

文章编号: 1001-3806(2011)04-0461-07

## 有机-无机纳米复合光聚物材料的研究进展

何飞, 黄明举\*

(河南大学 光学与光子技术研究所 光电信息材料与器件重点学科开放实验室, 开封 475004)

**摘要:** 在聚合物中掺杂无机纳米粒子制备的有机-无机纳米复合光聚物材料是一种新型的光聚物全息记录材料。介绍了光致聚合物从传统的纯有机型到有机-无机纳米复合型的发展状况, 讨论了掺杂对纯有机光聚物全息存储性能的改变, 展望了掺杂光聚物的潜在应用优势和发展前景。

**关键词:** 全息; 光致聚合物; 无机纳米粒子; 有机-无机纳米复合

**中图分类号:** O438.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.04.007

## Evolution of organic-inorganic hybrid photopolymer material

HE Fei, HUANG Ming-ju

(Key Discipline Open Laboratory of Optoelectronic Information Materials and Devices, Optics and Photon Technology Institute, Henan University, Kaifeng 475004, China)

**Abstract:** The incorporation of inorganic nanoparticles into photopolymer is a new way to produce organic-inorganic hybrid photopolymer holographic storage material. The progress from the conventional all-organic type to the organic-inorganic photopolymer was introduced. The nanoparticles uniformly dispersed in all-organic photopolymer significantly improve the performance of holographic recording material. The potential application advantages and the prospect of organic-inorganic hybrid photopolymer were forecasted.

**Key words:** holography; photopolymer; inorganic nanoparticle; organic-inorganic hybrid

### 引言

随着“知识爆炸”, “信息爆炸”以及多媒体信息的日益增多, 对存储容量大、存取时间短和价格低廉的全息存储技术提出了新的要求, 也推动了全息存储技术的发展。全息技术的发展在很大程度上取决于全息存储新型记录材料的研发。由于光致聚合物材料具有噪声小, 不需要后期化学处理, 自显影和成型灵活, 成本低廉, 制造工艺简单, 并易大规模、大面积生产等优点而被认为是最有可能被最先用来作海量全息存储的记录材料。衡量全息光聚物性能的两个重要标准是折射率调制制度和维度稳定性。高的折射率调制制度是全息存储获得高衍射效率和大动态范围的保证, 良好维度稳定性可以抑制全息曝光过程中聚合物收缩进而避免记录光栅失真。但是, 纯有机光聚物有限的实用性很难满足以上两个重要条件, 这就限制了材料的存储能力和应用范

围<sup>[1]</sup>。于是, 人们深入研究并开发出一种高灵敏度(约为  $10^3 \text{ cm}^2/\text{J}$ )、低分散性(双向散射分布函数小于  $10^{-5}$ )、反射全息空间分辨率大于  $1000 \text{ line/mm}$ 、较大的光诱导变量( $\Delta n > 10^{-2}$ )、低收缩(小于 0.1%)、可长时间保存等高性能光聚物材料已经迫在眉睫。2002年, SUZUKI 等人在甲基丙烯酸基光致聚合物/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的研究中发现, 聚合过程中自由单体和纳米粒子的反向扩散导致在材料中形成有机-无机复合光栅, 从而提高了材料的曝光灵敏度和折射率调制度, 同时发现纳米粒子的内含物在全息曝光时体积收缩效应被显著地抑制, 使这种材料具备一定的抗收缩能力。其后几年中, TOMITA, KIM, NAYDENOVA, PRAMITHA 和 LING 等人通过不断的研究证明, 无机纳米粒子的加入使光致聚合物材料在高密度数字全息存储领域具有广阔的应用前景。

下面将介绍传统的纯有机光致聚合物材料的存储机理和光化动力学, 然后介绍有机-无机纳米复合光致聚合物材料的存储机理和发展状况。

### 1 传统的纯有机光致聚合物的存储机理和光化动力学

#### 1.1 纯有机光聚物的存储机理

光聚物是通过光化学反应的原理来存储信息的。

基金项目: 省部共建河南大学科研基金资助项目 (SGBJ090513)

作者简介: 何飞 (1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事高密度全息存储方面的研究。

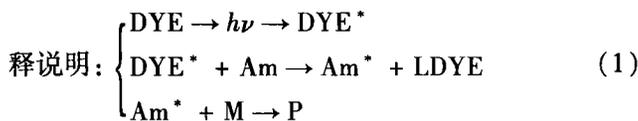
\* 通讯联系人。E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2010-09-21; 收到修改稿日期: 2010-10-08

光致聚合过程是小分子或单体结合成大分子或聚合物的过程,其效应是在光照情况下,光敏剂吸收相应敏感波长光波变成激发体,接着激发体把能量传给引发剂,被激发的引发剂继而生成可引发聚合的自由基,于是聚合反应开始,链增长过程进行,直到单体耗尽<sup>[2]</sup>。

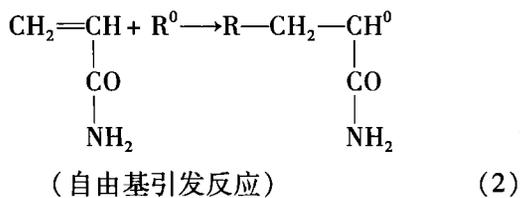
## 1.2 纯有机光聚物的光化动力学

光聚合反应机理可以用如下反应方程式<sup>[3]</sup>来解释说明:



