

红敏重铬酸盐明胶增感的新方法*

唐继跃 王科太 徐 平 郭履容

(四川大学信息光学研究所, 成都 610064)

摘 要 对普通红敏明胶感光度低的原因进行了分析。在此基础上提出了多敏感中心的新增感方法。文中对这种方法的增感机理从光化学角度进行了分析, 并用红外光谱和对比实验进行了验证。最后还对这种增感方法的实际效果进行了考察。

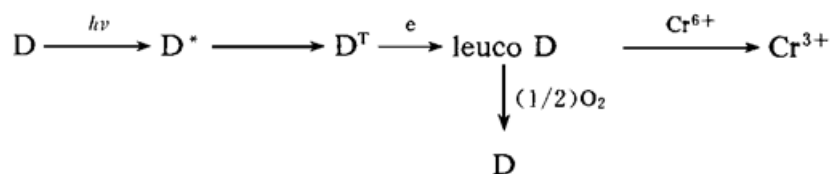
关键词 红敏重铬酸盐明胶, 感光度, 亚甲基兰。

1 引 言

迄今为止, 重铬酸盐明胶(DCG)仍是一种最优良的体积型位相全息记录材料。亚甲基兰敏化的红敏重铬酸盐明胶(MBDCG)虽可用廉价的 He-Ne 激光器作为记录光源, 克服了普通重铬酸盐明胶只感兰紫光的缺点, 但其感光度只有普通重铬酸盐明胶的十分之一^[1]。因此, 红敏重铬酸盐明胶的增感问题一直是全息记录材料的一个重要研究课题。近十几年来, 已经提出了许多增感方法, 它们包括在红敏重铬酸盐明胶中加入电子供体^[2, 3], 采用曝光后延迟显影或后烘处理^[4], 调整第一显影液的 PH 值^[5]等等方法。这些方法使红敏重铬酸盐明胶的感光度提高了近十倍, 但离人们的期望仍有距离。本文提出一种新的增感方法——多敏感中心增感方法。这是一种新的增感思路, 它在普通红敏重铬酸盐明胶感光体系中加入单体接枝剂。这样在感光时, 除了铬离子的光致交联反应这一敏感中心外, 还并行存在着光致接枝反应这一敏感中心。后者与前者一样, 都能改变明胶的密度和硬度等物理性能。因此, 接枝剂的加入可以提高光的量子效率, 起到增感的效果。文中从光化学角度对这种方法的增感机理进行分析, 用实验和红外光谱对体系中的光致接枝反应进行验证。对这种方法的实际增感效果及对材料分辨率的影响进行了实验考察。

2 增感机理

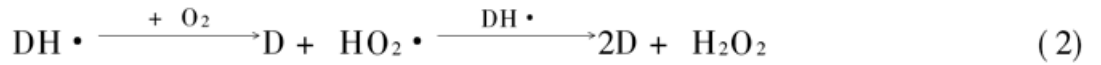
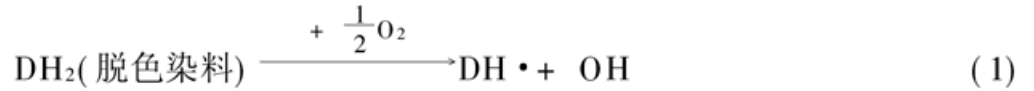
红敏重铬酸盐明胶的光谱增感原理可用如下的流程来说明^[6]:



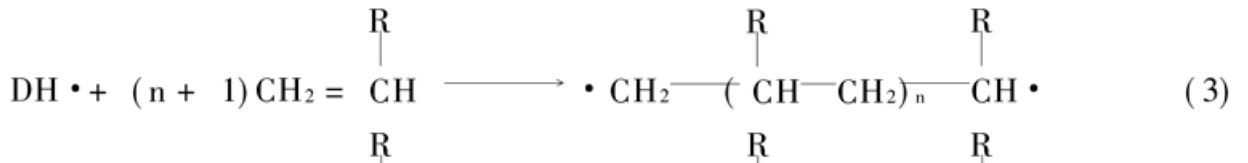
* 国家自然科学基金、国家教委博士点基金和浙江省教委科研基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 12 月 21 日; 收到修改稿日期: 1996 年 6 月 14 日

