



УДК 535.417, 535.015

ФОТО- И ТЕРМОДЕГРАДАЦИЯ ГОЛОГРАММ, ЗАПИСАННЫХ В НАНОКОМПОЗИТЕ

Е.Б. Шекланова^а, И.Ю. Денисюк^а, А.В. Быков^а^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская ФедерацияАдрес для переписки: denisiuk@mail.ifmo.ru**Информация о статье**

Поступила в редакцию 16.04.18, принята к печати 18.05.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-695-699

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Шекланова Е.Б., Денисюк И.Ю., Быков А.В. Фото- и термодеграция голограмм, записанных в нанокompозите // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 4. С. 695–699. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-695-699

Аннотация

Рассмотрены стабильность и деградация голограммы, записанной в фотополимеризующемся нанокompозите как при хранении, так и при внешних воздействиях – нагреве до температуры стеклования полимерной матрицы и экспозиции ультрафиолетовым излучением. Проведено сравнение составов с различными наночастицами, показано отличие в термостойкости записанных голограмм, найдены оптимальные соотношения компонентов, обеспечивающие наименьшую деградацию. Голограммы записаны на нанокompозиционном материале, представляющем собой жидкую фотополимеризующуюся мономерную композицию, содержащую наночастицы ZnO или SiO₂ и фотосенсибилизаторы.

Ключевые словананокompозит, наночастица, акрилат, голография, термодеграция, температура стеклования, ZnO, SiO₂**Благодарности**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00861.

PHOTO- AND THERMODEGRADATION OF HOLOGRAMS RECORDED IN NANOCOMPOSITE

E.B. Sheklanova^a, I.Yu. Denisyuk^a, A.V. Bykov^a^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian FederationCorresponding author: denisiuk@mail.ifmo.ru**Article info**

Received 16.04.18, accepted 18.05.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-695-699

Article in Russian

For citation: Sheklanova E.B., Denisyuk I.Yu., Bykov A.V. Photo- and thermodegradation of holograms recorded in nanocomposite. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 695–699 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-695-699

Abstract

The paper considers the stability and degradation of holograms recorded in the photopolymerized nanocomposite both during storage and under external influences – heating up to the glass transition temperature of the polymer matrix and exposure to ultraviolet radiation. The compositions with different nanoparticles are compared; the difference in the thermal stability of the recorded holograms is shown; the optimum component ratios ensuring the lowest degradation are found. Holograms are recorded on a nanocomposite material that is a liquid photocurable monomer composition containing ZnO or SiO₂ nanoparticles and photosensitizers.

Keywordsnanocomposite, nanoparticle, acrylate, holography, heat resistance, glass transition temperature, ZnO, SiO₂**Acknowledgements**

The reported study was funded by the RFBR according to the research project No. 18-32-00861.

Среди регистрирующих сред для голографии можно выделить голографические фотополимеры, обладающие рядом преимуществ, например, высокая скорость записи, отсутствие химической обработки после экспонирования, стабильность. Запись изображения в таких материалах обусловлена фотостимулированной модуляцией показателя преломления, последнее достигается обычно перемещением компонент фотополимеризующейся композиции под действием излучения. Так, в работе [1] рассмотрены основные процессы формирования модуляции показателя преломления в фотополимерах. Общим недостатком всех голографических фотополимеров традиционного типа является низкая величина разницы между показателем преломления мономера и связующего и, как результат, необходимость использования достаточно толстых слоев (более 100 мкм толщины) для получения высоких значений дифракционной эффективности, близких к 100%.

Голографические наноконпозиционные материалы основаны на тех же принципах формирования решетки, записанной в объеме и основанной на разделении компонентов композиции, что и голографические фотополимеры, известные с конца 70-х годов двадцатого века. Однако транспортируемый компонентом, изменяющим показатель преломления при фотоиндуцированном перемещении в материале, а точнее, его модуляцию, являются введенные наночастицы. Начало этому направлению дала работа [2], в которой рассмотрено создание голографического материала на базе наночастиц TiO_2 в полимере.

Возможная область применения подобных материалов – изготовление защитных голографических элементов на основе объемных (3D) голограмм и иные технические применения, требующие высокой стабильности записанных голограмм.

