

DOI: 10.12086/oe.2019.180620

全息掺杂光致聚合物的吸收光谱定量分析

曹良才*, 吴圣涵, 何泽浩, 李瑶瑶, 金国藩

清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084

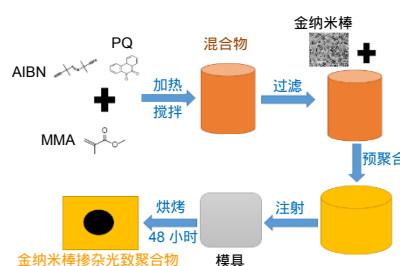
摘要: 掺杂光致聚合物的合成过程对其性能的影响至关重要。目前掺杂光致聚合物的合成过程优化主要依靠大量实验数据和操作者实验经验。本文提出了一种利用掺杂光致聚合物的吸收光谱定量分析光致聚合物合成过程的方法。该方法通过对掺杂光致聚合物制备过程中的各个阶段样品进行吸收光谱测量分析, 揭示样品制备过程中吸收光谱随制备过程变化的趋势, 并利用吸收光谱法定量监测聚合物预聚合过程的程度和速率, 为科学定量优化掺杂光致聚合物制备过程提供了新方法。

关键词: 吸收光谱; 光致聚合物; 定量监测; 定量优化

中图分类号: TN26; O438.1

文献标志码: A

引用格式: 曹良才, 吴圣涵, 何泽浩, 等. 全息掺杂光致聚合物的吸收光谱定量分析[J]. 光电工程, 2019, 46(3): 180620



Monitoring and optimization of the synthesis process of the holographic doped photopolymers

Cao Liangcai*, Wu Shenghan, He Zehao, Li Yaoyao, Jin Guofan

State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The synthesis process of doped photopolymer has a significant impact on its properties. The traditional optimization method for the synthesis process of doped photopolymers depends on experimental parameters and experimental experience. A method for quantitatively monitoring and optimization of the synthesis process of doped photopolymers by absorption spectrum is presented in this paper. The absorption spectra of samples in different steps of the preparation are measured and analyzed. The change rule of the absorption spectra in preparation process is revealed. Quantitative monitoring of the progress and the synthesis rate of photopolymers could be realized by the proposed method. This method brings new possibility to quantitative optimization in the preparation process of doped photopolymers.

Keywords: absorption spectrum; photopolymer; quantitative monitoring; quantitative optimization

Citation: Cao L C, Wu S H, He Z H, *et al.* Monitoring and optimization of the synthesis process of the holographic doped photopolymers[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(3): 180620

收稿日期: 2018-11-27; 收到修改稿日期: 2019-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(61775117); 固体激光技术重点实验室基金项目(9140C010102150C04017)

作者简介: 曹良才(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事全息与光学信息处理方面的研究。E-mail: clc@tsinghua.edu.cn

1 引言

自诞生以来,光致聚合物就因为其巨大的应用潜力而备受瞩目,它利用不可逆转的光引发聚合反应实现信息记录,具有高灵敏度、高分辨率、成本低、制造简单及光学性能好等优点,是当前最为理想的体全息材料,常常被用于全息存储和全息再现等领域^[1]。但是,由于聚合反应本身特点的制约,光致聚合物存在收缩率较高、衍射效率较低的缺点^[2-6]。