式中,DYE为光敏剂;DYE\*为激发态光敏剂;LDYE为漂白态光敏剂;P为聚合物;Am为胺;Am\*为激发态胺;M为单体。光聚物自由基聚合反应通常分为3个阶段,分别是链引发、链增长和链终止<sup>[4]</sup>。

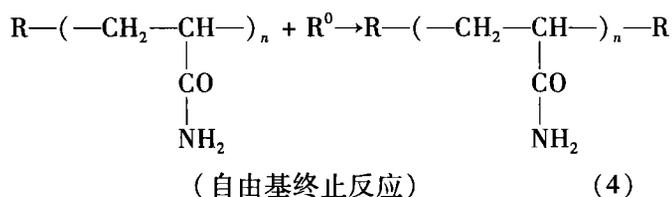
1.2.1 链引发 链引发反应是形成单体自由基活性种的反应。引发过程由两步组成:第1步,经多种方法产生带自由基的活性种,被称为初级自由基;第2步,初级自由基与单体加成,形成单体自由基。单体自由基形成后,继续与其它单体加成聚合使之链增长。



1.2.2 链增长 在链引发阶段形成的单体自由基,仍具有活性,能打开第2个单体的双键,形成新的自由基。新自由基活性并不衰减,继续与其它单体结合生成单体单元更多的链自由基。这个过程称为链增长反应,实际上是自由基与单体连续的加成反应。



1.2.3 链终止 链终止反应时自由基活性中心的消失,它是2个自由基之间的双分子反应。



正是这种聚合反应使光聚物曝光的地方经过处理后形成网状的交联结构,从而使有机高分子结构变化,促进相应的物理特性也随之改变,比如密度发生了变化、造成感光部分与未感光部分密度产生差异,因而折射率随感

光量而分布,于是记录一幅折射率随光强分布的位相型光栅。此外,这种聚合反应还常伴有链转移反应的发生。自由基向某些物质转移后能形成稳定的自由基,无力再引发单体进行聚合,最后只能与其它自由基相互作用而双基终止。例如氧的作用,使初期无聚合物形成,出现了所谓的“诱导期”,这种现象称为氧阻聚作用。

## 2 有机-无机纳米复合光聚物的存储机理

应用纳米粒子改善有机聚合物性能的成功实例已有不少报道,其原理是将纳米粒子分散到聚合物基体中并保证它们相容(见图1),由于纳米粒子粒径小,比

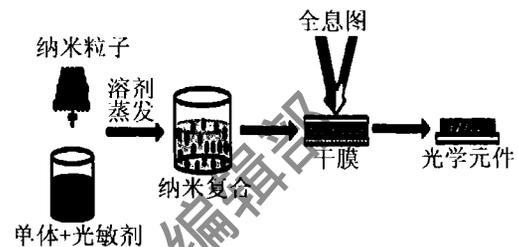


图1 掺杂纳米粒子制备光聚物装配原理图

表面积大,其表面活性原子所占比例增多,表面能迅速增大,处于表面的活性原子极易与其它原子结合,其结果使有机聚合物中的大分子链靠纳米粒子联系起来,即聚合物基体与纳米粒子界面的某种残余链或活性原子(官能团)所“键合”,从而实现了应用纳米粒子体积效应和表面对有机聚合物性能进行改善<sup>[5]</sup>。纳米粒子均匀分散在光活性流动单体中,由于空间光照强度的不均匀性导致了引发剂的分裂,从而产生自由基,后来在自由基的参与下,单体反应导致了连续的聚合,即单体在亮区聚合。聚合过程减弱了单体在亮区的化学势能,使它们由暗区扩散到亮区。非光敏的纳米颗粒没有参与聚合,并且由于单体的消耗导致它们在亮区的化学势能增加,以相反的扩散形式由亮区移动到暗区。这个过程中各向异性的聚合产生的热动力使纳米粒子的相分离,分子质量的增加导致胶体的聚合,进而形成了浓度梯度。光聚物体系中纳米粒子重新分布机制可用两种单体来描述:一种是单功能基的低活性单体,它能与纳米粒子在暗区相互扩散;另一种是多功能性的高活性单体,它能使纳米粒子很容易分离。单功能基单体和纳米粒子的高相容性可能有利于提高纳米粒子的扩散性能,而两种单体以及低聚物和短聚合链的扩散作用都有利于纳米粒子的重新分布,从本质上来说,光聚物中的相对扩散一直持续到光聚合反应结束。全息记录开始后,高活性单体从暗区向亮区扩散且在亮区被消耗,进而形成了浓度梯度,这种反方向的相互扩散导致聚合物和纳米粒子具有选择性的周期分布(见图2),由于亮区和暗区组成成分和密度的不同最终形成高对比度的折射率光栅<sup>[6]</sup>。研究

