

## 59. Акрилатно-эпоксидный голографический фотополимерный материал для двухфотонной записи голограмм

*Е. В. Васильев<sup>1</sup>, В. В. Шелковников<sup>1</sup>, Н. А. Орлова<sup>1</sup>, И. Ш. Штейнберг<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт автоматки и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

В результате проведенных исследований был разработан новый голографический фотополимерный материал, способный записывать элементарные голограммы в режиме двухфотонного инициирования. Фотополимерный материал содержит мономеры полимеризуемые по свободно-радикальному механизму и механизму эпоксидного раскрытия циклов. Фотополимер обеспечивает величину модуляции коэффициента преломления порядка 0,0015, имеет сечение двухфотонного поглощения 203 GM (532 нм); обладает высокой чувствительностью к УФ излучению (до 350 нм) и имеет плечо поглощения до 405 нм.

*Ключевые слова:* Голографический фотополимерный материал, Двухфотонная полимеризация, Импульсная запись голограмм.

*Цитирование:* **Васильев, Е. В.** Акрилатно-эпоксидный голографический фотополимерный материал для двухфотонной записи голограмм / Е. В. Васильев, В. В. Шелковников, Н. А. Орлова, И. Ш. Штейнберг // HOLOEXPO 2019 : XVI международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — С. 324–330.

### Введение

При разработке новых оптических технологий зачастую используются голографические оптические элементы. В большинстве случаев подобные элементы сделаны на базе фотополимерных материалов [1, 2]. Различные технологические решения, использующие фотополимеры, предъявляют различные требования к самому материалу.

Для проведения однородной по глубине записи голограммы либо для записи голограмм во внутренних слоях растровой среды, без инициирования полимеризации во всем объеме успешно используется явление двухфотонного поглощения (ДФП). Несмотря на то, что метод ДФП требует применения излучений с высокими интенсивностями, он рассматривается как перспективный для развития в технологиях микрофабрикации и оптической памяти реализуемой путем записи информации, в ряде разделенных по глубине слоев [3–5].

В зависимости от типа используемого мономера в фотополимере может протекать полимеризация либо по свободно радикальному механизму, либо по катионному механизму. Определенный интерес представляет фотополимер одновременно содержащий мономеры, полимеризуемые по механизмам обоих типов. Подобный материал может сочетать полезные свойства присущие материалам обоих видов.

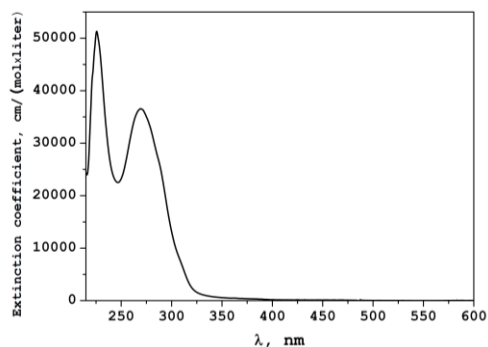
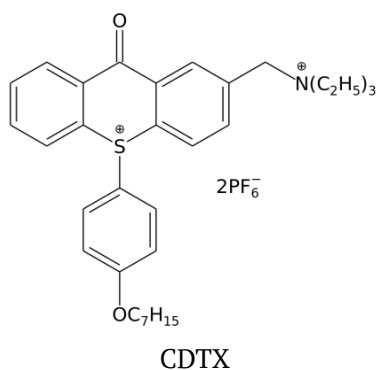
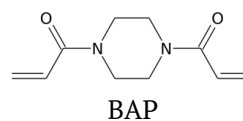
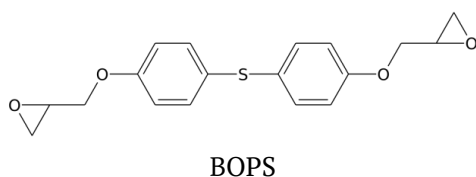


Рис. 1. Спектр поглощения CDTX



В данной работе мы представляем разработанный нами новый голографический фотополимерный материал содержащий в своем составе как акрилатные так и эпоксидные мономеры. Мы используем сенсibilизатор обладающий большим сечением двухфотонного поглощения, который обеспечивает возможность одновременного инициирования свободно-радикальной и эпоксидной полимеризации.