当前改进光致聚合物的全息性能主要有两种方式。第一种即改进光致聚合物化学配方^[7-11],第二种为利用掺杂技术对光致聚合物进行改性和调节^[12-18]。其中,利用掺杂技术改进光致聚合物性能的方法需要考虑光致聚合物的化学体系。常用的全息光致聚合物主要有两种化学体系,即甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)单体化学体系和丙烯酰胺(polyvinyl alcohol, PVA)单体化学体系,后者一般以聚乙烯醇(Polyvinylalcohol, PVA)为基底^[19-24]。这两种体系主要区别在于PVA为水溶性物质,而MMA不溶于水。相比PVA,以MMA为单体的光致聚合物保存信息不会受到空气湿度的影响。由于PVA为水溶性聚合物,在其中不仅能够掺杂传统纳米颗粒,如金属氧化物(TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃)、非金属氧化物(SiO₂)、非金属(Si)、金属(Au, Ag)、金属化合物(ZnS)等,还可以掺杂金属阳离子(Ni²⁺, Cr³⁺)等^[25]。对于MMA为基底的掺杂光致聚合物,则不能掺杂金属阳离子类型。掺杂有机纳米颗粒的光致聚合物仅有甲基丙烯酸酯类基底被进行过实验探究^[26]。掺杂技术优化方法主要包括改变掺杂粒子类型^[13]、掺杂粒子在聚合物中的浓度、掺杂纳米颗粒表面特性以及掺杂纳米颗粒的粒径^[14]这四种方法。

掺杂技术能够极大改进纯光致聚合物收缩率较高的问题,并在一定程度上提高了在材料中记录体光栅的衍射效率,能够获得全息性能较好的体全息光致聚合物材料。但由于一方面掺杂光致聚合物性能提升机理不明确,另一方面其中记录体光栅衍射效率较低,距离实际应用需求仍有很大差距,因此掺杂光致聚合物依旧有很大改进空间,需要进一步进行科学探究。因此,本文围绕掺杂光致聚合物制备过程展开研究,拟利用吸收光谱法检测合成过程中各个阶段的样品,对聚合物合成过程进行优化,以解决预聚合程度和速率无法监测的问题,实现制备具有优异全息光学特性的掺杂光致聚合物的目的。

2 两步热预聚合制备方法

当前主要的光致聚合物材料有PVA和PMMA两种。PVA光致聚合物不仅是水溶性聚合物,也是一种可降解高环保材料。PVA光致聚合物可被细菌分解,能够作为碳源和能源利用的乙烯基聚合物。在自然环境中,PVA聚合物46天便可降解75%^[27]。同时,PVA光致聚合物,是一种毒性小、对环境影响小的材料。而由引言可知MMA是一种疏水性材料,对空气湿度不敏感,更利于光致聚合物的长时间保存,利于长时间存储信息。除了两种材料本身固有区别外,PVA光致聚合物制备方法一般采用涂膜滴定法制备,材料厚度不易掌握,而PMMA光致聚合物一般采用模具固化法制备,材料物理特性更利于统一,有利于开展重复性实验,对材料制备过程进行优化分析。

纳米颗粒掺杂入光致聚合物的过程中,直接掺杂法是指在光致聚合物制备过程中,将制备完成的纳米颗粒掺杂入光致聚合物,并混合均匀,最终得到固体复合材料。内部生长法是指将纳米颗粒生长所需的种子掺入光致聚合物基底中,将其整体放入特定溶液中,让种子直接在光致聚合物生长变为所需要掺杂的纳米颗粒。内部生长法相对较为简单,只需要利用光化学或者温度法让纳米颗粒生长在特定区域;但是该光致聚合物基底一般需要多孔性孔隙结构,而且纳米颗粒形状大小等不易观察和控制。直接掺杂法可以提前调控纳米颗粒形状、大小以及表面自由基等表征状态。

本论文制备的金纳米棒掺杂光致聚合物材料的成分有菲醌(Phenanthrenequinone, PQ)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和偶氮二异丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN)。其中PQ为淡黄色粉末状结晶体,作为光敏引发剂(photosensitizer),吸收光子后引发光化学聚合反应;MMA为无色透明易挥发不溶于水的液体,作为单体(monomers),在样品制备过程中作为单体生成聚合物基底;在掺杂光致聚合物成品中,残余的单体作为光聚合反应的基础单元,生成大分子光产物;AIBN为白色粉末状结晶体,作为热引发剂(thermal initiator)制备时在一定温度下引发热聚合反应生成聚甲基丙烯酸甲酯作为粘结剂聚合物基底。

