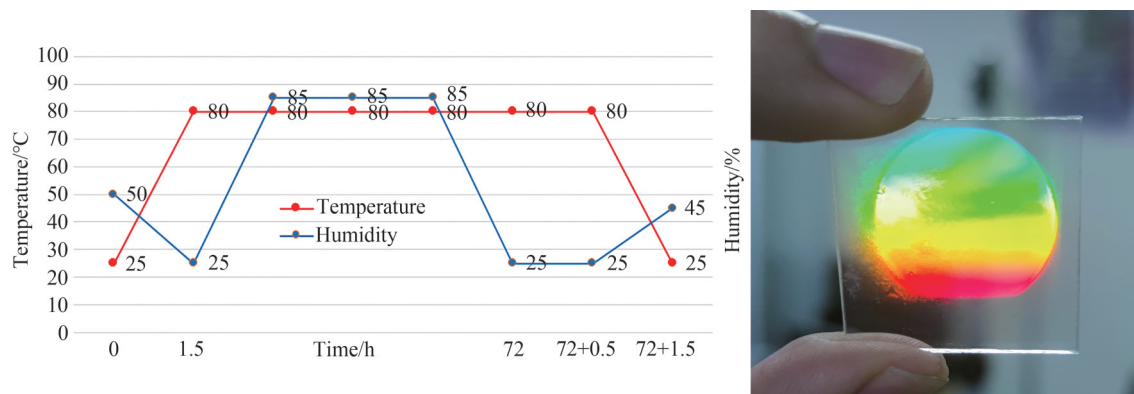


图8 双单体的温湿度循环以及老化后的样品

Fig. 8 Temperature and humidity cycle of double monomer and aged sample

表2 老化前后双单体体系的光致聚合物材料变化

Table 2 Changes of photopolymer materials of double monomer system before and after aging

TMPTA and epoxy resin	Incident light intensity/ μW	Transmission intensity/ μW	Diffraction intensity/ μW	Reflected light intensity/ μW	Absorptivity	Diffraction efficiency	Refractive index modulation
Before aging	663	41.3	420	72	4.4%	91.5%	2.98×10^{-3}
After aging	667	63.9	435	82	0.9%	87.2%	2.82×10^{-3}

3 结论

使用两种单体光致聚合物共同扩散形成相位体全息光栅,从而提高光致聚合物的折射率调制度、衍射效率和稳定性。在532 nm波长的激光照射下,厚度70 μm 时最大衍射效率高达91.5%,透过率大于95.6%,折射率调制度高达 2.98×10^{-3} ,曝光灵敏度为 1.14×10^{-3} ,稳定性较高。制备工艺较为简单方便,且良品率高,同时通过双单体体系组分的选取、配比以及曝光条件优化了其全息性能。研究了双单体的衍射效率、灵敏度、折射率调制度和收缩率等全息参数。实验表明通过使用两种光固化型单体即能形成稳定的高折射率调制度的光致聚合物光栅。成膜树脂的选择决定了衍射效率的基调,选用多官能团活性单体有利于提高衍射效率和灵敏度。双引发光致聚合物是拓宽光致聚合物材料灵敏度和光谱响应范围的一种有效手段,这也为合成制作适宜于多波长或波长复用高密度数字化全息存储材料提供了一种简单、理想的方法,有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] 余鹏. 全息光存储综述及发展状况[J]. 记录媒体技术, 2005, (2): 12-17.
- [2] 陶世荃, 王大勇, 江竹青, 等. 光全息存储[M]. 北京工业大学出版社, 1998, 61-76.
- [3] TERUYOSHI N, TAKANORI N. Correlation-based multiplexing of complex amplitude data pages in a holographic storage system using digital holographic techniques[J]. Polymers, 2017, 9(12): 375.
- [4] 王珩, 徐世峰, 马佳, 等. 丙烯酸胺光致聚合物全息存储性能研究[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2017, 34(6): 92-96.
- [5] LIU Y, FAN F, HONG Y, et al. Volume holographic recording in Al nanoparticles dispersed phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer[J]. Nanotechnology, 2018, 30(14): 145202.
- [6] 柳澎. 新型快响应光致聚合物的体全息存储研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [7] CHANG W, KIM N, KIM J, et al. Fabrication of holographic input coupler for optical storage device using photopolymer[C]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2005, 5742: 284-291.
- [8] LIU H, YU D, WANG W, et al. Mutual diffusion dynamics as matter transfer mechanism in inorganic nanoparticles dispersed photopolymer[J]. Optics Communications, 2014, 330: 77-84.
- [9] MA Chen, ZHANG Baomin, WANG Fuqiang, et al. Green laser-sensitized epoxy resin photopolymer holographic storage materials based on a two-chemistry system[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(5): 565-572.
马晨, 张保民, 王富强, 等. 基于双化学反应体系的绿敏环氧树脂基光致聚合物全息存储材料[J]. 发光学报, 2013, 34(5): 565-572.
- [10] 刘攀. 新型全息材料特性及全息显示技术研究[D]. 上海: 上海大学, 2017.
- [11] GAMBOGI W, WEBER A, TROUT T, et al. Advances and applications of dupont holographic photopolymers[C].

