

温度敏感水凝胶包覆长周期光纤光栅传感器研究*

张 静 王晓工**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 以 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为单体、*N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 为交联剂、安息香二甲醚 (DMPA) 为引发剂, 利用紫外光引发聚合制备了一系列温度敏感性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 水凝胶, 并对其性能进行了测定. 结果表明, PNIPAM 水凝胶的平衡膨胀比随着交联程度的变化而改变. 当交联程度适当时, 水凝胶可具有最大的溶胀比. 在此研究基础上, 利用浸渍提拉法在长周期光纤光栅 (LPFG) 包层外制备了 PNIPAM 水凝胶薄膜包覆层. 研究了得到的 LPFG 传感器对温度和湿度的响应性, 该类型传感器表现出对温度的灵敏响应性.

关键词 *N*-异丙基丙烯酰胺, 水凝胶, 长周期光纤光栅, 传感器, 温度敏感性

水凝胶是一类具有亲水性但不能在水中溶解而只能发生溶胀的交联聚合物材料. 根据水凝胶对外界刺激的响应情况, 可分为传统水凝胶和环境敏感水凝胶两大类. 环境敏感水凝胶能够感知外界环境的微小变化(如温度、pH、离子强度、光、电场和磁场等), 并通过自身体积的膨胀和收缩来响应外界的刺激^[1]. 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 水凝胶是一种典型的温度敏感水凝胶. PNIPAM 水凝胶的温度敏感特性使其在药物控制释放、活性酶的固定、化学反应的控制、记忆元件开关、传感器等方面展现出广阔的应用前景, 成为近年来研究的热点^[1~3]. 刘晓华等以碳酸钙作为致孔剂制备了快速响应的 PNIPAM 水凝胶^[1], 王云普等通过纳米 SiO₂ 的表面改性方法合成了具有溶胀和消溶胀性能的复合水凝胶^[4].

光纤光栅传感器是在光纤光栅的基础上发展起来的一种波长调制型光学传感器. 根据光栅周期的长短, 可以把光纤光栅分为短周期光纤光栅, 即光纤 Bragg 光栅 (fiber bragg grating, FBG) 和长周期光纤光栅 (long-period fiber grating, LPFG). LPFG 的谐振波长和透射峰幅度对外界环境的变化非常敏感. 因此它具有比 FBG 更高的温度、弯曲、应力及折射率灵敏度. 同时它具有灵敏度高、动态测量范围宽、抗电磁干扰、耐腐蚀、重量轻、体积小、易于复用等系列优点, 目前被广泛应用于温度传感、应力传感、折射率传感等方面. 在 LPFG

包层外包覆一层功能薄膜可以得到 LPFG 薄膜传感器, 利用功能薄膜的气敏、湿敏和生物敏感等不同特性, 能将其使用范围大大扩展, 因而倍受关注, 成为光纤传感领域的新热点. 廖延彪等建立了 LPFG 薄膜传感器的四层理论模型并分析了其传感机理^[5]. 制备敏感薄膜层的常用方法有 LB 法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、自组装多层膜法^[8]等. 敏感薄膜层作为这类传感器的重要组成部分, 将直接影响到传感器的各种性能, 如稳定性、灵敏度、响应时间等^[6~10]. 基于热敏水凝胶的响应特性, 将其与光纤光栅相结合, 有望成为一类重要的光纤传感器. 章献民等对基于丙烯酰胺水凝胶的 FBG 传感器进行了实验研究^[11,12]. 而水凝胶包覆 LPFG 传感器的相关研究工作, 目前还很少见文献报道.

本文以 *N*-异丙基丙烯酰胺为单体、*N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、安息香二甲醚为引发剂, 利用紫外光引发聚合在 LPFG 包层外包覆了一层温度敏感性 PNIPAM 水凝胶薄膜, 研究了水凝胶包覆 LPFG 传感器对湿度和温度的响应性. 本研究将为深入认识 PNIPAM 水凝胶的特性和拓展其应用提供实验参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), 安息香二甲醚

* 2011-06-15 收稿, 2011-07-19 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50873054)资助项目; **通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11199

(DMPA), 上海晶纯试剂有限公司; N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA), 化学纯, 天津市博迪化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 超纯水 (Milli-Q water), 电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 由 Millipore 超纯水净化仪净化商用纯净水制得。