В данной работе рассматривается термо- и фотодеградация 3D-голограммы, записанной в разработанном авторами ранее акрилатном фотополимеризующемся наноконпозите [3, 4]. Материал представляет собой жидкую фоточувствительную мономерную композицию и содержит фотосенсибилизаторы и наночастицы ZnO или SiO_2 . Принцип записи основан на перераспределении компонентов материала под действием излучения. Заданное распределение света вызывает самоорганизацию компонентов системы в области с минимумом освещенности, образуя периодическое изменение показателя преломления в объеме материала. Как показано в работе [5], материал пригоден для записи на нем дифракционных оптических элементов голографическим методом.

Поскольку запись голограммы происходит в результате фотоиндуцированного перемещения наночастиц в полимере, то по окончании процесса возможно выравнивание их концентрации при обратном перемещении, например, при термической активации процесса, что приведет к деградации записанной голограммы.

Подобные процессы термодеградации голограмм, записанных в традиционных фотополимерах, наблюдались ранее. Так, в работе [6] изучалась деградация голограмм, записанных на материале полиметилметакрилат – фенантрахинон. Обнаружено, что только при охлаждении до -10°C деградация записанной голограммы практически не наблюдается. При повышении температуры до $+35^\circ\text{C}$, и тем более $+60^\circ\text{C}$, деградация голограммы идет чрезвычайно быстро, несмотря на тот факт, что температура далеко не доходит до температуры стеклования полимера, составляющей 110°C . Исследование влияния равномерной засветки на голограмму, выполненное в той же работе, показывает практическое отсутствие его влияния на дифракционную эффективность.

В данной работе запись голограмм проводилась при помощи одномодового и одночастотного He-Cd-лазера, работающего на длине волны 442 нм, в попутных пучках, имеющих вертикальную (s) поляризацию. Толщина фоточувствительного слоя наноконпозита варьировалась от 80 до 100 мкм.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ осуществлялся на установке для термогравиметрического анализа «Термоскан-2» (ООО «Аналитприбор»).

Запись проводилась на наноконпозиционном материале, основанном на фотополимеризующейся композиции из смеси моно- и диакрилатов, фотоинициатора и оксидных наночастиц, ZnO , SiO_2 [3]. Материал, технология и способ записи голограмм защищены патентом автора [4].

Для расчета дифракционной эффективности использовался измеритель мощности марки OPHIR и цифровой фотометр ТКА.

В данной работе были использованы материалы, подобные описанным в патентах [3, 4], состоящие из следующих компонент: 2-Carboxyethyl acrylate (2Carb, Aldrich № 552348); Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate (BisA, Aldrich № 41,116-7); наночастицы SiO_2 размером 10–14 нм; наночастицы ZnO размером 4–7 нм; инициатор Irgacure 784. Следует отметить, что свойства наноконпозита определяются наночастицами, от размера и концентрации которых зависят светорассеяние материала и его голографические свойства. Метод синтеза наноконпозита описан в работе [4].

Поскольку формирование голограммы обусловлено фотоиндуцированным перемещением наночастиц в интерференционной картине, наложенной на фотополимер, можно ожидать и обратного их перемещения после прекращения экспозиции, что приводит к деградации записанного изображения подобно тому, как это имеет место в голографических полимерах. С другой стороны, большие размеры наночастиц по сравнению с мономером, перемещение которого используется в голографическом полимере при

записи голограммы, позволяют рассчитывать на меньшую величину термодеградации голограммы в нанокompозите.

На рис. 1 приведена термограмма образца голографического нанокompозита BisA/2Carb 30/70, SiO₂ 6%. Скорость нагрева 10°C/мин.

