

红敏重铬酸盐明胶增感的疏堵模型*

唐继跃

庞霖 郭履容 徐平

(浙江师范大学信息光学研究所 金华 321004) (四川大学信息光学研究所 成都 610064)

提要 对亚甲基蓝敏化明胶(MBDCG)的感光化学过程进行了剖析,提出了 MBDCG 增感的疏堵模型;用疏堵模型对现有的增感方法进行了分析和归类,指出堵漏将是 MBDCG 增感的更有潜力的研究方向;提出明胶体系记录光信息的敏感中心的概念,并用疏堵模型对双敏感中心红敏明胶体系的增感原理进行分析,给出了增感效果的实验结果。

关键词 重铬酸盐明胶,亚甲基蓝敏化,接枝明胶,感光度

1 引言

众所周知,亚甲基蓝敏化的红敏重铬酸盐明胶(MBDCG)克服了普通重铬酸盐明胶(DCG)只感蓝紫光的缺点,可以用廉价的 He-Ne 激光器作为记录光源。但其感光度比 DCG 要低得多^[1],因此,MBDCG 的增感问题一直是人们感兴趣的课题。近年来,尽管人们已在这方面开展了大量的研究工作,提出了许多增感方法^[2~4];但工作大多属于经验性,很少从光化学反应层次对增感方法进行深入的研究,各种方法之间也缺乏本质之间的联系,至今仍没有一种理论框架可用来对各种增感方法进行分类。本文试图从光化学反应角度为 MBDCG 体系的增感从理论上提出一种模型,这种模型既可对已有的增感方法进行分析和评价,又可以为 MBDCG 体系的增感从理论上指出努力方向。本文在作者先前工作^[5]的基础上,首先对 MBDCG 感光度低于普通 DCG 的原因进行了更系统更细致的剖析,并提出 MBDCG 增感的疏堵模型。继而用疏堵模型对现有的增感方法进行分析和归类,指出堵漏是 MBDCG 体系增感更有希望的研究方向。最后把光致接枝明胶体系与重铬酸盐明胶体系的感光化学过程进行比较,提出明胶体系记录光信息的敏感中心的概念,并用疏堵模型对双敏感中心红敏明胶体系的增感原理进行分析,给出了增感效果的实验结果。

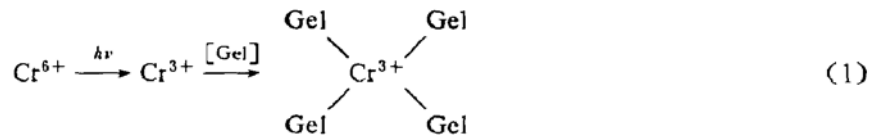
2 MBDCG 体系增感的疏堵模型

2.1 MBDCG 感光度低于 DCG 的原因

基本 DCG 体系由明胶和重铬酸盐构成,其感光原理可用下式来说明^[6]

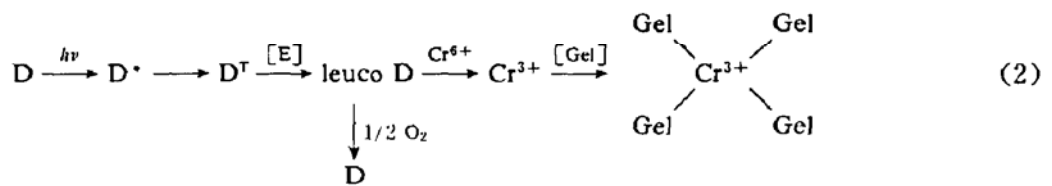
* 主要工作是在四川大学攻博期间完成的,曾得到国家自然科学基金和浙江省教委科研基金的资助。

收稿日期: 1996-09-17; 收到修改稿日期: 1996-12-12



受蓝紫光照射后,体系中的六价铬离子 Cr^{6+} 被还原成三价铬离子 Cr^{3+} , Cr^{3+} 与明胶分子(Gel)主链上的亚胺基(>NH)和羰基(>C=O)形成配位键,使分子链间形成网状的交联结构。这种光致交联反应将使明胶的密度、硬度和折射率等物理参数发生变化,从而使光信息得到记录。

典型的 MBDCG 体系由亚甲基蓝、重铬酸盐和明胶三部分组成,其感光原理可用下式所示的光化学过程来说明^[2]