制备过程如图1所示,实验的样品主要有五种状态,即单体状态、过滤前混合物、过滤后混合物、预聚合后样品及固体成品光致聚合物。由于纳米颗粒具有独特的表面效应,即物质表面原子数与总原子数的

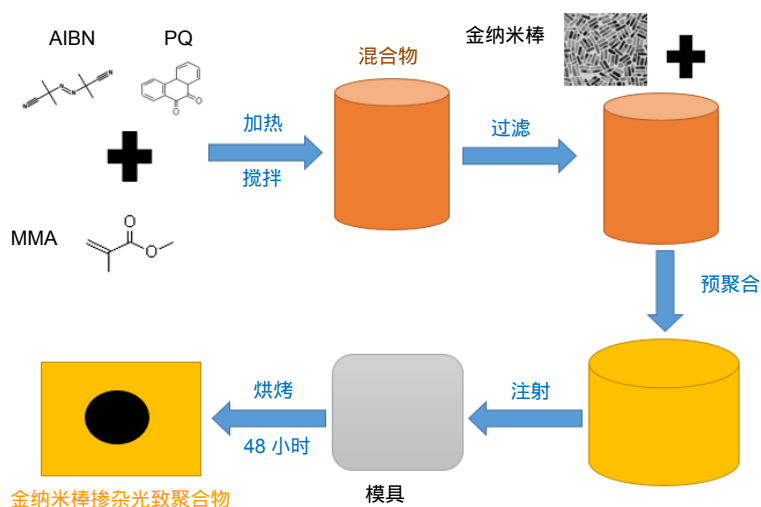


图 1 金纳米棒掺杂光致聚合物制备流程示意图

Fig. 1 Synthesis process of the gold nanoparticles doped photopolymer for volume holography

比例随颗粒半径减小而急剧增大引起的性质变化，纳米颗粒处于高度活化状态。纳米颗粒容易受微观力的影响相互吸引，进而粘接在一起，成为两个颗粒联合起来的大颗粒。从宏观上看，纳米溶液就会出现沉降的沉淀物，这种现象被称为纳米颗粒的团聚现象。为避免掺杂光致聚合物制备过程中出现纳米颗粒团聚现象，采用物理分散方法是极为有效和简便易行的。出现团聚现象时，可立即将样品进行超声波处理，进行强制分散，即令流体样品中的剪切力及压差力等机械力大于颗粒之间的粘着力。该方法弊端在于机械力过大又会增加纳米颗粒相互作用的几率，纳米颗粒可能会重新团聚起来。在实验中发现预聚合过程中磁性搅拌速率过低将会引起聚合物样品中掺杂的纳米颗粒发生团聚现象，搅拌速率过高将会引起聚合物样品中掺杂的纳米颗粒发生过多碰撞出现团聚，导致制备样品失败。

3 掺杂光致聚合物制备过程优化

掺杂光致聚合物制备过程即多种成分互混互溶的制备过程，不同的制备条件和制备过程的略微差异都会使得到的材料产生很大的差异。光致聚合物制备过程的各个参数需要经过大量实际实验验证，对不同条件下制备的材料进行性能实验测量，才能得到性能优越的掺杂光致聚合物材料。吸收光谱法是指由于各种物质成分不同、比例不同以及结构不同，对电磁波吸

收也不相同，导致每种物质都有特定的吸收光谱，具有特异性，因此可依据物质的吸收光谱对物质进行定性或定量的分析的方法。本文中示例样品为纳米棒掺杂菲醌聚甲基丙烯酸甲酯光致聚合物，其中 MMA、PQ 及 AIBN 质量比为 98.3:0.7:1；金纳米棒掺杂浓度为体积比 0.05 vol.%，金纳米棒大小为 10 nm×34 nm。