用于紫外光交联的照射光源为高压汞灯, 功率 1 kW , 光强为 50 mW/cm^2 ; 红外光谱仪 (Nicolet 560 型), 调制型示差扫描量热仪 (DSC 2910); 热重分析仪 (TGA 2050); 扫描电镜 (JSM-6301F)。

长周期光纤光栅 (利用高频 CO_2 激光器逐点写入法制作而成, 周期 $\Lambda = 400 \text{ }\mu\text{m}$, 周期数 $N = 60$); 程式恒温恒湿试验机 (TYH-1P, 上海高显测试仪器设备有限公司); Superluminescent Light Emitting Diodes (SLED) 宽带光源; 光谱分析仪 (Agilent 86140B)。

1.2 PNIPAM 水凝胶的合成

将 NIPAM 溶于一定体积的 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混合溶液中, 再加入交联剂 MBAA 及光引发剂 DMPA (各反应物的投料比见表 1), 超声振荡 5 min , 待溶解完全后, 将样品液置于紫外光源下辐照一定时间, 得到 PNIPAM 凝胶, 用超纯水浸泡 1 周, 其间每隔一定时间更换超纯水, 以除去未反应的小分子化合物。洗涤后, 将凝胶置于 40°C 超纯水中使其均匀收缩, 60°C 真空干燥至恒重后备用。

Table 1 The chemical composition of the PNIPAM hydrogels

No.	NIPAM (mg)	H_2O (mL)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (mL)	MBAA (mg)	DMPA (mg)
1#	500	2.0	1.0	30	30
2#	500	3.0	2.5	30	30
3#	500	3.0	2.5	40	40
4#	500	3.0	2.5	50	50
5#	500	3.0	3.5	50	50
6#	500	3.0	3.5	60	60
7#	500	3.0	3.5	70	70

1.3 PNIPAM 水凝胶的测试

以 KBr 压片法, 测定 PNIPAM 水凝胶的红外光谱; 将给定重量的凝胶样品 (W_d) 放入一定温度的超纯水中, 待达到吸水平衡后取出称重 (W_e), 水凝胶膨胀比定义为 $\text{SR} = (W_e - W_d)/W_d$; 将凝胶置于不同温度 (20°C 至 40°C) 的超纯水中浸泡一定时间使其充分溶胀, 取出凝胶, 用湿润的滤纸擦去表面的水分, 称凝胶的湿重 (W_t), 计算不同温度下水凝胶的溶胀比 $\text{SR} = (W_t - W_d)/W_d$; 用 DSC 2910 调制型差示扫描量热仪对充分溶胀的水凝胶样品进行 DSC 分析, 在氮气环境中从

-50°C 开始以 5 K/min 的升温速率升温到 50°C ; 用 TGA 2050 热重分析仪对充分溶胀的水凝胶样品进行 TG 分析, 在氮气环境中从 $20 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内测试, 升温速率 10 K/min 。

1.4 PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 传感器的制备

将水凝胶预聚合溶液按一定比例配置好后, 超声振荡 5 min , 待溶解完全后, 采用浸渍提拉法在光栅包层区域涂覆一层水凝胶预聚物薄膜, 紫外灯下照射一定时间, 即得水凝胶包覆的 LPFG 传感器。水凝胶包覆情况用扫描电镜 (JSM-6301F) 进行表征。

1.5 PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 传感器对温度和湿度的响应性

实验中, PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 的两端用光纤夹具固定, 使其处于平直状态, 然后放置于程式恒温恒湿试验机 (TYH-1P) 中。实验过程中应确保涂覆水凝胶的光栅处于悬空状态以充分感受周围环境的温度和湿度。SLED 宽带光源作为输入光源, 其光谱范围为 $1200 \sim 1700 \text{ nm}$ 。SLED 宽带光源发出的光, 经过放置在恒温恒湿试验机 (TYH-1P) 中的 LPFG, 由光谱分析仪 (Agilent 86140B) 进行接收, 通过计算机对光谱进行分析和处理。温度传感特性测定是在实验过程中保持湿度为 $40\% \text{ RH}$ 不变, 恒温恒湿机中的温度从 20°C 开始, 温度每升高 5 K 记录一次数据, 直到温度升至 60°C 为止。湿度传感特性测定是在实验过程中温度保持 25°C 不变, 温度波动小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。其中恒温恒湿机的湿度范围是 $30\% \sim 98\% \text{ RH}$, 湿度分辨率为 $0.1\% \text{ RH}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM 水凝胶表征