- SPIE, 1994: 2043.
- [12] LUO Y, GELSINGER P, BARTON J, et al. Optimization of multiplexed holographic gratings in PQ-PMMA for spectral-spatial imaging filters[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(6): 566-568.
- [13] 万晓君, 嵯渡华, 施盟泉, 等. 双固化型全息用光致聚合物的研制及其全息性质研究[C]. 第六届中国功能材料及其应用技术学术会议, 2013.
- [14] 姚华文, 陈仲裕, 候立松, 等. 作为光存储材料的有机光致聚合物材料研究进展[J]. *物理学进展*, 2001, 21(4): 459-469.
- [15] MECHAHOUGUI S, GESBERTD, MEYRUEIS P, et al. Study of the influence of processing baths on the modulation profile of volume holographic gratings[J]. *Optics & Laser Technology*, 1995, 27(5): 293-297.
- [16] 弓巧侠, 王素莲, 黄明举, 等. 一种新型绿敏光致聚合物及全息特性研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2005, 11(2): 233-237.
- [17] ZHANG Baomin, MA Chen, GUO Jinhong, et al. Preparation for research EVA hot melt adhesive epoxy photopolymer holographic memory card[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2015, 42(1): 39-44.
张保民, 马晨, 郭晋红, 等. EVA热熔胶膜用于环氧树脂类光致聚合物全息存储卡的制备工艺研究[J]. *光电工程*, 2015, 42(1): 39-44.
- [18] JANSEN J, DIAS A A, DORSCHU M, et al. Fast monomers: factors affecting the inherent reactivity of acrylate monomers in photoinitiated acrylate polymerization[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(11): 3861-3873.
- [19] NI Mingli, PENG Haiyan, XIE Xiaolin. Structure regulation and performance of holographic polymer dispersed liquid crystals[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10): 1557-1573.
倪名立, 彭海炎, 解孝林. 全息聚合物分散液晶的结构调控与性能[J]. *高分子学报*, 2017(10): 1557-1573.
- [20] YING L, FAN F, HONG Y, et al. Volume holographic recording in Irgacure 784-doped PMMA photopolymer[J]. *Optics Express*, 2017, 25(17): 20654-20662.
- [21] MOOTHANCHERY M, NAYDENOVA I, TOAL V. Study of the shrinkage caused by holographic grating formation in acrylamide based photopolymer film[J]. *Optics Express*, 2011, 19(14): 13395-13404.
- [22] TSE ISO/IEC GUIDE 15-1999, ISO/IEC 原则(参照标准)[S]. 土耳其标准(TSE), 1999.

