

提高重铬酸盐明胶全息图环境稳定性 的一种新方法

蔡铁权 王 辉

(浙江师范大学物理系, 金华 321004)

郭履容 郭永康 戴朝明 张晓春

(四川大学物理系, 成都 610064)

提 要

在明胶水悬浮液中加入少量聚乙烯醇及必要的添加剂,经重铬酸铵敏化后曝光制作 Lippmann 全息图. 实验表明,与用传统方法制作的重铬酸盐明胶全息图相比,其环境稳定性有了明显的提高. 本文还讨论了聚乙烯醇等物质的加入所起的作用及这种全息图环境稳定性提高的机理.

关键词 重铬酸盐明胶, 聚乙烯醇, Lippmann 全息图, 环境稳定性, 亲水性.

1 引 言

重铬酸盐明胶(DCG)全息记录介质具有高衍射效率、高信噪比、高分辨率等优良特性,在反射全息,全息光学元件的制作中是特别有用的^[1]. 但重铬酸盐明胶全息图在普通实验室环境中(RH>40%)不加封缄的条件下保存,其衍射效率将很快地衰减^[2]. 为提高重铬酸盐明胶全息图的环境稳定性,近年来开展了多方面的研究^[2~5],但这些研究大都着眼于用复盖密封的方法或对全息图后处理工艺的改进上.

另一方面,有研究表明,重铬酸盐聚乙烯醇(DC-PVA)感光材料能记录实时全息图,经热处理后也能记录永久的全息光学元件^[6],而且用重铬酸盐聚乙烯醇感光材料制作的全息图还具有耐潮湿,不发霉等优点^[7]. 显然,用重铬酸盐聚乙烯醇感光材料制作的全息图具有良好的环境稳定性.

由此,我们提出一种新方法,即将少量聚乙烯醇加入明胶水悬浮液,制作成明胶聚乙烯醇薄膜,用重铬酸铵敏化,经曝光得到 Lippmann 全息图,以提高全息图的环境稳定性.

本文介绍了这种新方法. 对于聚乙烯醇及有关添加剂的加入所起的作用与用这种方法制作的全息图环境稳定性提高的机理,我们也试图作出了一些解释.

2 实验与结果

与全息图制作有关的参数有:胶膜厚度为 15 μm ,胶膜初始偏置硬度 $H_m = 28.84$ (nMT-3 显微硬度计测量得到的维氏显微硬度值),记录光波长为 He-Cd 激光 441.6 nm,曝光能量为 150 mJ~300 mJ/cm²,全息图面积 15 cm². 室温 25°C~30°C,相对湿度 85%. 具体制作步骤见表. 全息图制作过程的步骤如下.

全息图制作过程 (Fabrication procedures of holograms)

1 胶膜制作

1.1 胶液配制

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1) 制备 5% 溶液重量比的明胶水溶液 (20°C 开始混和, 40°C~45°C 之间搅拌). | 4) 滴入适量氨水, 调整混合后的溶液的 PH 值在 8~9 之间. |
| 2) 制备 1% 溶液重量比的聚乙烯醇水溶液 (20°C 开始混和, 93°C~95°C 之间搅拌). | 5) 加入聚乙烯醇含量 0.5% 的十二烷基磺酸钠. |
| 3) 上述两种溶液都恒温在 50°C, 将明胶重量 3% 的 1% 浓度的聚乙烯醇溶液加入到 5% 浓度的明胶溶液中, 充分搅拌后, 用热过滤器过滤. | 6) 加入聚乙烯醇含量 0.1% 的柠檬酸. |
| | 7) 滴入少量二甲亚砷. |
| | 8) 加入明胶重量 0.5% 的重铬酸铵. |
| | 9) 加入明胶重量 3% 的硬化剂. |

1.2 涂 膜

- | | |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1) 经仔细清洗的热玻璃板放在严格的水平位置, 倒上量好体积的胶液. | 4) 超净台中净风吹 12 小时. |
| 2) 用洁净的玻璃棒抹平液面. | 5) 恒温烘箱中 70°C 烘 2 小时. |
| 3) 在无尘无振动环境中自然流平, 干燥 24 小时. | 6) 黑纸包装保存. |

2 敏化(暗红色灯光下)

- | | |
|--------------------------|---|
| 1) 配制 7% 重量比的重铬酸铵水溶液. | 4) 恒温箱中 50°C 烘 15 分钟, 在遮黑的干燥器中常温下保存 24~60 小时. |
| 2) 干版浸入 5 分钟 (20°C). | |
| 3) 取出干版, 用滤纸仔细擦干净干版边缘残液. | |

3 曝 光

4 后处理

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1) 20°C 的流水中冲洗 10 分钟. | 5) 100% 异丙醇中搅动 5~10 分钟. |
| 2) 43°C 温水中搅动 3 分钟. | 6) 450W 电吹风离开 35~40cm 吹 5 分钟. |
| 3) 异丙醇比水为 1:1 的混合液中搅动 3 分钟. | 7) 恒温烘箱中 120°C 烘烤 2 小时. |
| 4) 异丙醇比水为 7:3 的混合液中搅动 3 分钟. | |

用我们的新配方与普通重铬酸盐明胶制作 1000 Cycles/mm 的光栅, 后处理条件完全相同, 测量两者衍效随时间的变化. 衍射效率定义为:

$$\eta = \frac{I_1}{I_T}$$

其中 I_1 为一级衍射光强, I_T 为透射光总强度^[2]. 初期保存条件为: 相对湿度 RH > 80%, 室温

25°C~30°C. 连续测量一周, 存放半年后再测量, 其衍射效率随时间的变化情况如图 1 所示.