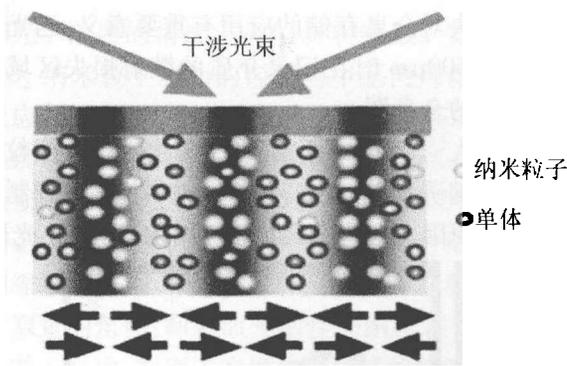


图2 掺杂纳米粒子光聚物体系的全息光栅形成

人员也分别采用不同的测试方法验证了单体和纳米粒子相向扩散的行为,其中有SUZUKI和TOMITA等人<sup>[7-8]</sup>的电子探针射线显微分析(electron probe micro-analyzer, EPMA)法和全息光栅相移跟踪法;VAIA等人<sup>[9]</sup>通过掺入不同种类的纳米粒子,用拍摄电镜图片来验证纳米粒子与单体成周期性分布,还引入方波粒度函数计算出折射率调制度,间接地说明折射率调制

光栅是由单体和纳米粒子间隔分布形成的。

在有机-无机纳米复合全息存储中,两束相干光照射时无机纳米粒子在光聚物中充当一种能移动的共单体成分,纳米粒子的加入提高了折射率调制度,增强了维度稳定性,延长了保存期限,抑制了氧阻聚。

## 2.1 有机-无机纳米复合提高光聚物的折射率调制度

有机-无机纳米复合材料的折射率调制度可以通过调节无机相与有机相的比率进行控制。传统的纯有机光聚物的折射率调制度能达到的最大值约是 $10^{-3}$ ,无机纳米粒子的折射率具有较宽的变化范围。例如:在589nm波长下, $n_{\text{TiO}_2} = 2.55$ , $n_{\text{SiO}_2} = 1.59$ , $n_{\text{ZrO}_2} = 2.1$ ,远高于聚合物基体的折射率 $n_{\text{host}} = 1.55$ ,因此将其与聚合物复合,将明显提高全息记录材料的折射率调制度。在表1中可以看到,纯有机光聚物添加无机粒子之后折射率调制度均有不同程度的提高,尽管这些粒子的种类和折射率不同。

表1 有机光致聚合物掺杂不同无机纳米粒子的参量比较一览表

| 参考文献及其研究者                         | 光聚物中单体成分 | 记录材料的相 | 纳米粒子的种类                            | 纳米粒子的大小/nm | 纳米粒子的含量  | 分辨率/(line·mm <sup>-1</sup> ) | 最大折射率调制度   | 散射特性   |
|-----------------------------------|----------|--------|------------------------------------|------------|--|------------------------------|--|--|
| VAIA et al. <sup>[9]</sup>        | 丙烯酸酯     | 液态溶胶   | gold                               | 5          |  | 1250                         | $15.4 \times 10^{-3}$  | —  |
| SUZUKI et al. <sup>[10]</sup>     | 甲基丙烯酸酯   | 干膜     | TiO <sub>2</sub>                   | 15         | 0.15 (体积分数)  | 1000                         | $5.1 \times 10^{-3}$   | 20%,<br>$\lambda = 633\text{nm}$                                     |
| SUZUKI et al. <sup>[11]</sup>     | 甲基丙烯酸酯   | 干膜     | SiO <sub>2</sub>                   | 36         | 0.06 (体积分数)  | 1000                         | $14 \times 10^{-3}$  | 20%,<br>$\lambda = 633\text{nm}$                                     |
| SANCHEZ et al. <sup>[12]</sup>    | 紫外光敏丙烯酸酯 | 液态溶胶   | TiO <sub>2</sub>                   | 4          | 0.3 (质量分数)   | 2000                         | $15.5 \times 10^{-3}$  | 12%,<br>$\lambda = 633\text{nm}$                                     |
| SUZUKI et al. <sup>[13]</sup>     | 丙烯酸酯     | 干膜     | TiO <sub>2</sub>                   | 3          | 0.15 (体积分数)  | 1000                         | $4 \times 10^{-3}$   | <1%,<br>$\lambda = 633\text{nm}$                                     |
| KIM et al. <sup>[14]</sup>        | 丙烯酸酯     | 干膜     | SiO <sub>2</sub>                   | 10~12      | 0.0125 (体积分数)  | 1130                         | $<10^{-3}$   | —  |
| SAKHNO et al. <sup>[15]</sup>     | 丙烯酸酯     | 液态混合物  | TiO <sub>2</sub> 和ZrO <sub>2</sub> | 6~8        | 0.1(质量分数,TiO <sub>2</sub> )和0.08(质量分数,ZrO <sub>2</sub> ) | 1050                         | $16.6 \times 10^{-3}$<br>(TiO <sub>2</sub> ), $12.5 \times 10^{-3}$<br>(ZrO <sub>2</sub> ) | $d = 20\mu\text{m}$ ,<br>掺杂质量<br>分数为0.3,<br>$\lambda = 633\text{nm}$ |
| NAYDENOVA et al. <sup>[16]</sup>  | 丙烯酸酰胺    | 干膜     | Si-MFI                             | 60         | 0.04 (质量分数)  | 2000                         | $3.5 \times 10^{-3}$   | <6%,<br>$d = 40\mu\text{m}$ ,<br>$\lambda = 633\text{nm}$            |
| GOLDENBERG et al. <sup>[17]</sup> | 丙烯酸酯混合物  | 液态溶胶   | Au                                 | 1.5~3      | 0.015 (质量分数)   | —                            | $7.5 \times 10^{-3}$   | $\lambda = 633\text{nm}$   |

