

干燥对不同明胶的 DCG 全息图衍射效率影响的研究

熊良文* 哈流柱** 彭必先*

(* 中国科学院感光化学研究所 北京 100101 ** 北京理工大学工程光学系 北京 100081)

提要 通过自由干燥脱附除水法对几种不同明胶的 DCG 全息图进行了干燥实验, 结果发现干燥大幅度地增加了 DCG 全息图的衍射效率。对衍射效率本来就较高的活性胶和改性胶的 DCG 全息图来说, 干燥后使其大多数的衍射效率都在 85% 以上, 有的甚至接近理想值 100%。但一般来说, 在相同曝光量下, 惰性胶的比活性胶的增加更多; 对于同一明胶来说, 一般是曝光量不足和曝光量过度的低衍射效率片比曝光量适度的高衍射效率片增加更多。

关键词 全息, 重铬酸盐明胶, 干燥, 衍射效率

1 引 言

重铬酸盐明胶(DCG)是一种很好的位相型全息记录介质^[1], 但 DCG 全息图对环境温度和湿度很敏感。热对全息光学元件的影响依赖于全息元件中 DCG 层的含水量。水的含量越多, 受热时对 DCG 全息图的影响就越大。加热干燥脱除残留水是常用的方法之一^[2], 但加热脱水是通过热传导进行的, 这种过程不仅对水起作用, 同时也能使明胶大分子发生振动。在脱除水的同时, 也可能使明胶分子松弛为能量更低的状态, 这就改变了用异丙醇脱水时所形成的结构, 从而减小全息图的最大衍射效率并使再现波长蓝移; 另一种脱水方法是微波干燥法, 微波有选择性地与水分子作用, 这种选择性主要是根据分子的质量而来的。由于微波脱水比热导脱水速度快, 若微波干燥是在真空条件下进行, 脱水速度更快, 效果更好^[3]。但微波干燥除水也是通过分子振动来完成的, 它虽然引起对明胶分子的振动不如加热干燥除水厉害, 也不会引起明胶分子较大的松弛, 但它还是会对用异丙醇脱水时形成的 DCG 全息图结构产生不良影响。由于 DCG 全息图各处结构的不均一性, 真空干燥的使用, 会使 DCG 全息图受力不均, 特别是它的曝光区和非曝光区因孔率和孔径大小不同而引起的受力不均, 因此, 也必将引起已形成的 DCG 全息图结构的改变, 这些结构的改变, 将会对 DCG 全息图的衍射效率带来不良影响。

本文根据明胶方面的知识并结合对 DCG 全息图内部结构的理解, 设计出一种最简单易行的, 也是一种最有效的除去 DCG 全息图中残留水的方法, 即自由干燥脱除水法, 并考查了这种方法对衍射效率的影响。

2 实 验

2.1 原 理

DCG 全息图在用异丙醇脱水后,形成的是多微孔的结构。残留水附在微孔内壁或其它亲水基团的周围。将 DCG 全息图放入盛有干燥剂的干燥器中,由于干燥器内环境湿度的降低,DCG 全息图中的残留水会自全息图中以水气的形式释出。由于没有附加加热或真空等条件,水分的释出将选择阻力最小的途径,即脱水的顺序将由表及里逐层自由进行,里层水分子的脱出将尽量走微孔通道,这样,水分子的脱出过程中会尽量减少分子间的碰撞和对明胶分子的挤压,从而保护和增强了 DCG 全息图的微孔结构的孔率和孔径,这将会增加曝光区和非曝光区的折射率差别,提高折射率调制度,对 DCG 全息图的衍射效率带来有利的影响。

2.2 方 法

将刚做好的不同明胶的 DCG 新全息图片^[4]于相对湿度 40%,温度 15℃的条件下测其衍射效率后,立即放入盛有干燥剂的干燥器中。为使水分不至脱出太快和尽量避免脱出水分时的热振动,将温度控制在 12℃;干燥剂品种和用量的选择可根据全息图片的多少和需干燥的程度而定。为了确保除水尽量完全和脱水速度适度,于相对湿度 5% 的干燥器中脱水 7 d,而后再在相对湿度 3% 以下的干燥器中存放 40 d,以除去片中下剩残余水。