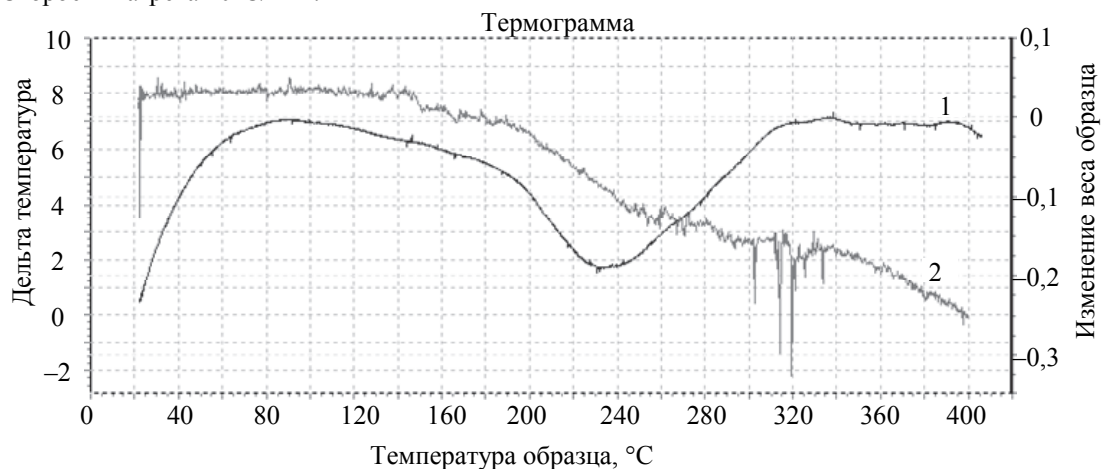


Рис. 1. Термограмма нанокompозита BisA/2Carb 30/70, SiO₂ 6%.

Кривая 1 – разница температур образца и эталона. Кривая 2 – изменение веса образца

Кривая 1 на рис. 1 показывает, что температура стеклования составляет около 230°C, при более высоких температурах происходит деструкция с выделением тепла. Исходя из этого, предельная ожидаемая температура стабильности голограммы не должна превышать 150°C – точка начала подвижности полимерных цепей по данным дифференциальной сканирующей калориметрии рис. 1.

Результаты измерения деградации записанной голограммы при повышенных температурах и при однородной экспозиции фотоактивным светом в течение 5 мин, приведены в табл. 1. Для измерения фото- и термодеградации было подготовлено по 5 образцов для каждого состава. Измерения дифракционной эффективности образцов проводилось по 10 точкам на каждом образце. Для сравнения использовались средние значения дифракционной эффективности.

№	Композиция	Период <i>d</i> , мкм	Дифракционная эффективность, %			
			Экспонирование	Фотодеградация	Экспонирование	Термодегградация
1	BisA/2Carb 30/70, ZnO 10%	2	12	6,2	12	12
2	BisA/2Carb 30/70, SiO ₂ 6%	2	12	10	12	8

Таблица 1. Фото- и термодегградация голограмм, записанных в нанокompозите

Исследование фотодеградации записанных голограмм проводилось следующим образом: образцы помещались на 5 мин в поле излучения ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. Дифракционная эффективность измерялась до засветки и после засветки. Различие в типе наночастиц приводит к значительному изменению в процессах деградации записанных голограмм (табл. 1). Для состава BisA/2Carb 30/70, ZnO 10% под действием однородной экспозиции фотоактивным светом происходит заметное падение дифракционной эффективности порядка 50%, что может быть объяснено полимеризацией ранее не полимеризованных областей и обратной диффузией наночастиц, переместившихся во время записи голограммы. Однако для состава BisA/2Carb 30/70, SiO₂ 6% этот процесс незначителен. Это связано со скоростью диффузии наночастиц того и другого типов и, вероятно, имеет связь с размерами наночастиц. Так, наночастицы ZnO имеют размер 4–7 нм, а наночастицы SiO₂ – 10–14 нм. Большие по размеру наночастицы SiO₂ соответственно медленнее диффундируют в заполимеризованном нанокompозите с поперечной сшивкой.

В таких же образцах материала, полностью заполимеризованного при экспонировании, исследовалась термодегградация (табл. 1). Для этого записанная голограмма подвергалась нагреву до 150°C в течение 5 мин при помещении ее в предварительно нагретый сушильный шкаф. Температура 150°C была выбрана из двух соображений – это предельная температура технических применений, в частности, такая температура достигается при ламинировании, второе – 150°C – это температура, близкая к температуре начала подвижности полимерных молекул исходя из данных DSC, рис. 1.