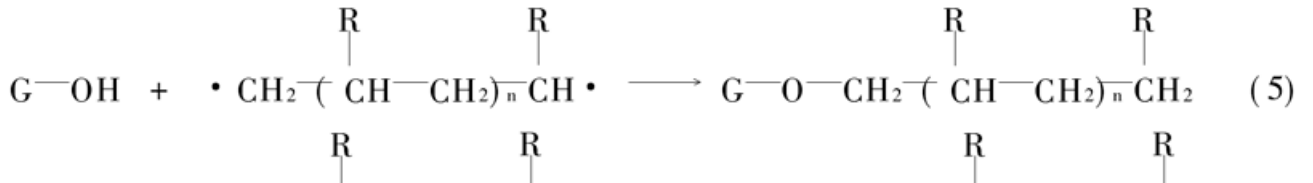
在红光照射下,亚甲基兰分子 D 吸收了光子后由基态跃迁到激发态 D^* , 然后转变为具有较长寿命的三线态 D^T 。 D^T 是作为寻找电子的氧化剂而暂存的活性分子, 它可以从周围环境中得到一个电子而被还原成脱色的形式 leuco D。 leuco D 是一种活性的还原剂, 一方面它可以使体系中的六价铬离子 Cr^{6+} 还原成三价 Cr^{3+} , 从而导致 Cr^{3+} 与明胶极性基团的交联。另一方面它也可能被空气中的氧氧化而变回 D 的有色形式。显然, 后者是光能传递过程中的一个漏道。作者认为这是红敏重铬酸盐明胶感光度低于普通重铬酸盐明胶的一个主要原因。用隔绝氧气的方法来堵住漏道当然是提高感光度的一种有效方法^[7], 但这在实用上是不方便的。部分地将漏道中的能量导向光信息记录的终点也许是提高体系感光度的一种更为实际的思路。通过光化学分析可以知道^[8-10]: 染料的脱色形式被空气中氧气猝灭的过程可以表示成:



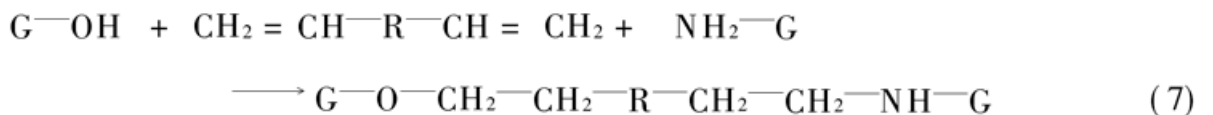
式中 DH_2 为 leuco D。中间产物——质子化了的半醌($DH \cdot$)和羟基自由基($OH \cdot$), 在有乙烯基单体(如丙烯酰胺等)存在时, 将导致乙烯基碳-碳双键的打开而引发单体聚合。即:



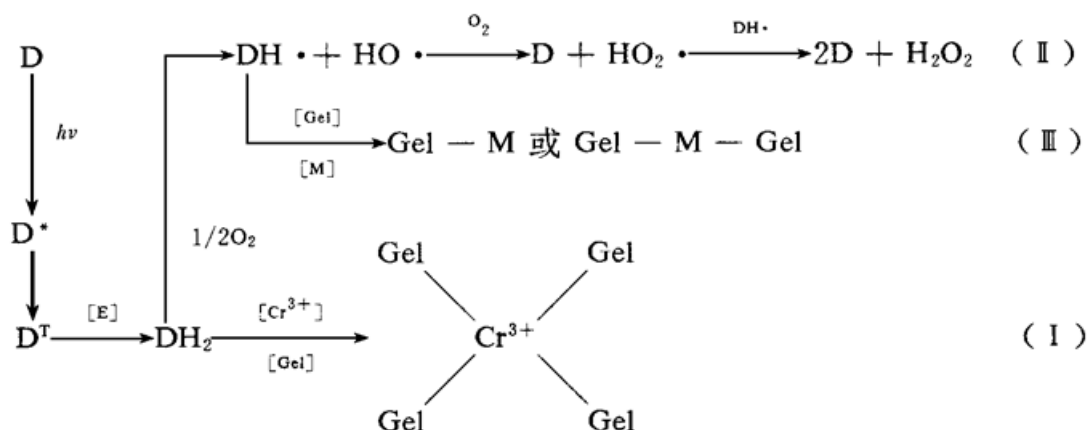
式中 R 表示乙烯基单体中除了乙烯基以外的部分。作者认为在有明胶存在的情况下, 除了(3)、(4)式所示的聚合反应外, (3)、(4)式右边的那些带有活性中心的分子链还可能与明胶中的胺基($-NH_2$)和羟基($-OH$)发生如下的接枝反应:



(5)、(6)式中 G 表示明胶分子中除了羟基或除了胺基以外的部分。如果单体分子中含有两个乙烯基(例如亚甲基双丙烯酰胺等), 则它的两个碳-碳双键打开后, 可以分别与两个明胶分子发生接枝反应而呈桥链结构:



(5)~(7)式所示的接枝反应通过改变明胶的密度和硬度来使光信息得到记录。因此, 如果在普通的红敏重铬酸盐明胶体系中加入乙烯基单体, 就可以通过(5)~(7)式所示的接枝反应与(2)式所示的退化反应的竞争来减小能量传递的漏道, 从而起到增感的效果。为了明了起见, 用如下的流程图来总结多敏感中心体系的增感原理:



其中 Gel 表示明胶分子, E 表示电子供体, M 表示乙烯基单体。由流程图可见: 第(I)通道是信息记录通道, 它以三价铬离子 Cr^{3+} 与明胶交联的形式记录光信息。第(II)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(III)通道。这样它就以接枝反应的形式把漏道中的一部分能量分流出来用于记录。

3 实 验

3.1 胶板的准备

4% 的明胶溶液在 45°C 下按照不同的实验目的加入不同量的各种药剂, 然后采用重力沉积的方法在玻璃基片上涂布成膜, 干燥后的膜厚约为 $10\ \mu\text{m}$ 。不同编号的干版中各种药剂的含量如表 1 所列。其中铬酸钾(K_2CrO_4) 用作光致配位交联剂, 亚甲基兰(MB) 用作光敏剂, 丙烯酰胺(AAM) 用作光致接枝剂, 亚甲基双丙烯酰胺(MDAM) 用作光致接枝交联助剂。值得注意的是: 表中的百分数是表示加入药品的重量与干明胶重量之比。由于明胶的分子量远大于双烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺, 因此胶层中单体的碳-碳双键数与明胶中可以被接枝的基团数之比要比表中的数值大。

3.2 红外吸收光谱

考虑到玻璃基片对红外光的吸收, 在验证前述的接枝增感机理时, 先从 1# 板上揭下胶膜, 然后再测量它在不同曝光量下的红外吸收光谱, 结果如图 1 所示。测量用的是美国制造的 Niclet 170sx FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪。直接利用机内的 He-Ne 激光束作为曝光光源。由于在曝光过程中胶膜是一直固定在样品架上不动的, 所以可以测量到胶膜上同一样点在不同曝光量下的红外吸收光谱。图中三条谱线 a、b 和 c 分别对应于 3 sec、30 sec 和 300 sec 曝光时间下样点的红外