吸收光谱测量过程如图 2 所示，吸收光谱法主要有发射、吸收、传输和探测四个步骤。发射阶段由白光光源即连续宽光谱光源，经过分光系统得到单波长电磁波。当单波长电磁波穿过待测样品时，样品会与电磁波发生反应，引起宏观上的电磁波强度减弱，即出现吸收现象。再经过一定距离的传输，进入探测器。通过与未放置样品参考光路光强进行对比，即可得到物质对该单波长电磁波的吸收强度。得到一定范围内的各个波长电磁波的吸收强度即可获得样品的吸收光谱。本论文所使用吸收光谱测量仪器为美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda950 型号分光光度计。

该光度计通过两个分光装置对白光光源进行分光并连续得到已知波长单色光。在测试阶段，测得该单色光通过未放置样品参考光路光照强度 I_{in} 以及放置样品测量光路光照强度 I_{out} 。再利用如下公式，即可得到测量样品对该波长的吸收强度：

$$A_{\lambda} = \lg(I_{in}/I_{out}), \quad (1)$$

式中： A_{λ} 代表测量样品在波长 λ 处的吸收强度。将这些吸收强度按照波长对应关系，即可得到特定波段测

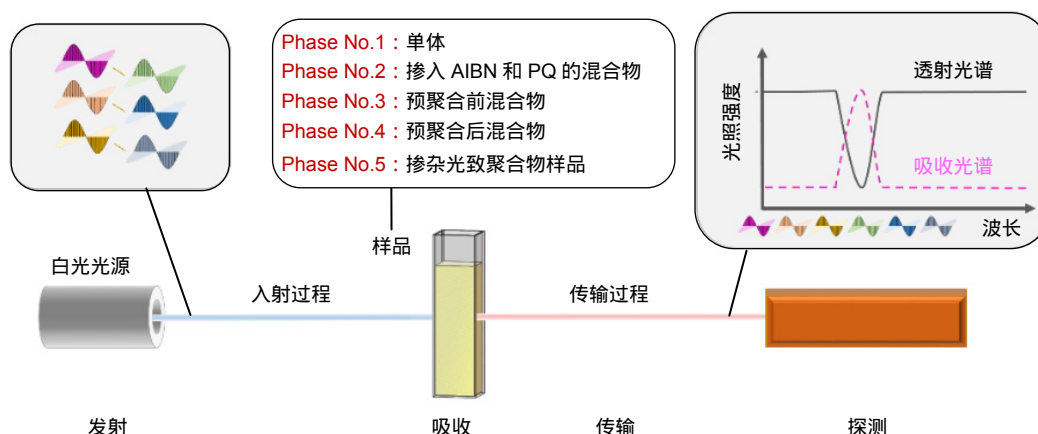


图 2 吸收光谱法测量掺杂光致聚合物制备过程示意图

Fig. 2 The principle of absorption spectroscopy during the preparation of doped photopolymer

量样品的吸收光谱。

掺杂光致聚合物制备过程中预聚合过程前后的光谱变化如图 3 所示。由图可知预聚合过程对吸收光谱变化影响较大。预聚合后未掺杂光致聚合物样品的吸收光谱(绿色点虚线)与预聚合前未掺杂光致聚合物样品的吸收光谱(蓝色实线)相比在 300 nm 到 600 nm 波段吸收光谱中的吸收强度明显下降,而 300 nm 以下吸收强度基本未发生改变。图 3 中掺杂纳米棒的预聚合后光致聚合物样品的吸收光谱(红色虚线)与绿色实线相比吸收强度在整个波段都得到了增强。值得注意的是增加的吸收强度是整个光谱范围的增加,并没有出现金纳米棒原有的独特吸收峰值。用作掺杂的金纳米棒溶液的吸收光谱在图 3 中显示出有两个独特的吸收

峰值,是金纳米棒局域等离子体共振引起的两个吸收模式,横轴共振模式和纵轴共振模式。这两个吸收模式均与金纳米自身大小和形状有关。这种模式未能在光致聚合物样品中出现是掺杂纳米颗粒较少的缘故,当掺杂浓度增多时,混合物样品的吸收光谱会在共振吸收模式出现较多的增高。