2.3 测 试

取出按上述实验方法得到的全息图于相对湿度为 40%,温度为 15℃的条件下,用美国 171 型氩离子激光器和国产 LM-91B 型激光功率计测衍射效率。

2.4 数 据 处 理

衍射效率 η 的计算方法见文献[4]。干燥后的 DCG 全息图的衍射效率 η_d 与刚做成的 DCG 全息图的衍射效率 η_c 之差为

$$\Delta\eta = \eta_d - \eta_c$$

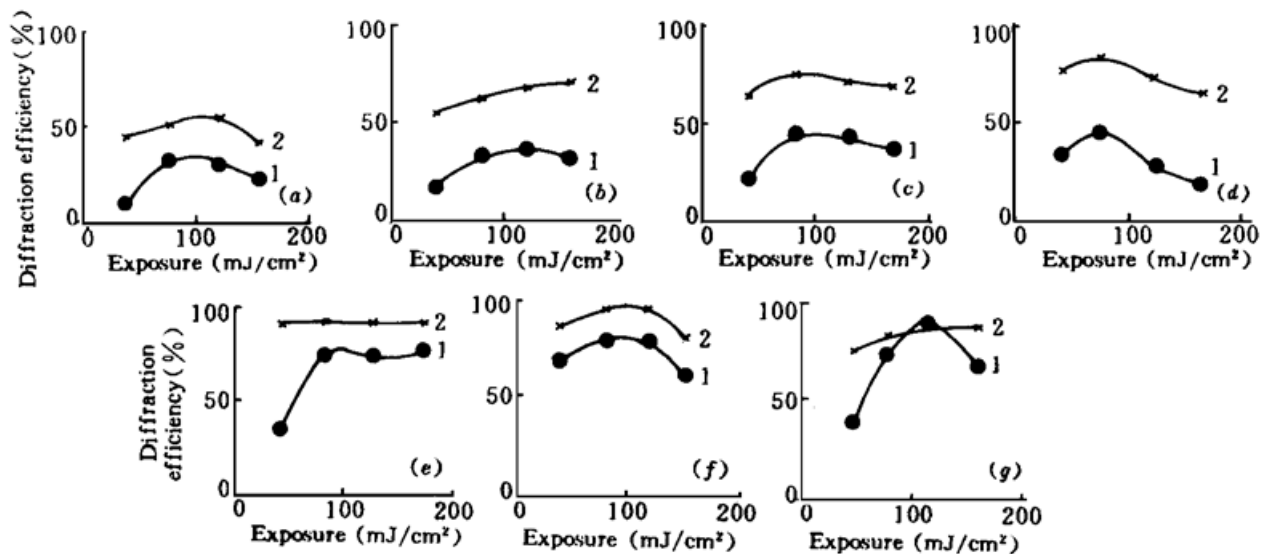


图 1 各胶的 DCG 全息图的 η_c 和 η_d 与曝光量的关系

1: η_c 与曝光量的关系, 2: η_d 与曝光量的关系

Fig. 1 The relationship of η_c and η_d of DCG holograms of each gelatin with exposure

1: η_c against the exposure, 2: η_d against the exposure

(a) KG-4507; (b) PB-7598; (c) KG-4322; (d) GC-630; (e) YG-6750; (f) P-2123; (g) GC-565

我们称 $\Delta\eta$ 为衍射效率的绝对增量; $\Delta\eta$ 与 η_c 的比值, 我们称衍射效率的相对增量, 以 $\Delta\eta_r$ 来表示,