在红光照射下,亚甲基蓝分子 D 吸收了光子后由基态跃迁到激发态 D^* , 然后转变为具有较长寿命的三线态 D^{T} 。 D^{T} 是作为寻找电子的氧化剂而暂存的活性分子,它可以从周围环境中得到一个电子 e 而被还原成脱色形式 leuco D。 leuco D 是一种很强的还原剂,一方面它可以使体系中的六价铬 Cr^{6+} 还原成三价 Cr^{3+} , 进而导致 Cr^{3+} 与明胶亚胺基及羰基的交联;另一方面它也可能被空气中的氧氧化而变回亚甲基蓝的有色形式 D。显然,后者是染料活性态的一种无效猝灭,是光能传递过程中的一个漏道。另外,从光信息记录角度来考虑信息载体的转换,其转换过程可用图 1 所示的流程图来说明。比较(1)式和(2)式可以看到:与 DCG 体系不同,MBDCG 体系中的 Cr^{3+} 并不是由光照直接产生(或者说光强分布并不能直接转换成明胶的硬度分布),而是要通过染料的中间形式来多级中转。由于图 1 中各级级间的转换效率不可能达到百分之百,因此 MBDCG 感光度低于 DCG 的根本原因就在于它的多级转换。

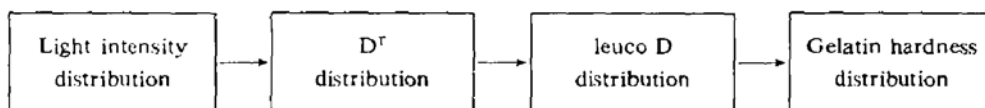


图 1 MBDCG 中信息载体转换流程图

Fig. 1 Flow diagram of the transformation for information form in the MBDCG system

2.2 疏堵模型

MBDCG 体系感光度低的原因在于其感光过程中能量的多级转换,因此 MBDCG 的增感也就应该从如何减少由多级转换所带来的损耗来考虑。我们认为,造成体系间转换效率低的原因有二:一是体系自身的化学环境不够理想,阻碍了正向化学反应的进行;二是体系以外的环境对体系中间活性体生存的影响,如空气中的氧使 DH_2 猝灭等。从信息记录过程来看,前者使信道变窄,后者使信道开孔。因此增感应该从这样两个方面来努力:一方面要改善体系自身的化学环境,增加正向反应速度,这等效于疏通信道;另一方面设法避免或者减少环境对活性体生存的影响,这等效于堵塞漏道。这种从疏和堵两个角度来考虑增感的思想,对于提高 MBDCG 体系的感光度具有指导意义,我们把它称为 MBDCG 增感的疏堵模型。

2.3 现有增感方法的疏堵方式评价

用疏堵模型对现有的 MBDCG 增感方法作一衡量,可以看到 Kubota^[3] 和 Blyth^[2] 等人提

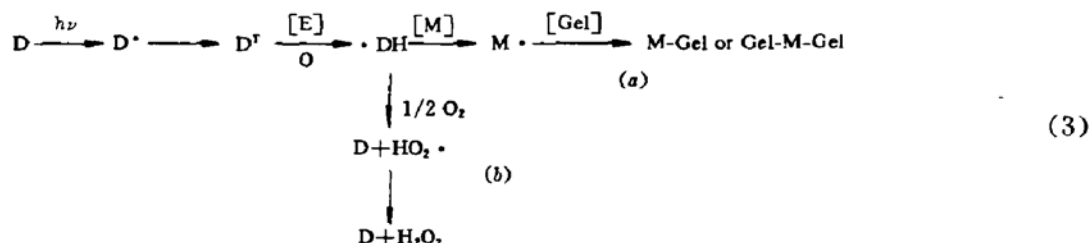
出的电子供体增感方法,实际上是为了改善体系的化学环境,使 D^T 更易获得电子,从而提高(2)式中由 D^T 到 leuco D 的反应速度;Kubota 等人在文献[4]中提出的用后烘处理来增感的方法,实际上是为了提高由 leuco D 到 Cr^{3+} 的反应速度。因为在他们的方法中,曝光过的胶板并不立即进行显影处理,而是先在 $60^\circ C$ 下烘 6 h 以后再作显影处理,这样就可以加快曝光时已产生的 leuco D 向 Cr^{3+} 的转化速度,以避免在后处理中被水冲掉而带来转换效率的损失;Changkakoti^[4] 等人所提出的调整第一显影液 pH 值的增感方法实际上也是为了提高由 leuco D 到 Cr^{3+} 的反应速度。因为在他们的方法中,曝光后的胶板先放到 pH 为 6.7,浓度为 0.5wt-% 的重铬酸铵溶液中浸泡,这样就可使铬离子处于更易被还原的环境中,从而提高转换效率。