显然, 聚乙烯醇的加入, 对重铬酸盐明胶全息图环境稳定性的提高是肯定的.

我们又用图 2 所示的光路拍摄了这种方法 Lippmann 全息图, 物、参光线交角 180°, 全息图空间频率大于 5000 Cycles/mm. 若后处理合适, 得到的全息图具有高信噪比. 这就表明用这种新方法制作全息图, 既提高了环境稳定性, 又保持了普通重铬酸盐明胶优良的全息特性.

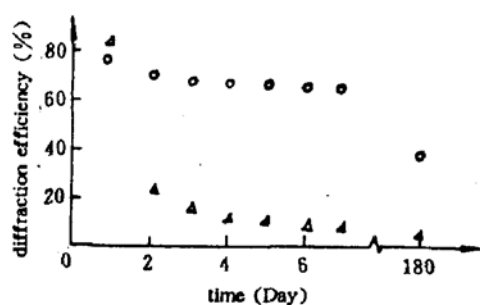


Fig. 1 Diffraction efficiency of grating (1000 Cycles/mm) versus stored time: Δ - obtained by conventional method; \circ - obtained by new method

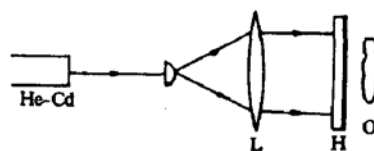


Fig. 2 A simple arrangement for forming Lippmann hologram

3 讨 论

目前, 对重铬酸盐明胶全息图折射率调制产生的机理说法各异, 从实验观察, 我们的解释是: 在曝光过程中, 六价的铬离子 Cr^{+6} 直接或间接地被光还原成三价的铬离子 Cr^{+3} , 这种三价的铬离子与邻近的明胶及聚乙烯醇分子的极性部分形成配位络合物, 这种配位络合物构成各分子键之间的交联而成为不溶性的网状结构^[7,8], 这种交联结合硬化了胶膜导致硬度差异而形成全息图的潜象. 水洗过程将未被光致还原的重铬酸铵冲洗掉, 使在此后的曝光情况下不会再发生光化学反应.

根据 Curran 和 Shankoff 的解释^[9], 当这种胶膜层被充分水膨胀后又被异丙醇快速脱水, 造成胶膜层的急剧收缩, 因而在材料内部产生很大的应力, 这种应力发生在交联与未交联的连接区域, 导致了胶膜的撕裂而形成裂纹与气孔, 结果就产生了大的折射率差异.

我们拍摄了 500 Cycles/mm 光栅放大 5000 倍的电子显微照片(见图 3), 从照片上可以清楚地看到这种裂纹与气孔的存在, 而且相对地, 加入聚乙烯醇后的重铬酸盐明胶全息图, 这种裂纹更宽些, 气孔更大些.

用传统方法制作的重铬酸盐明胶全息图, 在普通实验室环境中 ($\text{RH} > 40\%$) 不加封缄的条件下其衍射效率很快退化, 主要是因为明胶存在着固有的亲水性^[10], 在高温度的环境中吸湿膨胀, 使裂纹与气孔变小甚而消失, 折射率调制也随之消失. 而加入聚乙烯醇后的全息图相对地有较大的裂纹与气孔, 这就使消失减慢. 另一方面, 经烘烤热处理的重铬酸盐聚乙烯醇完全失去了亲水性, 具有耐潮湿, 不发霉的优点^[7], 这样, 均匀地分布于重铬酸盐明胶全息图之中的

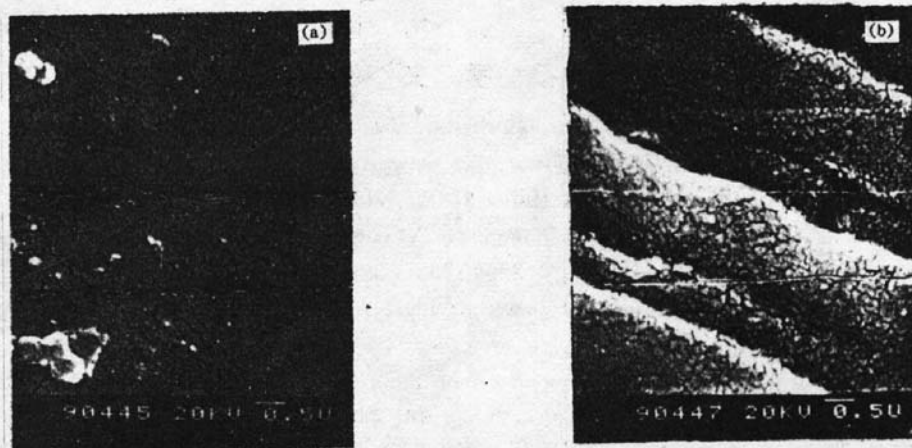


Fig. 3 The electron micrographs ($\times 5000$) of gratings (500 Cycles/mm)