$$\Delta\eta_r = \Delta\eta/\eta_c$$

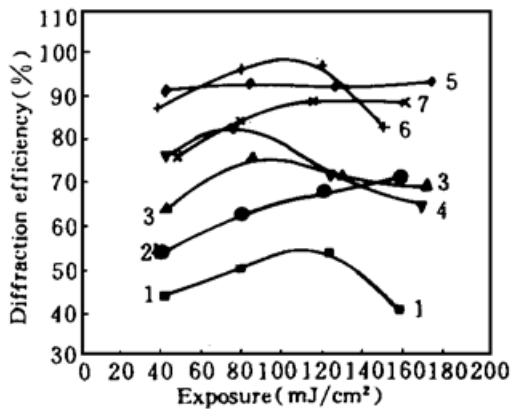
3 结果与讨论

有关各胶的 DCG 全息图的 η_c , η_D , $\Delta\eta$, $\Delta\eta_r$ 与曝光量的关系的数据见表 1。图 1 为各胶的 DCG 全息图的 η_c 和 η_D 与曝光量的关系对比曲线。图 2 表明了不同明胶的 DCG 全息图的 η_D 与曝光量的关系曲线。图 3 表示了不同明胶的 DCG 全息图的 $\Delta\eta$ 与曝光量的关系曲线。DCG 全息图的 $\Delta\eta_r$ 与曝光量的关系曲线与 $\Delta\eta$ 相似。

表 1 各胶的 η_c , η_D , η , η_r 与曝光量的关系

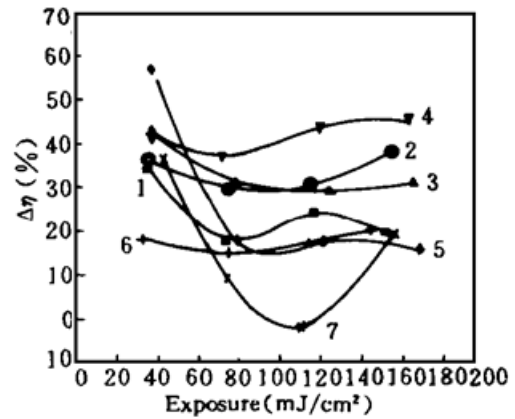
Table 1 The relationship of η_c , η_D , η , and η_r of DCG holograms of gelatins with exposure

gelatins(明胶)	No.	exposure(mJ/cm ²)	η_c (%)	η_D (%)	$\Delta\eta$ (%)	$\Delta\eta_r$ (%)
GC-565 活性胶	1	47.20	39.6	75.8	36.2	91.4
	2	78.43	74.7	83.8	9.1	12.2
	3	114.76	89.7	88.1	-1.6	-1.8
	4	159.97	68.5	87.8	19.3	28.2
GC-630 原胶	1	41.81	33.9	76.0	42.1	124.2
	2	75.72	45.3	82.5	37.2	82.1
	3	124.11	27.5	71.5	44.0	160.0
	4	167.28	18.7	64.5	45.8	244.9
P-2123 活性胶	1	37.90	68.9	86.8	17.9	26.0
	2	78.93	80.5	95.4	14.9	18.5
	3	118.49	78.7	96.0	17.3	22.0
	4	148.88	61.8	82.1	20.3	32.8
PB-7598 半惰胶	1	40.49	18.4	54.5	36.1	196.2
	2	78.85	32.7	62.5	29.8	91.3
	3	119.63	36.9	67.6	30.7	83.2
	4	158.06	32.8	70.7	37.9	115.4
KG-4507 离子交换处理	1	40.24	10.1	44.3	34.2	338.6
	2	77.96	32.8	50.4	17.6	56.7
	3	121.24	29.8	54.0	24.2	81.2
	4	156.15	21.4	41.1	19.7	92.1
YG-6750 改性胶	1	41.88	34.4	90.8	56.4	164.0
	2	83.25	74.3	92.1	17.8	24.0
	3	126.07	73.8	91.4	17.6	23.8
	4	173.00	76.3	92.3	16.0	21.0
KG-4322 H ₂ O ₂ 处理	1	41.07	21.4	63.6	42.2	197.2
	2	83.70	43.8	74.9	31.1	71.0
	3	128.30	41.9	70.9	29.0	69.2
	4	168.90	37.4	68.4	31.0	82.9



2 不同明胶的 DCG 全息图的 η_d 与曝光量的关系
Fig. 2 The relationship of η_d of DCG holograms of different gelatins with exposure

1: KG-4507, 2: PB-7598, 3: KG-4322, 4: GC-630,
5: YG-6750, 6: P-2123, 7: GC-565



3 不同明胶的 DCG 全息图的 $\Delta\eta$ 与曝光量的关系
Fig. 3 The relationship of $\Delta\eta$ of DCG holograms of different gelatins with exposure