固化过程是热聚合反应的最终体现,其前后吸收光谱变化如图 4 所示。固化后的掺杂光致聚合物可垂直放入分光光度计中进行测量,通过样品的光程对应的长度为 1 mm;而液体样品则是置于 1 cm×1 cm 石英玻璃比色皿中进行测量,通过样品的光程对应的长度为 1 cm。液体样品中吸收强度急剧变化在 300 nm 以下的紫外波段,而固体样品的吸收强度急剧变化是

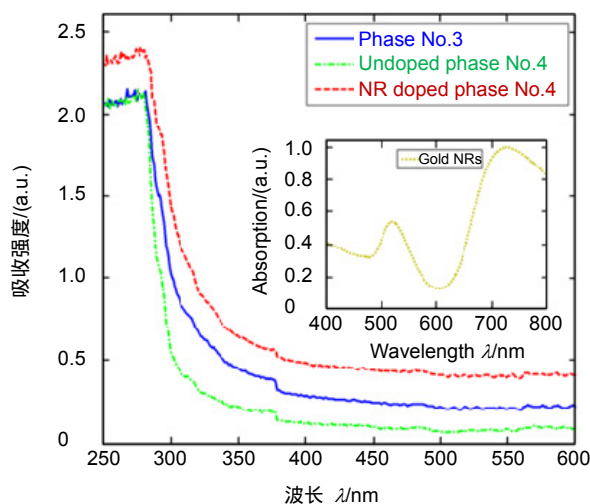


图 3 掺杂光致聚合物制备过程光谱变化

Fig. 3 Spectral changes during the preparation of doped photopolymers

在 500 nm 以下的可见光和紫外波段。与此同时,掺杂光致聚合物固体样品吸收强度远低于比色皿中的液体样品。一方面,测量光通过比色皿的光程是测量光通过光致聚合物样品的光程的十倍左右;另一方面,固体在可见光波段吸收强度较低也是成品材料透过率较好的体现。

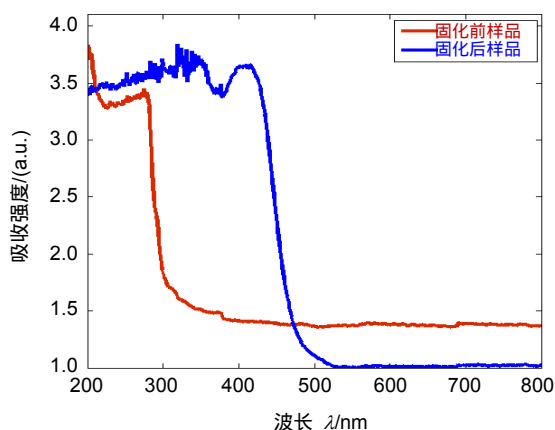


图 4 掺杂光致聚合物制备过程中固化前后 1 mm 厚度样品吸收光谱变化

Fig. 4 Absorption spectra changes before and after curing during the preparation of 1 mm doped photopolymer

预聚合和固化这两个化学过程对材料吸收光谱影响变化最大,而固化过程是预聚合过程的进一步发展。因此,预聚合过程对光致聚合物合成过程至关重要。而预聚合过程中缺乏对预聚合速率和程度的定量监测技术。由于预聚合过程能引起吸收光谱的强烈变化,本文提出利用光谱中吸收强度的变化来监测预聚合过程。依据图 3 中的测量结果,从 400 nm 到 600 nm 未存在吸收强度剧烈变化的波段随机选取三个波长,即 400 nm, 500 nm 和 600 nm。在上述波长下,样品吸收强度随预聚合时间变化过程中,各个波长随预聚合过程吸收强度都在减小。但在 120 min 之后,400 nm, 500 nm 和 600 nm 波长下的吸收强度基本不变,如图 5 所示。此时液体光致聚合物样品粘稠度足够,因此可以注入模具中,进行固化热聚合过程。此外利用波长吸收强度变化数据,本文定义平均预聚合反应速率为

$$R(\lambda) = \frac{A(t_1, \lambda) - A(t_2, \lambda)}{T}, \quad (2)$$

式中: $A(t_1, \lambda)$ 为 t_1 时刻在波长 λ 处的吸收强度,同样 $A(t_2, \lambda)$ 为 t_2 时刻在波长 λ 处的吸收强度, $R(\lambda)$ 为在波长 λ 处此段时刻的平均预聚合反应速率, T 为聚合物