### 1. Объект исследований

Разработанный голографический фотополимерный материал, содержит полимерную матрицу поливинилацетата (CAS 9003-20-7), в которой растворены фоточувствительные и мономерные компоненты.

В качестве фоточувствительной компоненты используется дигексафторфосфат 2-(N,N,N-триэтиламмонио)метил-9-оксо-10-(4-гептилоксифенил)-9H-тиоксантия (CDTX). На рисунке 1 приведен спектр поглощения фотоинициатора. Значение величины сечения двухфотонного поглощения (532 нм) составляет  $\delta = 203 \text{ GM}$  [6, 7].

В качестве полимеризуемых компонент данный материал содержит эпоксидный мономер (бис(4-оксиран-2-илметокси)фенил)сульфид (BOPS). Этот мономер полимеризуется по катионному механизму при инициирующем воздействии гексафторфосфорной кислоты.

Другая мономерная компонента используемая в данном фотополимере — это 1,4-бис(акрилоил)пиперазин (BAP) (CAS: 6342-17-2). Свободные радикалы, образующиеся при фотолизе сенсibilизатора, инициируют процесс полимеризации данного акрилатного мономера по механизму свободной радикальной полимеризации.

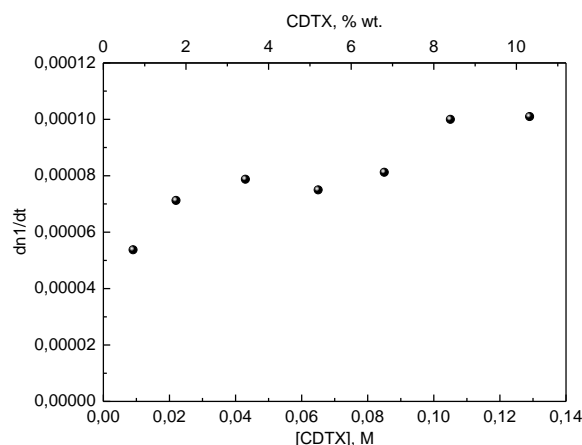


Рис. 2. Зависимость скорости записи голограммы от концентрации (нижняя шкала) и от массовой доли CDTX (верхняя шкала) в фотополимере

## 2. Экспериментальные установки

В экспериментальные слои фотополимера проводилась запись фазовых пропускающих дифракционных решеток, регистрировались кинетические кривые изменения мощности дифрагирующего пучка. Используя выражение Когельника [8] оценивалась величина амплитуды модуляции коэффициента преломления  $n_1(t)$  и скорость записи голограмм  $dn_1/dt$ .

Для однофотонной записи голограмм использовалось излучение непрерывного DPSS лазера (375 нм) с интенсивностью 14 мВт/см<sup>2</sup>. Тестирование процесса формирования решетки осуществлялось излучением непрерывного He–Ne лазера (633 нм). Фотоинициатор в фотополимерных слоях не чувствителен к данному излучению. Угол записи составлял 13°.

Для двухфотонной записи голограмм использовалось излучение второй гармоники импульсного твердотельного Nd:YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau_p = 10$  нс,  $I_p = 20\text{--}30$  ГВт/см<sup>2</sup>). Угол записи составлял 4°. Для отслеживания процесса формирования голограммы так же использовался He–Ne лазер ( $\lambda = 633$  нм).

## 3. Запись голограмм методом однофотонного поглощения

Были проведены исследования влияния концентрации фотоинициатора на эффективность записи голограмм в тестируемые образцы. Для разных концентраций CDTX амплитуды модуляции коэффициента преломления ( $n_1$ ) полученных голограмм варьировались в районе 0,001. На рисунке 2 показана зависимость максимальной скорости записи голограммы ( $dn_1/dt$ ) от концентрации CDTX.

Концентрация фотоинициатора изменялась в диапазоне от 0,009 до 0,13 М (0,5–10 % wt.), что соответствует изменению оптической плотности фотополимерного слоя на длине волны записи от 0,03 до 0,36. Как видно из графика 2 наблюдается рост скорости полимеризации при увеличении [CDTX] до концентрации ~0,04 М (3,5 % wt.). При увеличении концентрации фотоинициатора выше этого значения скорость полимеризации продолжает медленно увеличиваться. Увеличить концентрацию фотоинициатора свыше 0,13 М не представляется возможным ввиду его кристаллизации в полимерной матрице.