Обращает на себя внимание существенная зависимость термодегградации от типа наночастиц. Для состава BisA/2Carb 30/70, ZnO 10% дифракционная эффективность после термообработки при 150°C в

течение 5 мин не изменяется. На рис. 2 приведена термограмма образца голографического нанокompозита BisA/2Carb 30/70, ZnO 10%, скорость нагрева 10°C/мин. Для данного состава точка начала подвижности полимерных цепей по DSC рис. 2 – 160°C, что на 10°C выше, чем для состава с наночастицами SiO₂.

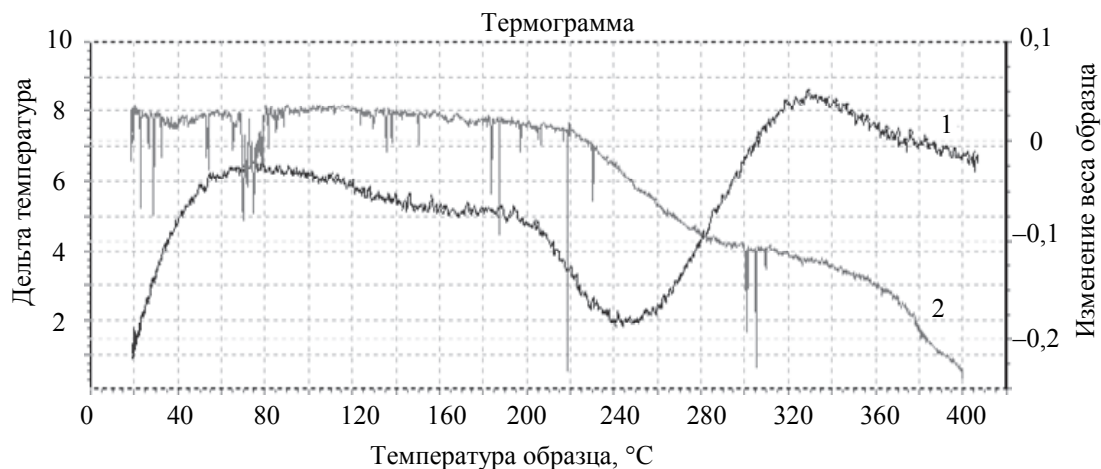


Рис. 2. Термограмма нанокompозита BisA/2Carb 30/70, ZnO 10%.
Кривая 1 – разница температур образца и эталона. Кривая 2 – изменение веса образца

Для состава BisA/2Carb 30/70, SiO₂ 6% снижение дифракционной эффективности после термообработки при 150°C в течении 5 мин составляет порядка 20%. Оба типа состава показывают хорошие результаты по термической стабильности.

Второй процесс, исследованный в работе, – процессы роста дифракционной эффективности после экспозиции (табл. 2). Действительно, экспозиция нанокompозита приводит к его полимеризации в светлых областях. При этом экспозиция только запускает процесс диффузии наночастиц из светлых в темные области, который может быть весьма медленным и может проходить в течение значительного интервала времени после экспонирования. В табл. 2 приведены результаты изменения дифракционной эффективности после экспозиции.

Состав	Дифракционная эффективность после экспонирования, %	Дифракционная эффективность через час после экспонирования (25°C), %	Дифракционная эффективность через сутки после экспонирования (25°C), %
2Car/BisA(70/30)+10%ZnO	12	12	12
2Car/BisA(70/30)+6%SiO ₂	12	12,4	13,2

Таблица 2. Темновой процесс – изменение дифракционной эффективности голограммы после записи

Как видно (табл. 2), для состава с наночастицами SiO₂ происходит небольшой рост дифракционной эффективности голограммы в течение суток после экспонирования, что отражает медленную диффузию наночастиц в нанокompозите, тогда как дифракционная эффективность для состава с наночастицами ZnO не изменяется.