对上述利用光聚合方法得到的 PNIPAM 水凝胶的结构和性能进行了表征。图 1 是 PNIPAM 水凝胶的 FTIR 红外谱图。谱图中 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 出现的宽峰, 是 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 为聚合物主链饱和碳氢的振动吸收峰。从谱图中可见典型的酰胺 I 带 (约 1649 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动) 和酰胺 II 带 (约 1548 cm^{-1} , $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动), 1388 和 1460 cm^{-1} 为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的吸收峰。 1600 cm^{-1} 附近没有出现强吸收峰 ($\text{C}=\text{C}$ 峰), 说明凝胶中不含单体。

调节单体和交联剂的比例, 得到了一系列交联程度不同的水凝胶 (表 1)。室温下水凝胶的溶

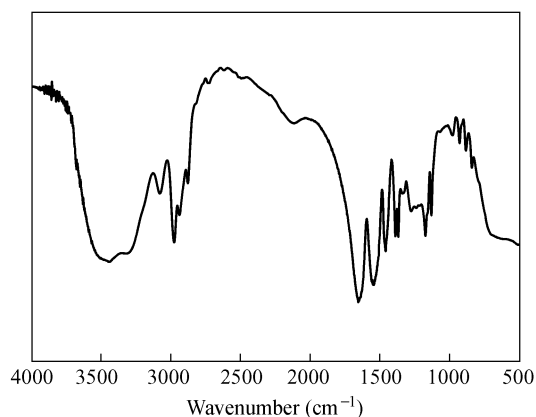


Fig. 1 FTIR spectrum of PNIPAM hydrogel

胀比(SR)会随着交联程度的变化而变化.由表2可知,5#水凝胶的溶胀比最大,而1#水凝胶的溶胀比最小.上述结果说明,当交联程度适当时,水凝胶可具有最大的溶胀比.

Table 2 The swelling ratio of the PNIPAM hydrogels

No.	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
SR	1.66	3.84	3.09	2.46	7.66	7.02	6.12

图2是水凝胶中的相对含水量随温度的变化关系.室温下凝胶的含水量较高,即SR高;随着温度的升高,凝胶的含水量逐步降低,SR逐渐减小.当温度升高到33℃时,PNIPAM凝胶的SR急剧降低,该温度为PNIPAM凝胶的LCST. PNIPAM水凝胶同时含有亲水性基团($-\text{CONH}-$)和疏水性基团($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),存在一个亲水/疏水平衡.当环境温度低于其LCST时,水凝胶网络中高分子链上的亲水基团通过氢键与水分子结合,导致水凝胶溶胀吸水.当温度上升时,这种氢键作用被减弱,而高分子链中疏水基团间的相互作用得

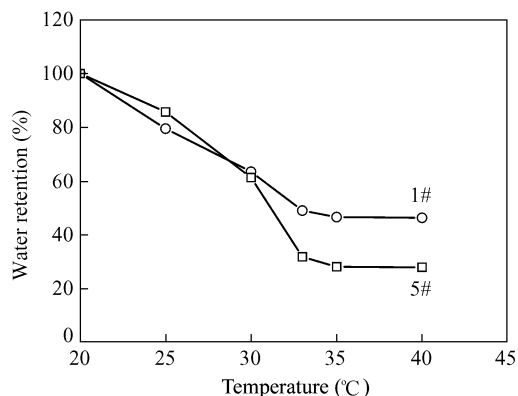


Fig. 2 Temperature dependence of swelling ratio of the PNIPAM hydrogels

以加强.当温度升至LCST以上时,高分子链的疏水作用起主导作用,高分子链通过疏水作用互相聚集,水凝胶发生相转变,其溶胀比急剧下降^[13,14].图2的数据还说明,5#水凝胶的保水率明显小于1#水凝胶.这一结果说明,随温度增加,溶胀比最大的样品失水的相对百分比比较高.

PNIPAM水凝胶的DSC曲线如图3所示.从图3(a)可以看出,凝胶在温度从-50℃升温到50℃的过程中,在0℃附近有一吸热峰,为可冻结水的吸热峰.对于相同质量的凝胶样品,由吸收峰面积的大小可以明显看出,1#水凝胶中可冻结水的量远小于5#水凝胶.从图3(b)可以看出,PNIPAM水凝胶的相转变温度为33℃.