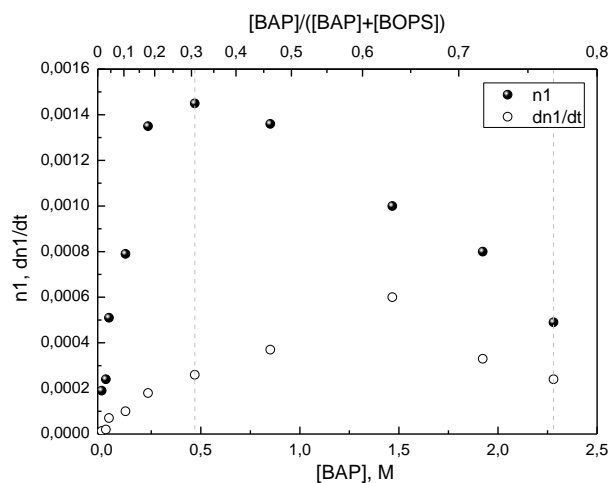


Рис. 3. Зависимость величины модуляции коэффициента преломления  $n_1$  и скорости записи  $dn_1/dt$  голограммы от концентрации ВАР (нижняя шкала) и от доли акрилатных групп в фотополимере (верхняя шкала). [ВОПС] = 1,07 М.

В процессе записи элементарных голограмм были получены зависимости  $n_1$  и  $dn_1/dt$  от концентрации мономера ВАР. Концентрация ВАР варьировалась в диапазоне от 0,21 до 2,28 М, концентрация мономера ВОПС составляла 1,07 М, а концентрация фотоинициатора СДТХ — 0,043 М. На рисунке 3 приведены данные зависимости, из графика видно, что максимальные значения модуляции показателя преломления в фотополимере  $n_1 \approx 0,0015$  наблюдаются при концентрациях ВАР 0,4–0,6 моль/литр, что соответствует мольной доле акрилатной компоненты 20–25 %. Дальнейшее увеличение доли акрилата приводит к снижению  $n_1$ , но при этом наблюдается рост максимальной скорости записи голограмм. Ее максимум наблюдается при концентрациях ВАР 1,4–1,6 моль/литр.

Максимальные скорости записи голограмм достигаются при [ВАР] = 1,4–1,6 М и [ВОПС] = 0,3–0,5 М. В целом поведение общей скорости полимеризации подчиняется общеизвестным зависимостям: 1) с ростом концентрации мономера (любого) скорость полимеризации растет; 2) с ростом доли акрилатной компоненты скорость полимеризации растет [9–11]. Это наиболее ярко выражено в первую очередь для акрилатной компоненты, при увеличении массовой доли акрилата от 25 до 100 % wt. скорость может увеличиться в 3,5–4 раза [9]. В то же время изменение скорости полимеризации при увеличении доли эпоксидного мономера не так ярко выражено. Так заметное увеличение скорости полимеризации наблюдалось только при превышении доли эпоксидного мономера свыше 80 % wt [9]. Сказанное выше справедливо до тех пор, пока общее количество мономерных компонент в матрице поливинилацетата не превысит суммарную концентрацию 2,6 М. Как только происходит такое превышение (рисунок 3 [ВАР] = 1,5 М + [ВОПС] = 1,07 М) наблюдается уменьшение общей скорости полимеризации.