Holographic Properties of Acrylate Photopolymer Materials with Double Monomers

KANG Biao^{1,2}, LÜ Huaqing^{1,2}, LIU Yourong^{1,2}, LI Shaoxin^{1,2}, ZHENG Jihong^{1,2}

(1 School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2 Shanghai Key Lab of Modern Optical System, University of Shanghai Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In recent years, due to the excellent characteristics of photopolymer recording materials such as high diffraction efficiency, high resolution and high signal-to-noise ratio, they have gradually emerged in volume holographic storage, fiber Bragg grating, waveguide, sensing and communication applications, and achieved a lot of significant results. Among them, a large number of acrylate photopolymers with stable performance, many kinds and low price have been studied. However, acrylate photopolymers have some defects, such as large shrinkage, small refractive index modulation and low stability. These problems hinder the expansion and further application of acrylate photopolymers. Based on the above research, the effects of various components in the photopolymer based on TMPTA double monomer system were studied, and a variety of photopolymer materials based on TMPTA double monomer system were compared in this paper. Combined with the diffusion movement of monomers, the effects of different film-forming resins, active monomers and photoinitiators on photopolymers were studied, and the ratio of materials was optimized. In technology, the system does not require solvent wet treatment. Just mix the medicine evenly and inject it into the mold prepared by two specific pieces of transparent glass. The thickness of the sample can be controlled by the gasket between the glasses, so it is easy to make a film with controllable thickness. Finally, bisphenol A epoxy resin and acrylate monomer TMPTA were selected in different double monomer systems. This is because the reaction activity of epoxy resin and acrylate monomer TMPTA is different, and the polymerization rate of TMPTA is much faster. When

TMPTA molecules polymerize rapidly at the bright stripes, the epoxy resin is still colloidal and does not react, which is conducive to the diffusion of TMPTA molecules. Therefore, the two monomers can be separated from each other, resulting in a large refractive index difference. The network structure formed after TMPTA polymerization is combined with epoxy group to initiate epoxy group ring opening, and epoxy group is continuously inserted into it to realize chain growth, branching and crosslinking. A highly crosslinked stable structure is formed in the material. The photoinitiator is high reactive orange solid irgacure 784. Under the 532 nm laser, the ground state of irgacure 784 molecule absorbs photons rapidly, transitions to the excited state, and photodissociates. It forms a product state that is very transparent to visible light. In this system, irgacure 784 molecule first isomerized under the irradiation of coherent light to obtain the coordination unsaturated titanium central double free ground state. Then it initiated the free radical polymerization of TMPTA monomer. Finally, the ring opening polymerization of epoxy resin was carried out under the subsequent treatment. The material thus exhibits high stability and low shrinkage. By introducing double photoinitiators, the polymerization rate of active monomers was greatly accelerated, and the photosensitive sensitivity and photosensitive wavelength range of the system were improved. At the same time, the information is successfully recorded in polymer film samples, which proves that it has good holographic recording and high resolution performance. The holographic parameters are tested, which include diffraction efficiency of materials under different exposure intensity, exposure time and temperature. It shows that the double monomer system has better diffraction efficiency at exposure light intensity of $10\sim 15\text{ mW/cm}^2$, time of $40\sim 80\text{ s}$ and temperature of $46\text{ }^\circ\text{C}$ than at the other conditions. The experimental results show that the system with good high temperature resistance manifests that the diffraction efficiency is up to 91.5% and the refractive index is more than 2.98×10^{-3} , also, the transmittance is over 95.6% , which is under the conditions of a recording angle of 30° and a thickness of $70\text{ }\mu\text{m}$. After 72 hours of high and low temperature cycling in the test chamber, the diffraction efficiency decreased to 87.2% and the decrease range was 4.7% . The temperature in the box is maintained at $80\text{ }^\circ\text{C}$ and the humidity is 80 RH. The shrinkage of Bimonomer photopolymer system is only 0.504% . As a holographic recording medium, it can effectively record holographic information with high resolution and high diffraction efficiency. Due to the high diffraction efficiency and high stability of the polymer, the material is more suitable for other applications such as hologram and permanent storage of big data.

Key words: Holography; Diffractive optics; Diffraction efficiency; Photopolymer; Holographic optical storage

OCIS Codes: 090.2900; 160.4640; 160.5140