样品从 t_1 时间到 t_2 时间的反应时长。

由式(2)可得从 0 到 150 min 预聚合过程每段时刻的平均预聚合速率,如表 1 所示。

通过对掺杂光致聚合物合成过程吸收光谱分析,原本不能定量评估的预聚合程度及速率均可以用吸收强度进行监测及表示。原本预聚合反应时长,搅拌速率加热温度等都需要大量实验加以验证对比,筛选出最为合适的预聚合反应实验条件。凭借吸收光谱检测法,掺杂光致聚合物合成过程得以优化,即其预聚合程度及反应速率可以通过光谱强度监测,其它预聚合实验条件也可以进行合理选择和改变。

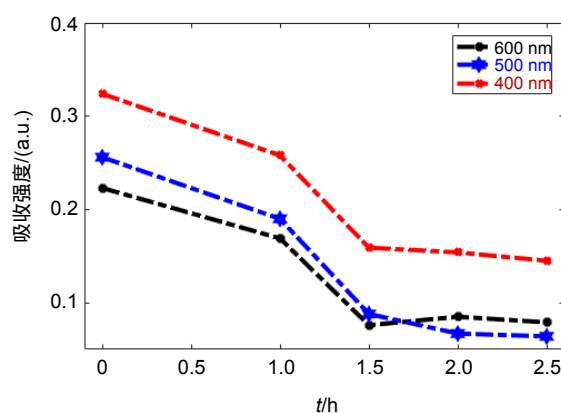


图 5 预聚合过程中样品多波长吸收强度变化

Fig. 5 Absorption intensity of samples during pre-polymerization at several wavelengths

表 1 预聚合过程中不同时段预聚合速率

Table 1 Average pre-polymerization rate of different phases at three wavelengths

Time/h	400/nm	500/nm	600/nm
0~1	0.066	0.066	0.054
1~1.5	0.198	0.204	0.186
1.5~2	0.011	0.042	-0.018
2~2.5	0.018	0.006	0.012

4 结 论

本论文主要围绕全息掺杂光致聚合物制备过程展开研究,提出了利用吸收光谱检测掺杂光致聚合物合成过程的优化方法。并利用预聚合过程中吸收光谱的变化情况,解决了预聚合程度和速率无法监测的问题,即利用特定波长下的吸收强度来定量监测和定量分析预聚合程度及速率,为科学优化制备掺杂光致聚合物提供了基础。该优化方法不仅能够应用于光致聚合物