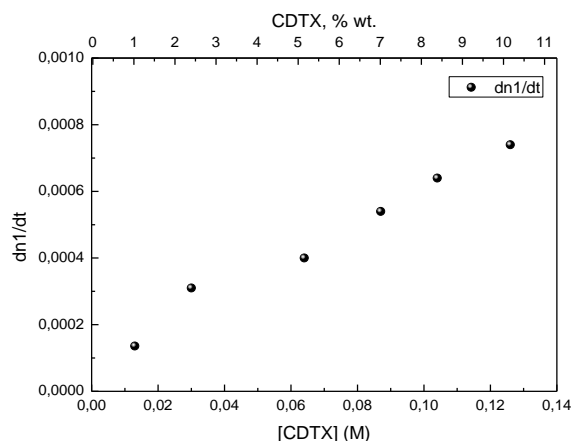


Рис. 4. Зависимость величины модуляции коэффициента преломления  $n_1$  и скорости записи  $dn_1/dt$  голограммы от концентрации CDTX (нижняя шкала) и от его массовой доли в фотополимере (верхняя шкала)

#### 4. Запись голограмм методом двухфотонного поглощения

В данной работе были проведены исследования влияния концентрации фотоинициатора на эффективность и скорость записи голограмм в тестируемые образцы. Концентрация фотоинициатора варьировалась в диапазоне от 0,013 до 0,126 М (1–10 % wt.). Концентрации мономеров в образцах составляли [BAP] = 1,3 М и [BOPS] = 0,6 М. Максимальные значения величин  $n_1$  записанных голограмм в диапазоне исследуемых концентраций фотоинициатора были практически одинаковы и варьировались в диапазоне 0,0014–0,0015. Следует отметить, что эти максимальные значения были достигнуты за 4–10 импульсов (в зависимости от энергии импульсов). Существенные отличия при записи голограмм проявлялись в изменении максимальной скорости записи голограммы. На рисунке 4 показана зависимость  $dn_1/dt$  голограмм от концентрации фотоинициатора.

Зависимость  $dn_1/dt$  от концентрации фотоинициатора носит практически линейный характер — скорость записи возрастает в 5,5 раза при увеличении концентрации инициатора на порядок. Дальнейшее увеличение количества CDTX в композиции приводит к его кристаллизации в полимерном слое при изготовлении образцов. В целом, поскольку формирование голограмм при импульсном двухфотонном иницировании происходит в темновом режиме, то для данного материала не требуется большое значение  $dn_1/dt$ .

В ходе работ были проведены исследования влияния соотношения акрилатного и эпоксидного мономеров на эффективность записи голограмм. Изготавливались образцы, содержащие акрилатный и эпоксидный мономер в различных пропорциях. Суммарная концентрация мономеров в образцах составляла 1,9–2 М (2,5–2,6 М при BAP более 80 % wt.), массовая доля PVAc составляла  $39 \pm 2$  % wt. Соотношения мономеров варьировались в диапазоне BAP:BOPS от 0,17:0,83 до 1,0:0.

В фотополимерные слои в режиме двухфотонного иницирования записывались элементарные голограммы, регистрировались кинетические кривые роста DE после нескольких им-

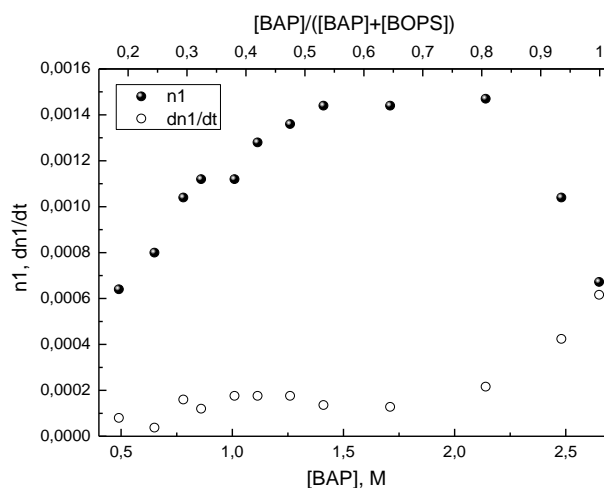


Рис. 5. Зависимость величины модуляции коэффициента преломления  $n_1$  и скорости записи  $dn_1/dt$  голограммы от концентрации ВАР (нижняя шкала) и от доли акрилатных групп в фотополимере (верхняя шкала)