光聚物全息记录材料另一个重要问题是散射。根据丁达尔效应,当分散粒子的直径大于入射光波波长时,光投射到粒子上就被反射。如果直径小于入射光波的波长,光波可以绕过粒子而向个方向传播,发生散射,散射出来的光,即所谓乳光。纳米粒子直径比可见光波长(390nm~780nm)小得多,所以纳米粒子分散系以散射作用为主。有机-无机纳米复合光聚物发生散射的主要原因是纳米粒子或者部分聚集的纳米粒子和

高分子不连续界面间的瑞利散射,最初报道 $40\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 厚度的纳米复合光聚物散射达到20%<sup>[10-11]</sup>。通常可以用不同的方法解决散射问题:(1)最早提出的是使用折射率较小的纳米粒子,实验证明,小折射率的纳米粒子(如ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>等)有利于减少纳米复合光聚物的散射<sup>[13,15]</sup>;(2)使用尺寸较小的纳米粒子<sup>[12,15]</sup>,其实,小尺寸的微粒不仅可以避免因瑞利散射带来的负面影响,而且还会引起微粒与基体折射率

匹配而得到光学透明的纳米复合材料<sup>[13]</sup>; (3) 掺杂前, 应对纳米粒子表面进行修饰, 使其在聚合物中均匀分散, 防止团聚<sup>[15]</sup>。另外, 根据瑞利散射公式, 还可以从以下方面减小散射损失: 使用波长较大、强度较小的光波作为入射光, 分散相的折射率与分散介质的折射率相差不大, 保证纳米粒子最优化的掺杂浓度等。总之,

减小散射损失对全息存储的应用有重要意义, 当光敏层厚度超过 500 $\mu\text{m}$  时在记录介质的散射损失区域可以记录大量的全息图。

KIM 等人<sup>[14]</sup> 有研究证据表明, 亲水性纳米微粒其界面间的氢键诱致极性改变是掺杂材料折射率调制度提高的主要原因。杂化光聚物界面结构见图 3。光聚

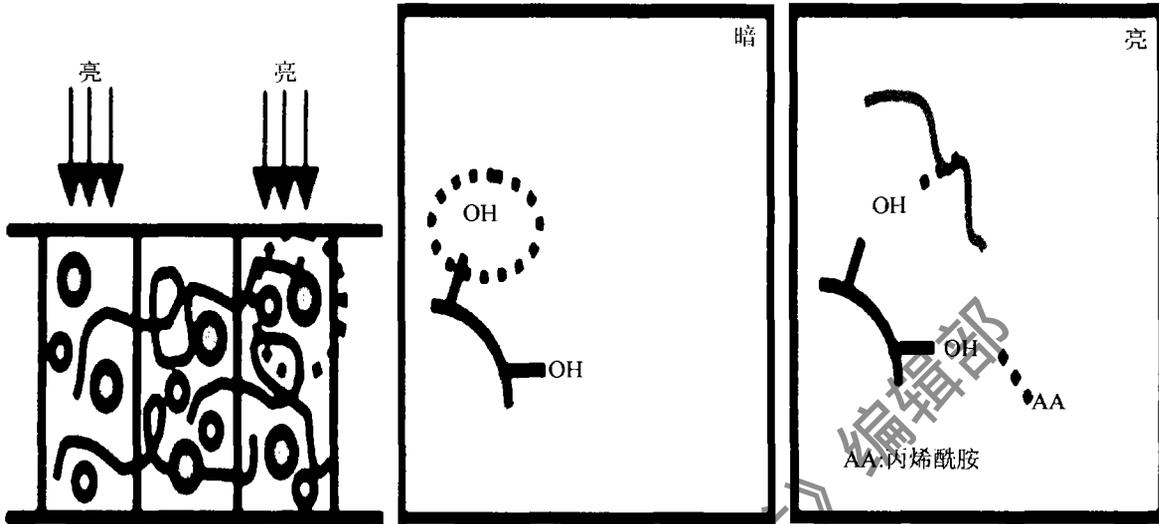


图3 杂化光聚物界面间结构  
a—暗区 b—亮区

合以前, 单体分子和纳米粒子诱导效率高的氢键, 然后单体分子聚合成高分子。光聚合以后, 高分子链中的基体和纳米粒子可能在亮区形成氢键, 单体分子向亮区扩散形成浓度梯度致使衰弱的氢键在暗区。在亮区和暗区之间氢键的强度不同可能导致折射率调制度的增加。

## 2.2 有机-无机纳米复合增强了光聚物的维度稳定性

对于理想的全息存储来说, 材料的维度稳定性是影响光聚物应用于全息存储的一个重要因素, 主要是指存储过程中体积的稳定性, 即是否发生形变。这种形变不仅使最佳读出条件发生变化, 还会造成信息丢失, 使衍射效率降低, 严重影响全息图的再现质量<sup>[18]</sup>。聚合反应过程中材料缩皱是光聚物材料的本征特性之一, 然而研究人员分别根据自己的体系报道了有机-无机纳米复合材料显著的抗缩皱能力, 从而减小材料的形变, 提高图像保真度和维度稳定性。