1: KG-4507, 2: PB-7598, 3: KG-4322, 4: GC-630,
5: YG-6750, 6: P-2123, 7: GC-565

3.1 衍射效率的变化

从表 1 和图 1 至图 3 可以清楚地看到以下几点:

(1) 各胶的 DCG 全息图干燥后的衍射效率比新制的衍射效率有大幅度升高, 有的衍射效率绝对升高值达 40~50, 相对升高值达 200~300%。实验的 42 张全息图中, 只有 GC-565 活性胶的 3 号片由于新制出时衍射效率 η_c 高达 89.7%, 在干燥后的衍射效率 η_d 才略低于 η_c , $\Delta\eta = -1.6$, $\Delta\eta_R = -1.8\%$ 。

(2) 同一明胶的不同曝光量的各片的衍射效率升高情况为, 曝光量不足和曝光量过度的低衍射效率片比曝光量适中的高衍射效率片的衍射效率升高更多, 即 $\Delta\eta$ 和 $\Delta\eta_R$ 更大。

(3) 在不同明胶的 DCG 全息片中, 一般是惰性胶比活性胶在相同曝光量下的衍射效率升高更多, 即 $\Delta\eta$ 和 $\Delta\eta_R$ 更大。

(4) 通过干燥, 由于衍射效率的增加, 使得用活性胶和改性胶制得的全息片的衍射效率大多在 85% 以上, 有的甚至接近 100%。

3.2 衍射效率改变的原因

本文中的干燥法之所以能大大升高 DCG 全息图的衍射效率, 这是由 DCG 全息图的结构性质和我们的干燥方法所决定的。

3.2.1 曝光量不足的情况

图 4 为曝光量不足时的 DCG 全息图内部结构的模型图。从图 4 中看到, 当曝光量不足时, 由于膜的硬化程度不够, 膜的溶胀性较大, 水分子渗入到 Cr 离子周围。由于同 Cr 离子交联的基团也是亲水的, 所以它们一边同 Cr 离子交联, 一面与水形成氢键。在用异丙醇脱水时, 难于除掉这种水分, 所以它削弱了 Cr 离子与明胶的交联, 这是曝光区的情况; 在非曝光区, 残留水通过氢键与两个曝光区的边缘亲水基相联。如果我们把如图 4 的结构的全息图进行干燥使水脱除, 就消除了水与明胶交联基的氢键, 这样, 明胶与 Cr 离子的交联就会更加紧密, 同时靠近 Cr 离子的残留水的位置将被交联基所取代, 这就进一步加强了 Cr 离子同明胶的交联, 从而增

加了曝光区的密度;在非曝光区,由于连接两个曝光区的水的离去,亲水基①和③,②和④就没有了连接的桥梁,这时①只好同同一曝光区的②结合,③只好同同一曝光区的④结合,这样曝光区的密度将增加,非曝光区的密度将减小,从而增加了全息图的折射率调制度。由此可见,对曝光量不足的 DCG 全息图,干燥脱水从两个方面增加 DCG 全息图的折射率调制度,因此大幅度地增加了全息图的衍射效率。

3.2.2 对曝光量适度的情况

曝光后膜的硬度适当,溶胀性适中,Cr 离子同周围明胶基团交联较为紧密,所以干燥对曝光区内部影响不大,但在非曝光区的模型与图 4 应相差不大,所以非曝光区水的离去,同样要增加

DCG 全息图的折射率调制度,因此干燥对曝光适中的片的衍射效率也有增加,但不如曝光量不足时增加得多。对 GC-565 活性胶的 3 号片 $\Delta\eta < 0$ 的例外现象,可能是因为:一方面,全息图由异丙醇脱水后形成一些微孔,从化学热力学角度讲,它是高能量的不稳定结构,它总是有朝能量最低方向自发进行的趋势,这种趋势是使全息图结构变坏;而另一方面,脱水干燥又是增加折射率调制度的,在一正一反的过程中,前者占了主导地位,因此衍射效率略有下降。