пульсов. На рисунке 5 приведены полученные зависимости  $n_1$  и  $dn_1/dt$  голограммы от концентрации ВАР и от доли акрилатных групп в фотополимере. Из полученных данных видно, что с ростом концентрации ВАР до значений порядка 1,3 М (50 % wt.) наблюдается постепенный рост максимального значения  $n_1$  до достижения максимума  $n_1 \approx 0,0015$ . Максимум  $n_1$  сохраняется вплоть до концентраций  $[BAP] \approx 2,2$  М (80 % wt.). При последующем увеличении доли ВАР происходит резкий спад эффективности записи голограммы, до  $n_1 \approx 0,0007$ . Скорость записи голограмм в диапазоне концентраций ВАР до 2,2 М изменяется слабо  $dn_1/dt = 0,0001-0,0002$ , а при превышении этой концентрации начинает резко возрастать (в 3–4 раза при ВАР = 100 % wt.).

### Заключение

В результате проведенных исследований был разработан новый голографический фотополимерный материал, способный записывать элементарные голограммы как УФ излучением, так и в режиме двухфотонного инициирования. Фотополимерный материал обладает высокой чувствительностью к УФ излучению (до 350 нм) и чувствителен к излучению до 405 нм, имеет сечение двухфотонного поглощения 203 GM (532 нм).

Формирование фазовых дифракционных решеток и голограмм происходит в результате светоиндуцированной полимеризации мономеров различного типа. Материал содержит мономеры полимеризуемые по свободно-радикальному механизму и механизму эпоксидного раскрытия циклов. Универсальный сенсibilизатор-инициатор является одновременно и фотогенератором кислоты и генератором свободных радикалов. Фотополимер обеспечивает величину модуляции коэффициента преломления не менее 0,0015.

### Список источников

- [1] Jurbergs, D. New recording materials for the holographic industry /D. Jurbergs, F. K. Bruder, F. Deuber, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, T. Rölle, M. S. Weiser, A. Volkov // Proc. of SPIE. — 2009. — Vol. 7233. — 72330K.

- [2] **Alim, M. D.** High Dynamic Range ( $\Delta n$ ) Two-Stage Photopolymers via Enhanced Solubility of a High Refractive Index Acrylate Writing Monomer / M. D. Alim, D. J. Glugla, S. Mavila, C. Wang, P. D. Nystrom, A. C. Sullivan, R. R. McLeod, C. N. Bowman // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2018. — Vol. 11. — № 1. — P. 1217–1224.
- [3] **Parthenopoulos, D. A.** / D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis // *Science*. — 1989. — № 45. — P. 843.
- [4] Kawata, Y. / Y. Kawata, H. Ishitobi, S. Kawata // *Opt. Lett.* — 1998. — № 23. — P. 756.
- [5] **Stampfl, J.** Multiphoton Lithography Techniques, Materials and Application / J. Stampfl, R. Liska, A. Ovsianikov. — Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017. — 386 p.
- [6] **Loskutov, V. A.** / V. A. Loskutov, V. V. Shelkovnikov // *Russ. J. Org. Chem.* — 2006. — № 42. — P. 298.
- [7] **Steinberg, I. Sh.** Two-photon recording of microholograms in photopolymer materials with new cationic thioxanthone photoinitiators / I. Sh. Steinberg, V. A. Loskutov, V. V. Shelkovnikov, Yu. A. Shepetkin // *Optics Communications*. — 2008. — Vol. 281. — P. 4297–4301.
- [8] **Kogelnik, H.** // *Bell Syst. Tech. J.* — 1969. — Vol. 48. — P. 299.
- [9] **Ge, X.** Visible-Light Initiated Free-Radical/Cationic Ring-Opening Hybrid Photopolymerization of Methacrylate/Epoxy: Polymerization Kinetics, Crosslinking Structure, and Dynamic Mechanical Properties / X. Ge, Q. Ye, L. Song, A. Misra, P. Spencer // *Macromol. Chem. Phys.* — 2015. — № 216. — P. 856–872.
- [10] **Nowers, J. R.** The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system / J. R. Nowers, B. Narasimhan // *Polymer*. — 2006. — № 47. — P. 1108–1118.
- [11] **Schissel, S. M.** Enhancing epoxide kinetics and tuning polymer properties using hydroxylcontaining (meth)acrylates in hybrid photopolymerizations / S. M. Schissel, J. L. P. Jessop // *Polymer*. — 20019. — № 161. — P. 78–91.