NAYDENOVA 等人<sup>[19]</sup> 将 Si-MFI 纳米粒子掺入光聚物, 明显地抑制了角度选择曲线的偏移(如图 4 所示)。原因可以从聚合机制分析, 在乙烯基团聚合过程中, 单体的双链结构转变成聚合物主干中的单链结构, 体积缩小; 除此之外, 在聚合之前, 单体之间的距离不能小于它们之间的范德瓦尔斯半径之和, 而在聚合之后, 单体通过共价键结合, 因此, 两个相邻单体之间的距离缩短, 所以聚合的结果使体积减小和衍生物密度增加, 体积缩皱也就出现, 且比较明显。当在材料中

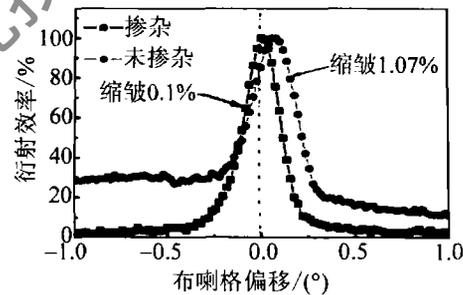


图4 掺杂 Si-MFI 样品和未掺杂样品相应的角度选择曲线

加入适量的无机纳米粒子, 纳米粒子就可以均匀地分散到活性长链中, 由于粒子本身的硬度, 在聚合物长链中起到了一定的支撑作用, 使材料在曝光过程中不易发生形变, 导致布喇格偏移角减小。

KIM 等人<sup>[20]</sup> 根据他们的体系(见图 5) 阐述了在纯有机光聚物中掺入表面经修饰具有光活性的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子作为共单体成分, 它在不影响光聚物灵敏度

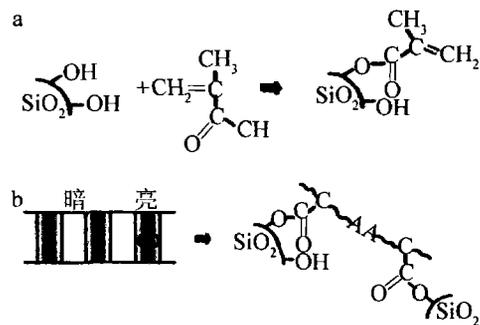


图5 a—表面光活性的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的综合结构图 b—光聚合过程中的缩皱概念说明图

和光学性质的情况下抑制材料缩皱。如图 5a 所示,  $\text{SiO}_2$  纳米粒子表面的羟基与甲基丙烯酰氯发生化学反应, 表面的羟基转变为甲基丙烯酸基团与傅里叶转换红外光谱仪发现的结果吻合, 通过热重分析法对质量损失分析得出质量结合比率是 0.025 (质量分数)。图 5b 中从概念上描述了光聚物的聚合结构和  $\text{SiO}_2$  抑制缩皱的机理。 $\text{SiO}_2$  纳米粒子在抑制缩皱方面扮演了双重的角色: 即表面光活性的纳米粒子通过化学键合并入光栅, 抑制了光聚物聚合链的移动, 这样就抑制了自由体积的改变, 进而抑制了记录光栅的缩皱; 另外, 在光聚合过程中, 坚硬的纳米粒子抑制自由体积改变的同时也提高了记录光栅的刚度, 这也起到了抑制缩皱的作用。

### 2.3 有机-无机纳米复合延长了光聚物的保存期

作为信息的存储, 要求保存时间足够长, 而对高密度全息存储这样的海量存储器, 更是如此。保存期是衡量材料保存时间的重要参量, 也是表征全息存储材料性能的参量之一。JOHN 等人<sup>[21]</sup> 采用将铜掺入光聚物中来延长材料的保存期, 样品中掺杂浓度的不同决定了衍射效率不同(见图 6)。从图 6a 可知, 不掺杂样

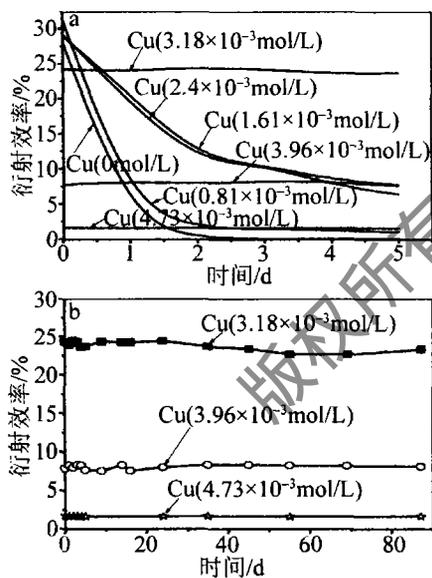


图 6 a—不同浓度的铜掺入样品的衍射效率图 b—稳定的衍射效率产品的衍射效率在 48h 内从 28% 下降到 0.23%, 掺杂浓度小于  $3.18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的样品在保存过程中衍射效率也会减小, 但与不掺杂样品相比, 减小的速度缓慢一些。图 6b 中最明显的观察点是当掺杂浓度达到或者大于  $3.18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  后, 衍射效率在 3 个月内没有变化, 但是衍射效率随着铜浓度的增大而减小。即铜的最优化掺杂浓度为  $3.18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 此时没有单体扩散, 也没有发生铜的光交联反应。所以, 已曝光光