掺杂制备, 并且对利用聚合反应制备复合材料的过程也有重要指导和借鉴意义, 为生产稳定掺杂光致聚合物提供了有效途径。

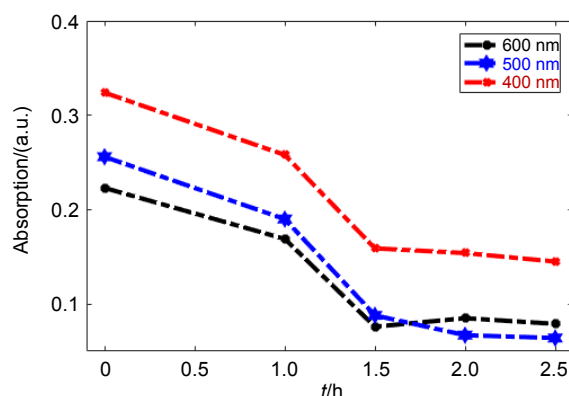
参考文献

- [1] Li C M Y, Cao L C, Wang Z, *et al.* Hybrid polarization-angle multiplexing for volume holography in gold nanoparticle-doped photopolymer[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(24): 6891–6894.
- [2] Vaia R A, Maguire J F. Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(11): 2736–2751.
- [3] Zhuo D H, Tao S Q, Shi M Q, *et al.* Shrinkage of photopolymer for holographic recording materials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, **34**(11): 1543–1547.
 褚渡华, 陶世荃, 施盟泉, 等. 全息记录材料光致聚合物的收缩率[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1543–1547.
- [4] Fujii R, Guo J X, Klepp J, *et al.* Nanoparticle polymer composite volume gratings incorporating chain transfer agents for holography and slow-neutron optics[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(12): 3453–3456.
- [5] Ashley J, Bernal M P, Burr G W, *et al.* Holographic data storage technology[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 2000, **44**(3): 341–368.
- [6] Horimai H, Tan X D, Li J. Collinear holography[J]. *Applied Optics*, 2005, **44**(13): 2575–2579.
- [7] Sugawara S, Murase K, Kitayama T. Holographic recording by dye-sensitized photopolymerization of acrylamide[J]. *Applied Optics*, 1975, **14**(2): 378–382.
- [8] Lin S H, Hsu K Y, Chen W Z, *et al.* Phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) photopolymer bulk for volume holographic data storage[J]. *Optics Letters*, 2000, **25**(7): 451–453.
- [9] Hsu K Y, Lin S H, Hsiao Y N, *et al.* Experimental characterization of phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) photopolymer for volume holographic storage[J]. *Optical Engineering*, 2003, **42**(5): 1390–1396.
- [10] Cody D, Gribbin S, Mihaylova E, *et al.* Low-toxicity photopolymer for reflection holography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(28): 18481–18487.
- [11] Navarro-Fuster V, Ortuño M, Fernández R, *et al.* Peristrophic multiplexed holograms recorded in a low toxicity photopolymer[J]. *Optical Materials Express*, 2017, **7**(1): 133–147.
- [12] Li C M Y, Cao L C, Li J M, *et al.* Improvement of volume holographic performance by plasmon-induced holographic absorption grating[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(6): 061108.
- [13] Li C M Y, Cao L C, He Q S, *et al.* Holographic kinetics for mixed volume gratings in gold nanoparticles doped photopolymer[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(5): 5017–5028.
- [14] Cao L C, Wu S H, Hao J P, *et al.* Enhanced diffraction efficiency of mixed volume gratings with nanorod dopants in polymeric nanocomposite[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **111**(14): 141104.
- [15] Vaia R A, Dennis C L, Natarajan L V, *et al.* One-step, micrometer-scale organization of nano-and mesoparticles using holographic photopolymerization: a generic technique[J]. *Advanced Materials*, 2001, **13**(20): 1570–1574.
- [16] Suzuki N, Tomita Y, Ohmori K, *et al.* Highly transparent ZrO₂ nanoparticle-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(26): 12712–12719.
- [17] Goldenberg L M, Sakhno O V, Smirnova T N, *et al.* Holographic composites with gold nanoparticles: nanoparticles promote polymer segregation[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(14): 4619–4627.
- [18] Tomita Y, Urano H, Fukamizu T A, *et al.* Nanoparticle-polymer composite volume holographic gratings dispersed with ultra-high-refractive-index hyperbranched polymer as organic nanoparticles[J]. *Optics Letters*, 2016, **41**(6): 1281–1284.
- [19] Ni M L, Peng H Y, Liao Y G, *et al.* 3D Image storage in photopolymer/ZnS nanocomposites tailored by “Photoinitiator”[J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(9): 2958–2966.
- [20] Liu S, Gleeson M R, Guo J X, *et al.* High Intensity response of photopolymer materials for holographic grating formation[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(22): 9462–9472.
- [21] Gallego S, Ortuño M, Neipp C, *et al.* Overmodulation effects in volume holograms recorded on photopolymers[J]. *Optics Communications*, 2003, **215**(4–6): 263–269.
- [22] Qi Y, Tolstik E, Li H Y, *et al.* Study of PQ/PMMA photopolymer. Part 2: experimental results[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2013, **30**(12): 3308–3315.
- [23] Gallego S, Neipp C, Ortuño M, *et al.* Analysis of multiplexed holograms stored in a thick PVA/AA photopolymer[J]. *Optics Communications*, 2008, **281**(6): 1480–1485.
- [24] Martínez F J, Fernández R, Márquez A, *et al.* Exploring binary and ternary modulations on a PA-LCoS device for holographic data storage in a PVA/AA photopolymer[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(16): 20459–20479.
- [25] Pramitha V, Das B, Joseph J, *et al.* High efficiency panchromatic photopolymer recording material for holographic data storage systems[J]. *Optical Materials*, 2016, **52**: 212–218.
- [26] Tomita Y, Furushima K, Ochi K, *et al.* Organic nanoparticle(Hyperbranched Polymer)-dispersed photopolymers for volume holographic storage[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(7): 071103.
- [27] Sun C X, Wang S L, Li R P, *et al.* Holographic characteristic parameters of a water-resistant photopolymer in different thickness[J]. *Laser Technology*, 2008, **32**(5): 545–547, 550.
 孙彩霞, 王素莲, 李若平, 等. 一种抗湿性光聚物在不同厚度下的全息特性[J]. *激光技术*, 2008, **32**(5): 545–547, 550.