(a) obtained by conventional method

(b) obtained by new method

重铬酸盐聚乙烯醇,对重铬酸盐明胶全息图环境稳定性的提高势必产生有利的影响.同时,少量聚乙烯醇的加入相当于一种塑性剂,提高了胶膜的鞣韧性和空间稳定性^[8],这也有利于全息图环境稳定性的提高.

氨水的加入可以降低暗反应的速度,提高稳定性.十二烷基磺酸钠是一种乳化剂,可以降低胶膜表面张力.柠檬酸是一种感光催化剂,使感光后的胶膜难溶.二甲亚砷能提高胶膜的鞣韧性^[11].这些有机添加剂的适量加入与在处理过程中恰当控制条件,有利于重铬酸盐明胶全息图的形成与提高胶膜性能.

当然,撕裂太大会形成散射噪声,影响全息图的质量,这在全息图的后处理过程中,是需要特别注意的.

4 结 论

聚乙烯醇及有机添加剂的加入部分地改变了重铬酸明胶全息图记录材料胶膜的性质,对重铬酸盐明胶全息图环境稳定性的提高是有效果的,并已为实验所证实.另外,重铬酸盐聚乙烯醇感光材料需较强的曝光能量($\geq 400 \text{ mJ/cm}^2$)^[6],在热处理定影后,胶膜呈红棕色,实时全息图的效率为 30 %^[7].而用这种新方法制作全息图,曝光量适中,全息图洁净透明,基本上保持了传统重铬酸盐明胶全息图的优良特性.

这种方法不是从改进后处理去防止重铬酸盐明胶全息图的退化,而是从改变胶膜性质入手,提高它的抗潮能力,在重铬酸盐明胶抗潮研究中是一种新的方法.

感谢四川大学测试中心曾家玉老师和材料科学系李和平老师等在测试工作中的热忱帮助.

参 考 文 献

- [1] B. J. Chang, Dichromated gelatin holograms and their applications. *Opt. Engng.*, 1980, **19**(5):642~648
- [2] R. Changkakoti, Sastry V. Pappu, Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms; a study of their storage life and reprocessibility. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(2):340~344
- [3] Gouresh M. Naik, Arvind Mathur, Sastry V. Pappu, Dichromated gelatin holograms; an investigation of their environmental stability. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(35):5292~5297
- [4] José M. Rebordão, Ana A. Andrade, Microwave drying effects on dichromated gelatin holograms. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(20):4393~4400
- [5] Olli Salminen, Tuula Keinonen, A comparison of the reflection properties of dichromated gelatin gratings developed in different ways. *J. Mod. Opt.*, 1989, **36**(10):1377~1383
- [6] Sylviane Lelièvre, Jean J. A. Couture, Dichromated polyvinyl alcohol films used as a novel polarization real time holographic recording material. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(29):4384~4391
- [7] 傅子平, 张菊芹, 徐大雄, 重铬酸盐-聚乙烯醇作为全息图实时记录材料的研究与应用. *光学学报*, 1984, **4**(12):1101~1105
- [8] J. E. Jolley, The microstructure of photographic gelatin binders. *Photo. Sec Engng.*, 1970, **14**(3):169~177
- [9] R. K. Curran, T. A. Shankoff, The mechanism of hologram formation in dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1970, **9**(7):1651~1657
- [10] C. E. K. Mess, T. H. James, The theory of the photographic process. 1st ed, New York; The Macmillan Co., 1954, chapter 3, 48~92
- [11] 黄尚文, 聚乙烯醇感光胶用于光刻试验. *光学工程*, 1987, **12**(3):49~52

A new method for improving the environmental stability of dichromated gelatin holograms

CAI Tiequan WANG Hui

(Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

GUO Lurong GUO Yongkang DAI Chaoming ZHANG Xiaochun

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064)

(Received 8 September 1992; revised 26 October 1992)

Abstract

Polyvinyl alcohol and some additives were introduced into the gelatin ammonium dichromate system for making Lippmann holograms. Experimental results have shown that these holograms possess better environmental stability than conventional dichromated gelatin holograms. Tentative analysis is also presented about the functions of the polyvinyl alcohol and the additives added. Mechanism of the improved environmental stability is discussed.

Key words dichromated gelatin(DCG), polyvinyl alcohol, Lippmann holograms, environmental stability, affinity for water.