栅更加稳定, 衍射效率能维持在 24% 超过 3 个月的时间, 这说明有机-无机纳米复合材料是能够长时间保存的全息记录材料。

PRAMITHA 等人<sup>[22]</sup> 研究了将银离子在最优化浓度下掺入光聚物时, 能够明显地延长曝光后存储时间和曝光前保存时间(见图 7)。衍射效率与光栅存储时

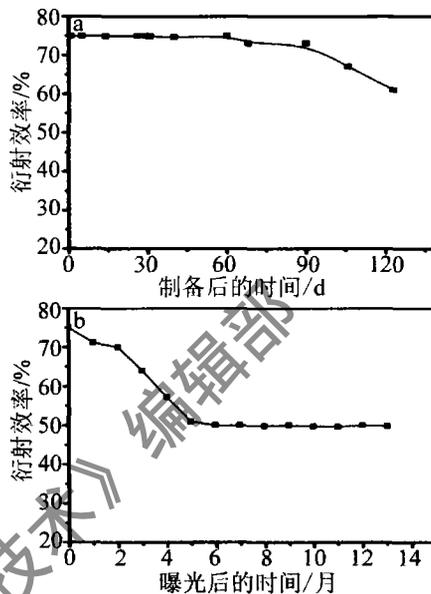


图 7 a—衍射效率与存储时间的关系曲线 b—衍射效率与保存时间的关系曲线

间的关系如图 7a 所示, 把记录后的光栅放在黑色的箱子里, 并且没有进行后曝光处理, 存放地点要求温度  $28^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ , 相对湿度是  $45\% \sim 55\%$ , 用低能量的 He-Ne 激光器 ( $1 \mu\text{W}$ ,  $632\text{nm}$ ) 提供读出光。曝光 3 个月后的光栅衍射效率仍然约等于 70%, 甚至曝光 1 年后衍射效率仍达到 50%, 这种材料几乎适合所有全息存储的应用。记录光栅在 1 年的保存时间里衍射效率从 75% 下降到 50% 的原因可能是: 聚乙烯醇与银离子之间由弱离子的交联形成的状态不稳定, 曝光时没有反应完全的单体进一步向干涉区域扩散, 导致衍射效率减小。衍射效率与干膜保存时间的关系如图 7b 所示, 把最优掺杂浓度的未曝光干膜放在黑色的箱子里(存放地点的温度是  $28^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ , 相对湿度是  $45\% \sim 55\%$ ), 发现 3 个月后曝光干膜衍射效率仍然达到 70%, 4 个月后曝光衍射效率仍高 60%。衍射效率略微的降低是由于保存的干膜中单体的聚合。不管是已曝光的光栅还是未曝光的干膜, 在保存时它们的衍射效率只是略微的减小, 这说明有机-无机纳米复合材料是适合长时间保存的材料。

KUGE 等人<sup>[23]</sup> 研制出将金纳米粒子掺杂到光聚物中进行烘烤的方法, 能够制备出稳定的并且适宜长时间保存的全息材料。

## 2.4 有机-无机纳米复合抑制了光致聚合过程中的氧阻聚

含丙烯酸单体的全息光聚物在存储时,丙烯酸的固化过程受到氧分子的抑制作用。氧分子在光聚物中的浓度一般是  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 。因与引发剂单体三重态先驱体的相互作用速率常数为  $1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \sim 5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在曝光的初始阶段,氧分子的猝灭作用实际上抑制了引发剂自由基的产生。此外,  $\text{O}_2$  能够形成过氧化物自由基,因此,只要稳定态  $\text{O}_2$  的浓度足够高,就会阻碍了全息图的形成<sup>[24]</sup>。  $\text{O}_2$  在光聚物中的作用如图 8 所示。在试验过程中,为了

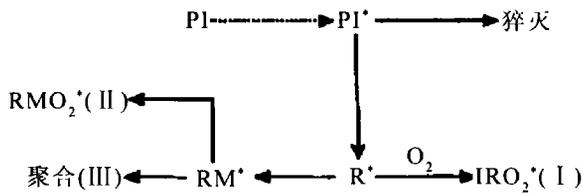


图 8  $\text{O}_2$  在光聚合化过程中的作用原理

防止周围空气中的氧扩散进将要曝光的光聚物干膜中,用两个玻璃衬底将其密封住。但是,这种处理方式不能有效抑制一开始溶于干膜中的氧形成过氧化基,进而产生阻聚或者严重延迟聚合过程,该时间段内没有发生光致聚合反应,若用低强度记录光源这种现象将会更加明显。这些有害的效应为全息记录材料的光聚合带来困难,所以必须除去  $\text{O}_2$  的作用。例如:在全息复用技术中,常需要预先曝光一段时间来减小氧阻聚,当其低于临界值时聚合过程才能开始。虽然采用预曝光方法能有效的抑制氧阻聚,但是在预曝光过程中却消耗掉了一部分光敏剂,相应地降低了材料的灵敏度<sup>[25]</sup>。