Monitoring and optimization of the synthesis process of the holographic doped photopolymers

Cao Liangcai*, Wu Shenghan, He Zehao, Li Yaoyao, Jin Guofan

State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China



Absorption intensity of samples during pre-polymerization at several wavelengths

Overview: The photopolymer has the advantages of high sensitivity, high resolution, low cost, simple fabrication and good optical performance. The photopolymer has the disadvantages of high shrinkage and low diffraction efficiency, which limit its applications. The doped photopolymer is an improved holographic material compared to the pure photopolymer because it has lower shrinkage and higher diffraction efficiency. The synthesis process of the doped photopolymer has a significant impact on its properties. The traditional optimization method for the synthesis process of the doped photopolymer depends on experimental parameters and experimental experience. A method for quantitative monitoring and optimization of the synthesis process by absorption spectrum is presented in this paper.

Different substances have different compositions and structures. The absorption spectra of various substances are also different. Therefore, qualitative or quantitative analysis of substances could be carried out according to their absorption spectra. The sample used in this work is nanoparticle doped polymethyl methacrylate (PMMA) photopolymer. The single wavelength electromagnetic wave is obtained by a white light source through the spectroscopic system. After passing through the sample at a certain distance, the single-wavelength electromagnetic wave enters the detector. By comparing the light intensity of transmitted single-wavelength electromagnetic wave with the original intensity, the absorption intensity of the sample under the specific wavelength could be obtained. By measuring the absorption intensities under various wavelengths, the absorption spectra of the sample could be obtained.

The pre-polymerization process is very important for the synthesis of the photopolymer. However, there is no quantitative monitoring technology for the process of pre-polymerization. Because the pre-polymerization process results in strong changes in absorption spectrum, the pre-polymerization process could be monitored by the proposed absorption spectrum method. With the absorption spectrum method, the degree and the rate of the pre-polymerization could be monitored and expressed by absorption intensity. More experimental conditions of pre-polymerization could also be determined. Thus, the synthesis process of doped photopolymer can be optimized.

This optimization method can not only be applied to the preparation of doped PMMA photopolymer, but also has important value for the preparation of other materials synthesized by polymerization. It also provides an effective way to fabricate stable doped photopolymers.

Citation: Cao L C, Wu S H, He Z H, *et al.* Monitoring and optimization of the synthesis process of the holographic doped photopolymers[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, **46**(3): 180620

Supported by National Natural Science Foundation of China (61775117) and Solid State Laser Technology Key Laboratory Fund (9140C010102150C04017)

* E-mail: clc@tsinghua.edu.cn