传统的 MBDCG 增感方法都属于信道疏通的范畴而没有考虑漏道堵塞的问题。Capolla^[7] 等人曾考察过空气中的氧对 leuco D 寿命的影响。其结果表明:即使在曝光期间,空气中的氧也会使相当大部分的 leuco D 产生无效猝灭,从而使 MBDCG 的感光度大大降低。因此我们认为,这一漏道的存在制约了 MBDCG 增感效果的提高,堵漏将是 MBDCG 增感的一个更有潜力的研究方向。

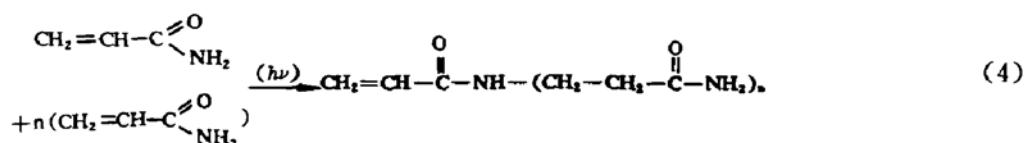
3 双敏感中心堵漏增感方法

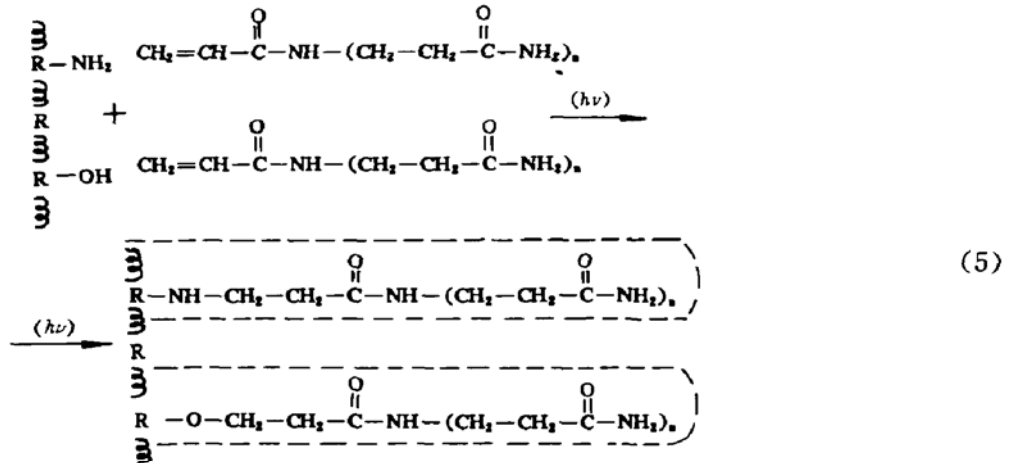
3.1 光致接枝明胶体系的感光原理

明胶与高分子接枝共聚的研究工作,在照相材料领域已有大量的报道。这些工作的目的一般是为了改造作为照相材料分散剂和成膜剂的明胶性能,所用的方法大多是热聚合。最近, Vokov 等人^[8] 将明胶改性的接枝共聚手段引入全息记录材料之中,提出了一种光致接枝红敏明胶感光体系。这种体系由红敏染料、乙烯基单体和明胶构成。其感光原理可用下式来说明



红光照射下,亚甲基蓝分子 D 吸收了光子后由基态跃迁到激发态 D^* ,进而变为具有较长寿命的三线态 D^T ,然后在有氧存在的环境中与电子供体 E 相互作用,并形成质子化半醌自由基 $\cdot DH$ 。这种自由基可以引发单体的双键打开,形成单体自由基 $M \cdot$,而 $M \cdot$ 又可引发其它单体与之聚合产生寡聚体(参见(4)式)并与明胶 Gel 发生接枝反应(参见(5)式,式中 R 表示明胶分子长链的母体)。另一方面 $M \cdot$ 又可能被空气中的氧无效地猝灭而回到染料的有色形式 D(参见(3)式(b)通道)。与光致交联反应一样,这种光致接枝反应也将引起明胶的密度、硬度和折射率等物理参数的变化,从而记录光信息。