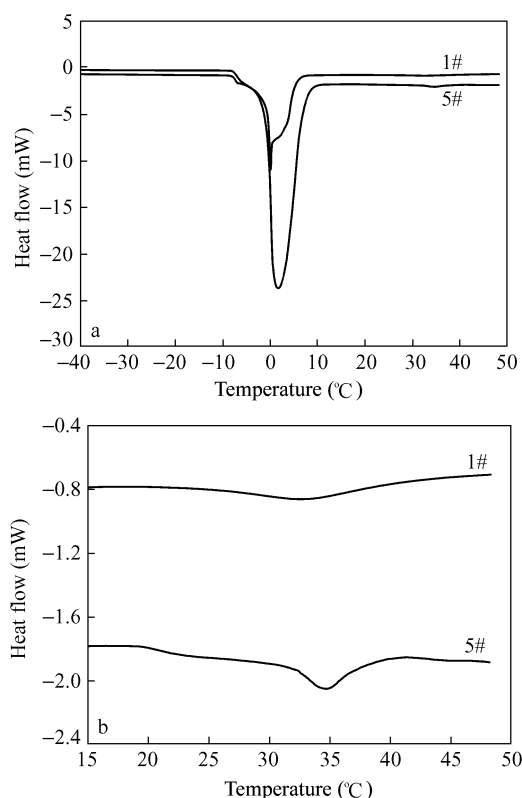


Fig. 3 DSC curves of PNIPAM hydrogels

图4是1#水凝胶的TG-DTG曲线.如图所示,在20~150℃温度范围内失重率达到70%,对应水凝胶网络吸附的水的挥发,在100℃之前失去的水为“自由水”.在350℃以后的热失重则对应聚合物发生热分解.图5是1#和5#水凝胶的TG曲线比较.如图所示,在20~150℃温度范围内,5#水凝胶的热失重率明显大于1#水凝胶.在此范围内的热失重对应水凝胶网络吸附的水,因此,5#水凝胶的保水率明显小于1#水凝胶,这与图2的实验结果是一致的.

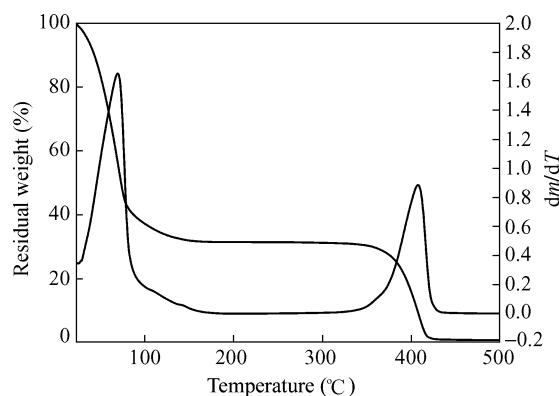


Fig. 4 TG-DTG curves of 1# hydrogel

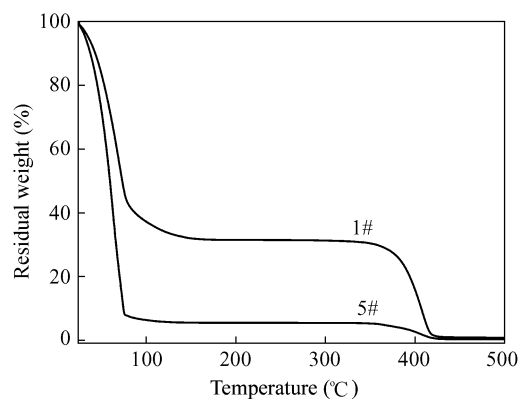


Fig. 5 TG curves of different PNIPAM hydrogels

2.2 PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 表征

利用上述实验结果,选择了水凝胶配方 1#和 5#. 利用浸渍提拉法在刻有长周期光栅光纤的光栅包层区域涂覆一层水凝胶预聚物薄膜. PNIPAM 水凝胶包覆前后的光纤光栅用扫描电镜 (JSM-

6301F) 进行表征,图 6 给出典型的表征结果. 扫描电镜观察表明,刻有长周期光栅的光纤表面包覆了均匀的水凝胶层. 水凝胶和光纤表面有较好的黏附性. 水凝胶薄膜的厚度约为 1 μm 左右.