В ходе работы были экспериментально исследованы процессы диффузии наночастиц в нанокompозите при записи голограмм и при их деградации. Показано, что процесс записи – не мгновенный, рост дифракционной эффективности для материалов с наночастицами SiO₂ наблюдается в течение суток после экспозиции, что отражает диффузионное перемещение наночастиц, инициированное экспозицией и фотополимеризацией освещенных областей.

Термодеградация голограмм имеет зависимость от типа наночастиц. Для состава 2Car/BisA(70/30)+10%ZnO достигается полное сохранение дифракционной эффективности голограммы после термообработки до 150°C в течении 5 мин, а для состава 2Car/BisA(70/30)+6%SiO₂ дифракционная эффективность падает на 20%. Однако оба состава обладают высокой термической стабильностью и пригодны для технических областей применения.

Литература

References

1. Gleeson M.R., Sheridan J.T. A review of the modelling of free-radical photopolymerization in the formation of holographic gratings // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2009. V. 11. N 2. Art. 024008. doi: 10.1088/1464-4258/11/2/024008
 2. Suzuki N., Tomita Y., Kojima T. Holographic recording in TiO₂
 1. Gleeson M.R., Sheridan J.T. A review of the modelling of free-radical photopolymerization in the formation of holographic gratings. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, vol. 11, no. 2, art. 024008. doi: 10.1088/1464-4258/11/2/024008

- nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films // *Applied Physics Letters*. 2002. V. 81. N 22. P. 4121–4123. doi: 10.1063/1.1525391
3. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Ворзобова Н.Д., Фокина М.И., Булгакова В.Г. Жидкая композиция для фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, способ получения вышеуказанной пленки. Патент РФ № 2541521. Бюл. 2015.
 4. Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю., Фокина М.И., Жук Д.И. Жидкая композиция фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, способ получения композиции. Патент РФ № 2574723. Бюл. 2016. № 4.
 5. Burunkova J.A., Denisyuk I.Y., Zhuk D.I. Sheklanova E.B. Holographic nanocomposite and a related diffraction element // *Optics and Spectroscopy*. 2017. V. 122. N 2. P. 341–343. doi: 10.1134/S0030400X17020084
 6. Yu D., Liu H., Jiang Y., Sun X. Holographic storage stability in PQ-PMMA bulk photopolymer // *Optics Communications*. 2010. V. 283. N 21. P. 4219–4223. doi: 10.1016/j.optcom.2010.06.026
 2. Suzuki N., Tomita Y., Kojima T. Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, no. 22, pp. 4121–4123. doi: 10.1063/1.1525391
 3. Denisjuk I.J., Burunkova J.E., Vorzobova N.D., Fokina M.I., Bulgakova V.G. Zhidkaya kompozitsiya dlya fotopolimerizatsionnosposobnoi plenki dlya zapisi gologrammy, sposob polucheniya kompozitsii, sposob polucheniya vvsheukazannoi plenki. *Patent RU2541521*, 2015.
 4. Burunkova J.E., Denisjuk I.J., Fokina M.I., Zhuk D.I. Liquid composition of photopolymerisation-capable film for hologram recording, composition obtaining method. *Patent RU2574723*, 2016.
 5. Burunkova J.A., Denisyuk I.Y., Zhuk D.I. Sheklanova E.B. Holographic nanocomposite and a related diffraction element. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 2, pp. 341–343. doi: 10.1134/S0030400X17020084
 6. Yu D., Liu H., Jiang Y., Sun X. Holographic storage stability in PQ-PMMA bulk photopolymer. *Optics Communications*, 2010, vol. 283, no. 21, pp. 4219–4223. doi: 10.1016/j.optcom.2010.06.026

Авторы

Шекланова Елизавета Борисовна – тьютор, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0001-6502-5370, e.sheklanova@corp.ifmo.ru

Денисюк Игорь Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru

Быков Антон Витальевич – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0001-7206-2444, itmotoha@gmail.com

Authors

Elizaveta B. Sheklanova – tutor, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0001-6502-5370, e.sheklanova@corp.ifmo.ru

Igor Yu. Denisyuk – D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7004060393, ORCID ID: 0000-0002-9933-0469, denisiuk@mail.ifmo.ru

Anton V. Bykov – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0001-7206-2444, itmotoha@gmail.com