为解决全息存储中的这一大难题,利用纳米粒子优越的物理、化学和机械性能,把它掺入光聚物中能从根本上有效地抑制氧阻聚效应。有机-无机纳米复合能够抑制氧阻聚可能的原因可从以下方面考虑:(1) 纳米粒子作为共单体加入光聚物中增大了体系中单体的浓度,致使氧气在光聚物中的浓度和扩散速率均下降,达到了抑制氧阻聚作用的目的;(2) 纳米粒子的加入可能会刺激单体在光聚物中迅速扩散,催化了光聚物固化速率,缩短了诱导时间,减少了氧的影响,从而抑制了氧阻聚作用;(3) 表面光活性的纳米粒子极其活跃,它的表面原子配位不足,有较强的吸附性。纳米粒子可能会吸附或消耗掉纳米复合体系中一部分氧,减少了氧的影响,起到了抑制氧阻聚的作用。另外, LING 等人<sup>[26-27]</sup>报道了在有机-无机纳米复合光聚物里再加入硫醇能够明显地抑制氧阻聚作用,此时,除了无机纳米粒子的作用外,还可以从有机化学的角度分析。

由于硫醇极易氧化,在弱氧化剂的作用下硫氢键断裂,两分子硫醇结合成二硫化物:  $2\text{RSH} \xrightarrow{[\text{O}]}\text{R-S-S-R}$ ; 同时,二硫化物也可以进一步被氧化成较高价的化合物<sup>[28]</sup>,这样可以大量地消耗掉体系中的氧。而且过氧化氢自由基易与硫醇反应产生的硫自由基能引发丙烯酸酯链的反应,大大缩短了光诱导时间有利于光致聚合迅速完成<sup>[29]</sup>。

## 3 结束语

有机-无机纳米复合光致聚合物中纳米粒子独特的光学性质和化学性质使其在综合光学和多功能全息装置方面有巨大的应用潜力,并将引起全息存储材料的变革。例如:全息数据存储,全息光学元件,窄带光滤波器,光互连,波导耦合,光电转换液晶光栅,光子晶体,3 维显示器以及光通信领域的广泛应用<sup>[1,30]</sup>。最近有研究者<sup>[31-32]</sup>将沸石添加到光聚物中,发现很容易发展不可逆的全息湿度指示器,这样就可以人为地控制人们生活环境的温度和湿度。

有机-无机纳米复合光致聚合物材料兼具有有机材料(质轻、柔韧、抗冲击及优异的加工性能)和无机纳米(良好的耐化学性、高的热稳定性和硬度)的优点,近期已成为材料科学中的研究热点。众多的合成方法和丰富的原料为实现有机-无机纳米复合材料的裁剪和设计提供了广阔的空间。有机-无机纳米复合光聚物与纯有机光聚物相比除了以上介绍的优势外,还具有较高的分辨率,较高的灵敏度,较短的响应时间,较大的动态范围等等,促使全息存储体系正逐步接近理论极限。因此,有机-无机纳米复合光致聚合物是全息存储最适合、最有发展前途的材料,并且随着研究的日益深入,该材料的实用化和商品化将为期不远,同时也进一步奠定了全息存储是最有希望的下一代数据存储技术的基础。

## 参 考 文 献

- [1] TOMITA Y. Holographic assembly of nanoparticles in photopolymers for photonic applications [EB/OL]. [2006-12-12]. <http://spie.org/x8520.xml? Article ID = x8520>.
- [2] LI Sh J, JI C G. Theory and application of macromolecule photochemistry [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003: 103-110 (in Chinese).
- [3] YAO H W, HUANG M J, CHEN Z Y *et al.* Acrylamide-based photopolymer used for holographic recording [J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5060: 199-202.
- [4] DENG Y X, LIU Zh X, FENG K C. Macromolecule chemistry, physics and application foundation [M]. Beijing: Higher Education Press, 1997: 75-106 (in Chinese).
- [5] LI L, XIANG H. Nano-materials and nano-technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1-10 (in Chinese).
- [6] CHIKAMA K, MASTUBARA K, OYAMA S, *et al.* Three-dimension-