3.2 敏感中心的概念

明胶记录体系的感光记录过程,从化学上看是明胶分子结构被光致构造(交联或接枝)的过程;从物理上看,是明胶材料的密度、硬度和折射率等物理参数被光致改变的过程;明胶记录材料形成潜像的关键位点就在于明胶分子被光致构造的点上,它是构成潜像的最小单位,可以称作明胶体系记录光信息的敏感中心(简称敏感中心)。根据明胶分子被构造的形式不同,可以把明胶全息记录体系分为两类:一类是以三价铬离子与明胶分子交联的形式来构造明胶分子,它的敏感中心是“Cr³⁺-Gel”结构;另一类是以单体或寡聚体与明胶分子接枝的形式来构造明胶分子,它的敏感中心是“M-Gel”结构。前者包括传统重铬酸盐明胶体系(DCG)、染料敏化的重铬酸盐明胶体系(如 MBDCG)和卤化银敏化的明胶体系(SHG)等,它们已被较深入地研究;而后者是最近几年才提出的,相关的研究报道还比较少;至于两种中心混合的体系(双敏感中心体系 DC-MBDCG 或称多敏感中心)则是作者在不久前刚刚提出的^[5],本文将用疏堵模型对这种体系的增感原理作更深入的讨论。

3.3 双敏感中心堵漏增感原理

根据文献[5,8,9]的知识可知,(2)式中 leuco D 被环境中氧猝灭的过程可细分为两步,即

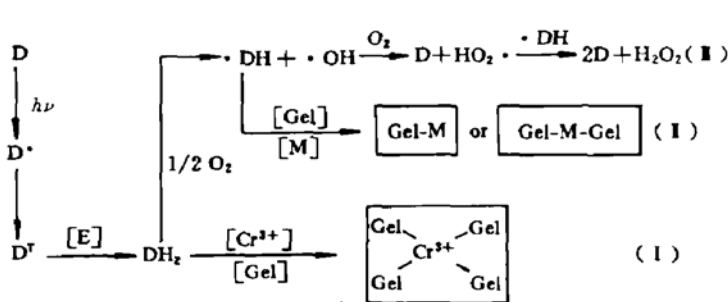
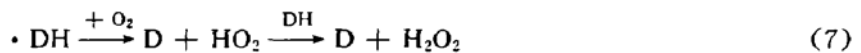


图 2 MBDCG 体系的感光化学过程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the photochemical process

(6)式中 DH₂ 代表脱色染料 leuco D。据此,可以把(3)式扩展成图 2 所示的感光化学过程。将图 2 与(2)式作一比较,可以看到,染料的质子化半醌自由基形式·DH 在 MBDCG 体系中处于漏道之中,对于交联反应是一种无效的中间体;但在光致接枝明胶体系中,它却处于信道之中,对于接枝反应是一种有效的活性体,是一种

能引发单体聚合并与明胶发生接枝反应的初级自由基。因此,把乙烯基单体(例如丙烯酰胺)作

为光致接枝引入 MBDCG 之中, 就可以利用 MBDCG 体系漏道中 $\cdot DH$ 的能量来引发如 (4), (5) 式所示的单体间的聚合, 以及单体或寡聚体与明胶间的接枝, 从而成为 Cr^{3+} 与明胶交联 (第一类敏感中心) 以外的另一类敏感中心 (第二类敏感中心)。由 3.2 节可知, 化学上曝光使体系构成二类敏感中心的过程, 对应物理上就是使光信息在明胶中获得记录的过程。尽管构成二类敏感中心所需的能量均来源于红敏染料所吸收的红光的能量, 但是由于第二类敏感中心利用的是 MBDCG 体系漏道中 $\cdot DH$ (染料的一种活性态) 的能量来构成, 不会与第一敏感中心的构成竞争 DH_2 (染料的另一种活性态) 的能量, 因此单体的存在可以堵住原 MBDCG 体系漏道中的部分能量, 使它们分流导向信道终点, 从而起到增感的目的。图 3 对上述双敏感中心体系堵漏增感原理作了总结, 其中第 (I) 通道是信息记录通道, 它以光致构造 “ $Cr^{3+}-Gel$ ” 的形式记录光信息; 第 (III) 通道是能量传递过程中的一个漏道; 体系增感的关键就在于通过乙烯基单体的加入来引入第 (II) 通道, 它能以光致构造 “ $M-Gel$ ” 的形式来把漏道 (III) 中的部分能量分流出来用于信息记录。因此, 双敏感中心增感方法的创意并不在于把两种明胶体系的敏感中心简单地相加, 而在于巧妙地利用了 MBDCG 体系漏道中的 $\cdot DH$ 刚好是活化第二类敏感中心的活性前体这一结论。