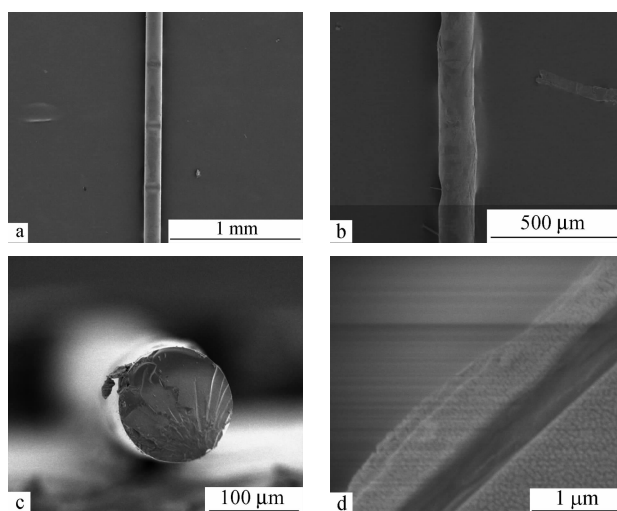


Fig. 6 SEM micrographs of the uncoated (a) and coated (b, c, d) LPFG

2.3 PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 传感器的传感特性

SLED 宽带光源作为输入光源,用光谱分析仪 (Agilent 86140B) 观察光栅的光谱. PNIPAM 水凝胶包覆前后 LPFG 的光谱如图 7 所示,包覆水凝胶后,谐振波长向短波长漂移了 0.4 nm,损耗峰幅度减小了 2.3 dB.

LPFG 纤芯基模和包层模的有效折射率以及光栅周期都是应变的函数,相位匹配条件满足:

$$\lambda_{\text{res}} = (n_{\text{eff, core}} - n_{\text{eff, clad}}^v) \Lambda \quad (1)$$

其中, λ_{res} 为光栅的谐振波长, Λ 为光栅周期, $n_{\text{eff, core}}$ 和 $n_{\text{eff, clad}}^v$ 分别为光纤纤芯基模和包层模的

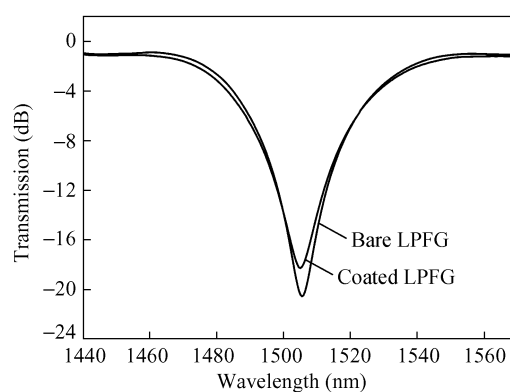


Fig. 7 Transmission spectra of the uncoated and coated LPFG

有效折射率. 当外部环境(温度或湿度)发生变化时,会引起水凝胶折射率的微小改变,进而引起谐振波长漂移和损耗峰幅度的变化. 谐振波长的漂移度依赖于包覆膜层的光学参数(如厚度和折射率),可通过改变薄膜厚度和折射率的大小来提高传感器的灵敏度.

未包覆水凝胶的光纤光栅的温度特性如图 8 所示,温度的变化会引起光纤有效折射率和光栅常数的变化,从而引起光栅谐振波长线性漂移,随着温度升高,LPFG 的谐振波长向长波方向漂移,损耗峰幅度基本没变化,即损耗峰幅度对温度不敏感. 实验中湿度保持为 40% RH 不变,测试了温度从 20℃ 升高至 60℃ 过程中,PNIPAM 水凝胶包覆 LPFG 传感器谐振波长和损耗峰幅度随温度升高的变化情况,如图 9 所示,PNIPAM 水凝胶包覆的 LPFG 传感器,当温度从 20℃ 到 60℃ 变化时,与未包覆水凝胶的光纤光栅相比,其波长漂移和损耗峰幅度变化明显,而且 1#水凝胶的波长漂移明显大于 5#水凝胶,这可能与凝胶的特性有关.