- al confocal Raman imaging of volume holograms formed in ZrO<sub>2</sub> nanoparticle-photopolymer composite materials [J]. *Applied Physics*, 2008, 103(11):113108/1-113108/6.
- [7] TOMITA Y, CHIKAMA K, NOHARA Y, *et al.* Two dimensional imaging of atomic distribution morphology created by holographically induced mass transfer of monomer molecules and nanoparticles in a silica-nanoparticle-dispersed photopolymer film [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(10):1402-1404.
- [8] TOMITA Y, SUZUKI N, CHIKAMA K. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(8):839-841.
- [9] VAIA R, DENNIS C, NATARAJAN L, *et al.* One step, micrometer-scale organization of nano-and mesoparticles using holographic photopolymerisation: a generic technique[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(21):1570-1574.
- [10] SUZUKI N, TOMITA Y, KOJIMA T, *et al.* Holographic recording in TiO<sub>2</sub> nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(22):4121-4123.
- [11] SUZUKI N, TOMITA Y. Silica-nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymers with net diffraction efficiency near 100% [J]. *Applied Optics*, 2004, 43(10):2125-2129.
- [12] SANCHEZ C, ESCUTI M, HEESH C, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanoparticle-photopolymer composites for volume holographic recording [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(10):1623-1629.
- [13] SUZUKI N, TOMITA Y, OHMORI K, *et al.* Highly transparent ZrO<sub>2</sub> nanoparticles-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording [J]. *Optics Express*, 2006, 14(26):12712-12719.
- [14] KIM W, JEONG Y, PARK J. Nanoparticle-induced refractive index modulation of organic-inorganic hybrid photopolymer[J]. *Optics Express*, 2006, 14(20):8967-8973.
- [15] SAKHNO O, GOLDENBERG L, STUMPE J, *et al.* Surface modified ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded inorganic photopolymers for highly effective and UV-stable volume holograms[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(21):105704-105709.
- [16] NAYDENOVA I, SHERIF H, MINTOVA S, *et al.* Holographic recording in nanoparticle-doped photopolymer [J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6252:6252/1-6252/6.
- [17] GOLDENBERG L, SAKHNO O, SMIRNOVA T, *et al.* Holographic composites with gold nanoparticles; nanoparticles promote polymer segregation[J]. *Chemical Material*, 2008, 20(14):4619-4627.
- [18] KOEGLNIK H. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell System Technical Journal*, 1969, 48(21):2909-2947.
- [19] NAYDENOVA I, MINTOVA S, MARTIN S, *et al.* Nanocomposites for novel holographic applications [EB/OL]. [2008-02-05]. <https://spie.org/x19336.xml?ArticleID=x19336>.
- [20] KIM W S, JEONG Y C, RARK J K, *et al.* Organic-inorganic hybrid photopolymer with reduced volume shrinkage[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(1):012106/1-012106/3.
- [21] JOHN B M, JOSEPH R, SREEKUMAR K, *et al.* Copper doped methylene blue sensitized poly(vinyl alcohol)-acrylamide films for state diffraction efficiency[J]. *Applied Physics*, 2006, 45(1):8686-8690.
- [22] PRAMITHA V, NIMMI K P, SUBRAMANYAN N V, *et al.* Silver-doped photopolymer media for holographic recording[J]. *Applied Physics*, 2009, 48(12):2255-2261.
- [23] KUGE K, NAKAO T, GOTO Y, *et al.* Preparation of a hologram composed of a striped gold layer using photographic materials [J]. *Applied Physics*, 2006, 100(1):013102/1-013102/5.
- [24] LOUGNOT D J, TURCK C, LEROY-GAREL C. New holographic recording materials based on dual-cure photopolymer systems [J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3417:165-171.
- [25] FIMIA A, LOPEZ N, MATEOS F, *et al.* Elimination of oxygen inhibition in photopolymer systems used as holographic recording materials[J]. *Modern Optics*, 1993, 40(4):699-706.
- [26] LING F R, DAN L, ZHOU H, *et al.* Influence of thiol on the holographic properties of silica nanoparticle-embedded acrylate photopolymer films[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(36):206-208.
- [27] LING F R, DAN L, YAO J Q, *et al.* Effect of thiol on the holographic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticle dispersed acrylate photopolymer films[J]. *Journal of Optics*, 2008, A10(7):075303-075307.
- [28] XU W L. *Organic chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2008:179 (in Chinese).
- [29] LI Sh J, JI C G. *Theory and application of macromolecule photochemistry* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003:207 (in Chinese).
- [30] HKRUG H, SCHMIDT H. Organic-inorganic nanocomposites for micro optical applications[J]. *New Journal Chemistry*, 1994, 18(10):1125-1134.
- [31] BABEVA T, TODOROV R, MINTOVA S, *et al.* Optical properties of silica MFI doped acrylamide-based photopolymer[J]. *Journal of Optics*, 2009, A11(2):024015/1-024015/8.
- [32] LEITE E, NAYDENOVA I, PANDEY N, *et al.* Investigation of the light induced redistribution of zeolite Beta nanoparticles in an acrylamide-based photopolymer [J]. *Journal of Optics*, 2009, A11(2):024016/1-024016/9.

## (上接第460页)

- resistance of laser clad Cr<sub>13</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>-based metal silicide coating on titanium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(6):936-939 (in Chinese).
- [5] VILLARS P, PRINCE A, OKAMOTO H. *Handbook of ternary alloy phase diagrams*[J]. New York: ASM International, 1995:1628.
- [6] TANG H B, FANG Y L, WANG H M. Microstructure and dry sliding wear resistance of a Cr<sub>13</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> ternary metal silicide alloy[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(7):1773-1783.
- [7] FANG Y L, WANG H M. High-temperature sliding wear resistance of a ductile metal-toughened Cr<sub>13</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> ternary metal silicide alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433(1/2):114-119.
- [8] HE Y Zh, SI S H, YUAN X M, *et al.* Microstructures and properties of laser clad Co-based metal-ceramics lasers[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(9):1144-1148 (in Chinese).
- [9] LIU Zh J, JI J, DONG X Q, *et al.* Wear resistance and behavior of hard phases in high temperature[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 1999, 20(2):120-125 (in Chinese).
- [10] LA P Q, XUE Q J, LIU W M, *et al.* Tribological properties of Ni<sub>3</sub>Al-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite coatings under liquid paraffin lubrication [J]. *Wear*, 2000, 240(1/2):1-8 (in Chinese).
- [11] SHAN J G, REN J L, DING J Ch, *et al.* Microstructure and wear resistance of Cr powder alloying layers on cast iron[J]. *Laser Technology*, 2004, 28(1):1-5 (in Chinese).
- [12] LIU X B, WANG H M. The influence of processing parameters on laser cladding composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Laser Technology*, 2006, 30(1):87-91 (in Chinese).