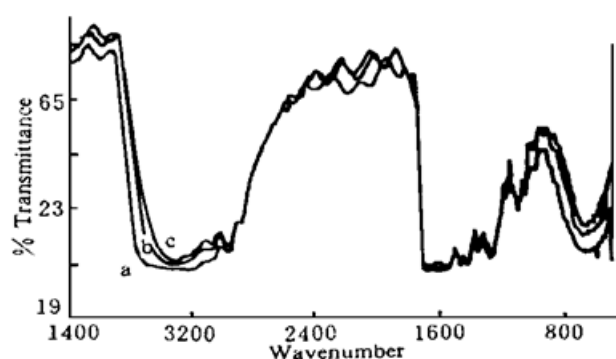


Fig. 1 IR-spectrum of the gelatin at different exposure time

吸收光谱。由于机器对信息的采集至少需要 3 sec 的时间, 所以图 1 中未能给出 0 曝光量下的红外吸收光谱。尽管明胶中含有大量的极性基团, 而被接枝的仅是其中的一部分, 这给接枝的判别带来了困难, 但是从图 1 还是可以看出: 随着曝光量的增加, 波数在 $\sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ 一带由明胶中 $-\text{NH}_2$ 基上 N-H 伸缩振动和羟基-OH 上 O-H 伸缩振动引起的红外吸收减弱了。波数在 $\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 一带由明胶中 $-\text{NH}_2$ 基上 N-H 的弯曲振动和-OH 基上 O-H 的弯曲振动引

起的红外吸收也减少了。这说明在曝光过程中,明胶中的 $-NH_2$ 基和 $-OH$ 基减少了。因此由(5)~(7)式所示的接枝反应是存在的。

Table 1. Value of reagents in different plates

reagents \ No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
K ₂ CrO ₄	0	0	0	0.83%	0.83%
MB	0.003%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%
AAM	5.0%	5.0%	0	2.2%	0
MBAM	0.5%	0.5%	0	0.22%	0
TMG	0.01%	8.3%	8.3%	8.3%	8.3%
others	0.8%	0.8%	0.8%	0.15%	0.13%

3.3 对比实验

验证体系中存在光致枝反应的另一个实验是对比实验。为了便于说明问题,实验中对体系进行了简化,使它不含铬离子。用2[#]板和3[#]板分别记录同一干涉光场的全息光栅(800 pl/mm),曝光量都是200 mJ/cm²。然后按表2所示的后处理工艺进行显影。结果,所得到的衍射效率分别是:2[#]板为16%,3[#]板为0%。由于两块板的区别仅在于前者含有乙烯基单体,而后者不含,因此这个结果也间接地说明了(5)~(7)式所表示的接枝反应的存在。

Table 2. Post-procedure of gelatin plates

steps	time (min.)	temp. (°C)
1. Soak in F-5 fixer.	1	15
2. Dip in 1% N ₂ S ₂ O ₄ solution.	1	15
3. Wash in flowing water.	3	15
4. Rinse in warm water.	1	32
5. Dehydrate in 70% isopropanal.	2	32
6. Dehydrate in 90% isopropanal.	3	32
7. Dehydrate in 100% isopropanal.	3	32
8. Dry with heat wind.	—	—

验证体系中存在光致枝反应的另一个实验是对比实验。为了便于说明问题,实验中对体系进行了简化,使它不含铬离子。用2[#]板和3[#]板分别记录同一干涉光场的全息光栅(800 pl/mm),曝光量都是200 mJ/cm²。然后按表2所示的后处理工艺进行显影。结果,所得到的衍射效率分别是:2[#]板为16%,3[#]板为0%。由于两块板的区别仅在于前者含有乙烯基单体,而后者不含,因此这个结果也间接地说明了(5)~(7)式所表示的接枝反应的存在。