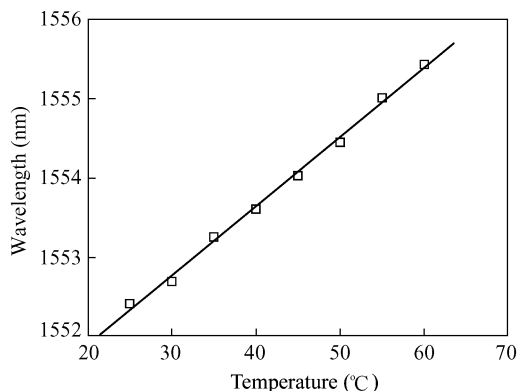


Fig. 8 The temperature response of uncoated LPFG

吸水溶胀是水凝胶的特性,水的折射率为 1.33,而干的水凝胶的折射率约为 1.5 左右,因此,当水凝胶吸收水份后,必然会引起凝胶整体结构折射率的降低. PNIPAM 水凝胶具有温度敏感特性. 随着温度升高,水凝胶收缩失水,随着含水量的减小,凝胶膜的有效折射率增大,谐振波长向短波长方向漂移. 当温度升高到 LCST 时,PNIPAM 凝胶的含水量急剧降低,水凝胶膜的厚度减小,由于厚度减小和折射率增大对波长漂移的贡献是相反的. 因此,当温度高于 LCST 时,水凝胶膜的厚度减小占主导地位,对波长漂移的贡献大于凝胶折射率的作用,因此谐振波长向长波长方向漂移.

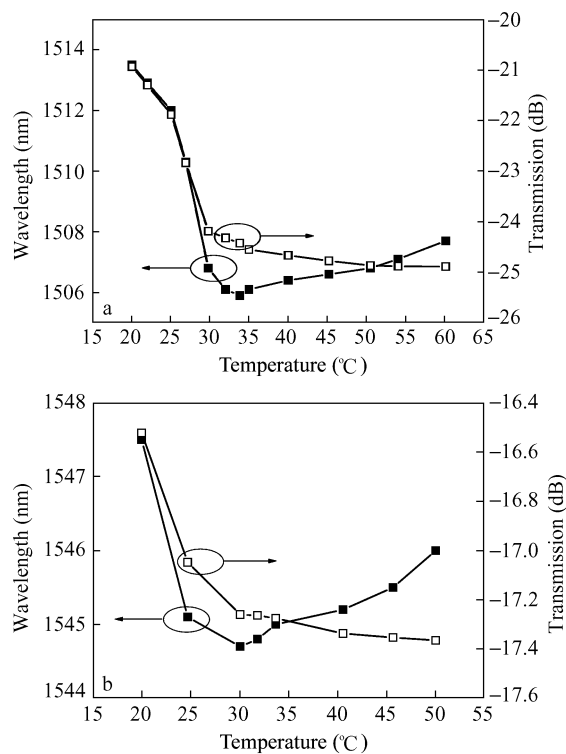


Fig. 9 Evolution of the wavelength and the minimum transmission of the LPFG coated with PNIPAM hydrogel under increasing temperature

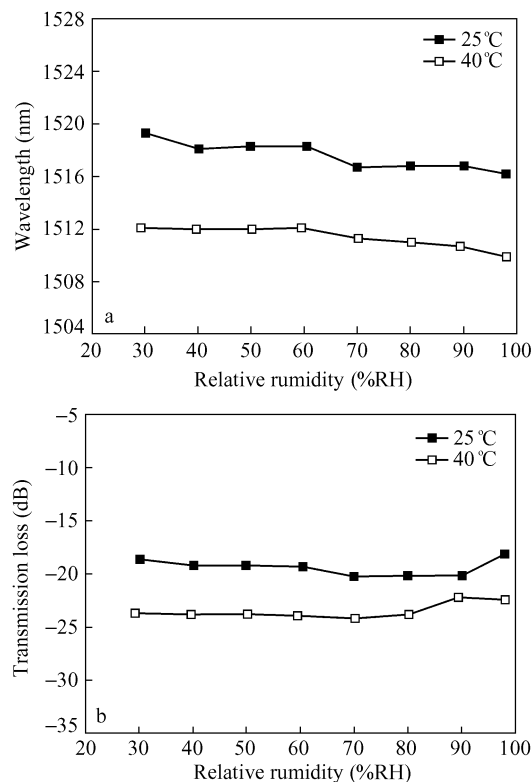


Fig. 10 Wavelength shift (a) and the minimum transmission (b) of the LPFG coated with 1# PNIPAM hydrogel under increasing humidity