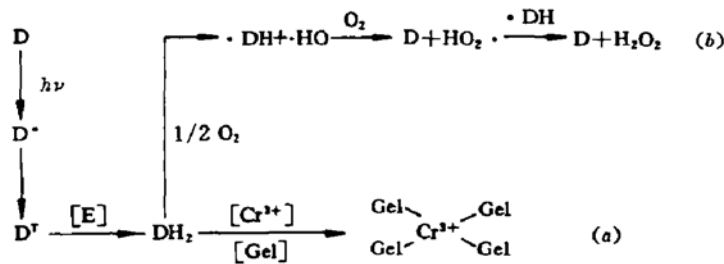


图 3 DC-MBDCG 体系增感原理示意图

Fig. 3 Schematic summary of the sensitizing principle for the DC-MBDCG system

3.4 增感效果的考察

为了考察实际的增感效果, 分别用含有乙烯基的双敏感中心明胶版 DC-MBDCG 和不含乙烯基的明胶版 MBDCG 来考察它们的感光度。实验中用参物比为 1 的两平行光束记录全息光栅, 其不同曝光量下的衍射效率标于图 4 之中。由图 4 可见, 双敏感中心方法的增感效果是比较明显的。如果把感光度定义为: 为达到 80% 衍射效率所需的最少曝光量的倒数, 则 DC-MBDCG 版和 MBDCG 版的感光度分别为 $83 \text{ cm}^2/\text{J}$ 和 $15 \text{ cm}^2/\text{J}$ 。衍射效率按 $\eta = I_1 / \sum I_i$ 来定义, I_1 表示 +1 级的衍射光能, $\sum I_i$ 表示 0 级加所有高级的光能。

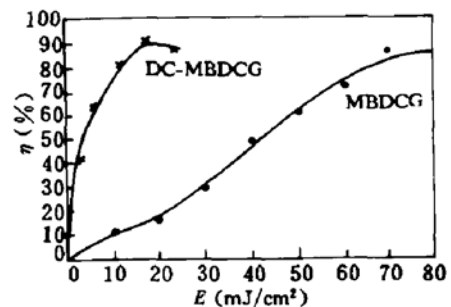


图 4 两种明胶材料的感光特性曲线
Fig. 4 Curves showing photobehaviors for DC-MBDCG

有关 DC-MBDCG 体系更多的实验结果, 参见文献 [5] 和 [9]。

4 结束语

MBDCG 体系的增感可以用疏堵模型来考虑。现有的增感方法只强调了信道的疏通,而没有考虑漏道的堵塞,因此限制了增感效果。堵塞漏道是 MBDCG 增感的一个有待开发并充满希望的新领域。双敏感中心方法作为堵漏增感的一种特例,已经显示了良好的增感效果。

致谢 四川大学信息光学研究所的王科太博士、朱建华博士和曾红军硕士参加了部分工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 M. Akagi. Spectral sensitization of dichromated gelatin. *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, 18 : 248~251
- 2 J. Blyth. Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms; a new electron donor for their improved photosensitivity. *Appl. Opt.*, 1991, 30(13) : 1598~1602
- 3 T. Kubota, T. Ose. Methods of increasing the sensitivity of methylene blue sensitized dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1979, 18(15) : 2538~2539
- 4 R. Changkakoti, S. V. Pappu. Study on the pH dependence of diffraction efficiency of phase holograms in dye sensitized dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1986, 25(5) : 798~801
- 5 唐继跃,王科太,徐平等. 红敏明胶增感的新方法. *光学学报*, 1997, 17(1) : 1~5
- 6 B. J. Chang, C. D. Lessard. Dichromated gelatin for fabrication of holographic elements. *Appl. Opt.*, 1979, 18 : 2407
- 7 N. Capolla, R. A. Lessard. Processing of holograms recorded in methylene blue sensitized gelatin. *Appl. Opt.*, 1988, 27(14) : 3008~3012
- 8 S. V. Volkov, A. V. Botsman. Laser structurization of gelatin with acrylic acid compound for producing high-resolution sensitive media for hologram optics. *Appl. Opt.*, 1992, 31(8) : 1053~1058
- 9 唐继跃,王科太,徐平等. DC-MBDCG 全息图环境稳定性的研究. *光学学报*, 1997, 17(9) : 1216~1220

Dredging-blocking Model for Strengthening the Sensitivity of MBDCG

Tang Jiyue

(Information Optics Institute, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Pang Lin Guo Lürong Xu Ping

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Based on the analysis for the course of the photochemical reaction in MBDCG during exposure, the dredging-blocking model for strengthening the sensitivity of MBDCG is advanced, and the viewpoint that blocking is more potencial than dredging is suggested as well herein. The double-sensitive-centre method is presented and its principle for stenthening sensitivity is discussed as an example for the dredging model. At the end, the practical sensitizing effect by this method is investigated as well.

Key words dichromated gelatin (DCG), methylene blue sensitizing, grating gelatin, sensitivity