3.2.3 曝光量过度的情况

在曝光区不仅 Cr 离子同周围明胶交联紧密,而且还有剩余的 Cr 离子。脱水干燥主要非曝光区,非曝光区的水脱去照样增加全息图的折射率调制度,但与前两种情况不同的是:亲水基①不再限于与同一曝光区的②相联,③也不限于与④相联,它们都会根据情况与同一曝光区的过剩 Cr 离子相联,这样就会对曝光量过度的多余 Cr 离子对影像的不利影响有所缓解,因此干燥也大幅度地增加了曝光量过度片的全息图的衍射效率,但并不是曝光量越过剩干燥增加的衍射效率就越多,因为曝光区边缘的交联基总是有限的,这就是说,干燥引起的对曝光量过剩的缓解是有限的。从 KG-4507 和 YG-6750 的 4 号片都能看出这一点,它们已不如曝光量过度较少的 3 号片的衍射效率增加得多。

3.2.4 对于不同明胶在相同曝光量的情况

不同明胶在相同曝光量时,一般表现出惰性胶片比活性胶片的衍射效率增加更多,是因为活性胶新片的衍射效率比惰性胶的高。在干燥过程中,水的离去增加衍射效率,而热力学的自发过程又是趋向于导致能量最低的状态,这个过程必然对高衍射效率的折射率调制度较高的片更为不利,因此在相同曝光量下,较低衍射效率的惰性胶片比较高衍射效率的活性胶片的衍射效率增加更多。对于改性胶 YG-6750 的 1 号片增加了高达 56% 的衍射效率,可能是因为改性胶被引入了一个羧基的缘故。

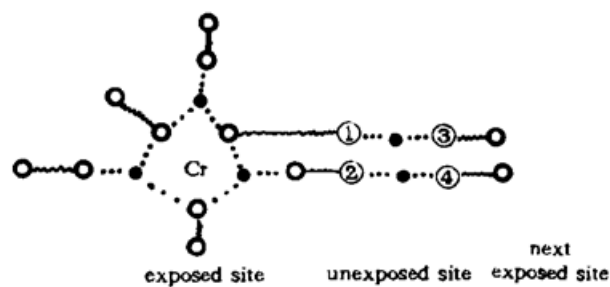


图 4 曝光量不足时的 DCG 全息图内部结构模型

○—亲水基(羧基、羟基,也是与 Cr 的交联基),
●—水分子,···—氢键,○~○—明胶链

Fig. 4 The internal structure model of DCG hologram in the underexposed condition

○—hydrophilic group, ●—water molecule,
···—hydrogen bond, ○~○—gelatin chain

参 考 文 献

- 1 高技术新材料要览编辑委员会. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 740~ 741
- 2 Naik G. M., Mathur A., Pappu S. V.. Dichromated gelatin holograms: an investigation of their envi-

- ronmental stability. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(35) : 5292~ 5297
- 3 Rebordao J. M., Andrade A. A.. Microwave drying effects on dichromate gelatin holograms. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(20) : 4393~ 4400
- 4 熊良文, 哈流柱, 彭必先. 不同类型的明胶对 CG 全息图的衍射效率的影响的研究. *感光科学与光化学*, 1997, **15**(1) : 32~ 38

A Study on Effect of Drying on Diffraction Efficiencies of Dichromated Gelatin Holograms of Different Gelatins

Xiong Liangwen* Ha Liuzhu** Peng Bixian*

(* *Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*

** *Department of Engineering Optics, Beijing University of Technology, Beijing 100081*)

Abstract This paper reports the study of the effect of free drying dehydration on diffraction efficiencies of dichromated gelatin holograms of different gelatins. It was found that the drying can greatly increase diffraction efficiencies of dichromated gelatin holograms, ranking from 30~ 45% to 55~ 80% for dichromated gelatin holograms of inert gelatins and from 75~ 90% to 90~ 100% for dichromated gelatin holograms of active and PA modified gelatins after drying. But at the same level of exposure, the diffraction efficiencies of dichromated gelatin holograms of inert gelatins generally increased more than those of active gelatins; However, for the same gelatin, the low diffraction efficiencies dichromated gelatin holograms of underexposure and overexposure increased more than the high diffraction efficiencies dichromated gelatin holograms of moderate exposure. The reason why the diffraction efficiencies are changed by drying was discussed.

Key words holography, dichromated gelatin, drying, diffraction efficiency