传感器的湿度特性如图 10 所示,随着湿度增大,LPFG 的谐振波长和损耗峰幅度基本没变化,即传感器对湿度不敏感。

3 结论

本文以 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为单体、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 为交联剂、安息香二甲醚 (DMPA) 为引发剂,利用紫外光引发聚合制备了一系列温度敏感性聚 PNIPAM 水凝胶,并对其性能进行了表征。利用浸渍提拉法在长

周期光纤光栅 (LPFG) 包层外包覆一层 PNIPAM 水凝胶薄膜,得到新型的 LPFG 薄膜传感器。对水凝胶包覆 LPFG 传感器对温度和湿度的响应性研究表明,该传感器对湿度不敏感,而谐振波长和损耗峰幅度随温度升高的变化情况与凝胶的特性有关,该特性可用于制备水凝胶包覆 LPFG 传感器。

致谢 对清华大学电子工程系的廖延彪教授、于秀娟博士在实验过程中给予的帮助表示衷心的感谢。

REFERENCES

- 1 Liu Xiaohua(刘晓华), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (3): 354 ~ 357
- 2 Guan Ying(关英), Luo Qiaofang(罗巧芳), Zhang Yongjun(张拥军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (3): 280 ~ 284
- 3 Li Zhenquan(李振泉), Qian Jian(钱健), Cao Xulong(曹绪龙), Song Xinwang(宋新旺), Wu Feipeng(吴飞鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (3): 329 ~ 333
- 4 Wang Yunpu(王云普), Yuan Kun(袁昆), Pei Xiaowei(裴小维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 584 ~ 588
- 5 Liu Y, Wang L W, Zhang M, Tu D S, Mao X H, Liao Y B. IEEE Photonics Tech Lett, 2007, 19(12): 880 ~ 882
- 6 Nicholas D R, Stephen W J, Ralph P T. Opt Lett, 2002, 27(9): 686 ~ 688
- 7 Venugopalan T, Sun T, Grattan K T V. Sens Actuator A, 2008, 148: 57 ~ 62
- 8 Wang Z Y, Hefflin J R, Stolen R H, Siddharth R. Appl Phys. Lett, 2005, 86: 223104: 1 ~ 3
- 9 Tan K M, Tay C M, Tjin S C, Chan C C, Rahardjo H. Sens Actuator B, 2005, 110: 335 ~ 341
- 10 Konstantaki M, Pissadakis S, Pispas S, Madamopoulos N, Vainos N A. Appl Opt, 2006, 45(19): 4567 ~ 4571
- 11 Cong J, Zhang X M, Chen K S, Xu J. Sens Actuator B, 2002, 87: 487 ~ 490
- 12 Liu X M, Zhang X M, Cong J, Xu J, Chen K S. Sens Actuator B, 2003, 96: 468 ~ 472
- 13 Feil H, Bae Y H, Feijen J, Kim S W. Macromolecules, 1993, 26(10): 2496 ~ 2500
- 14 Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2390 ~ 2392

LONG-PERIOD FIBER GRATING COATED WITH PNIPAM FOR THERMAL SENSING APPLICATIONS

Jing Zhang, Xiao-gong Wang

(Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Thermo-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) hydrogels were prepared by UV-initiated photopolymerization and used as the cladding layer for thermal-sensing based on the long-period fiber grating (LPFG). In the reaction, *N,N'*-methylenebisacrylamide was used as crosslinker, benzoin dimethyl ether as initiator. The characteristics of the hydrogels were investigated with FTIR, DSC and TG. The effect of the crosslinking agent content on the swelling ratio was also investigated. The results indicated that the crosslinking agent content had a significant influence on the swelling ratio. A LPFG sensor was designed by utilizing the PNIPAM hydrogel as a sensitive cladding coating. For the preparation, a thin-film of the PNIPAM hydrogel was deposited on the LPFG using the dip-coating technique. Changes in temperature and the relative humidity (RH) cause variation of the spectral characteristics of the LPFG in both the resonant wavelength and the minimum transmission. Following the study to establish an optimized coating, the effect of the temperature and the RH variations on the performance of the sensor was investigated. The experimental results showed that the thin film parameters (thickness and refractive index) were directly related to the sensitivity of sensors, and the LPFG coated with PNIPAM hydrogel showed sensitive response to the temperature variation. Combining the advantages of film sensors and fiber optical sensors, the hydrogel-coated LPFG sensors have application prospects in different areas.

Keywords *N*-isopropylacrylamide, Hydrogel, Long-period fiber grating, Sensor, Thermo-sensitive