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4[#]板和不含乙烯基的5[#]板来考察它们的衍射效率关于曝光量的函数。其结果如图2所示。实验的后处理仍用表2所示的工艺。由图2可以看到,由于多敏感中心接枝剂的加入,可使感光度得到提高。如果把感光度定义为:达到80%衍射效率所需的最少曝光量的倒数,4[#]板和5[#]板的感光度分别为83 cm²/J和15 cm²/J,其中衍射效率是按 $\eta = I_1 / \sum I_i$ 来定义的, 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。

3.5 增感剂对分辨率的影响

为了考察接枝增感剂的加入对记录体系空间分辨率的影响,作者用4[#]板记录了不同空频的全息光栅。它们的衍射效率如图3所示。从中可以看到,在800~2000 pl/mm的频率范围内衍射效率都大于90%。在低频段由于Q值较小,全息图的体效应不够明显,衍射的级次较多,因此+1级衍效也就不能获得高值。另外,作者还用4[#]板拍摄了李普曼反射全息图。结果表明,它与普通红敏重铬酸盐明胶一样,也能获得明亮的再现象。因此可以认为,接枝增感剂的加入对明胶材料的空间分辨率没有明显的影响。

结束语 从本文的分析和实验可以看到,普通红敏重铬酸盐明胶感光度低的一个重要原因是:染料的光致活性状态(leuco D)不能高效地用于硬化明胶,而是有一部分被周围的氧气氧

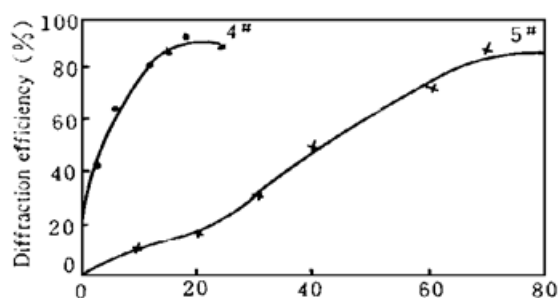
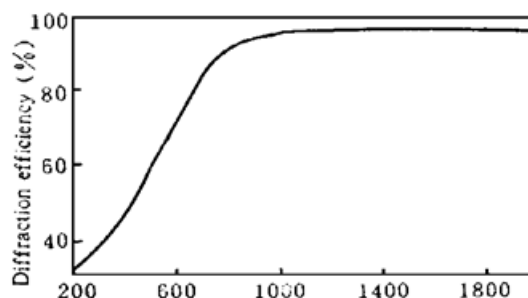
Fig. 2 η - E plot (mJ/cm^2)

Fig. 3 Spatial frequency (pl/mm)

化而猝灭。单体增感剂的加入,在体系中引入了光致接枝这一新的敏感中心,从而减少了光能的损失、提高了体系的感光度。作者相信这种多敏感中心的增感思路不仅对提高红敏明胶体系的感光度有指导意义,而且对于兰敏的重铬酸盐明胶甚至对于其它聚合物记录材料的增感也具有启发意义。

四川大学分析测试中心的李平博士为本文红外光谱的测量和分析提供了帮助,本所的朱建华博士和曾红军硕士参加了本文的部分工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Akagi, Spectral sensitization of dichromated gelatin. *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, **18**(1) : 248~ 251
- [2] T. Kubota, T. Ose, M. sasaki, Hologram formation with red light in methylene blue sensitized gelatin. *Appl. Opt.*, 1976, **15**(2) : 556~ 558
- [3] J. Blyth, Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: a new electron donor for their improved photosensitivity. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(13) : 1598~ 1602
- [4] T. Kubota, T. Ose, Methods of increasing the sensitivity of methylene blue sensitized dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1979, **18**(15) : 2538~ 2539
- [5] 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
- [6] C. Solano, R. A. Lessard, P. C. Roberge, Methylene blue sensitized gelatin as a photosensitive medium for conventional and polarizing holography. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(10) : 1989~ 1996
- [7] N. Capolla, R. A. lessard, Processing of holograms recorded in methylene blue sensitized gelatin. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(14) : 3008~ 3012
- [8] J. Kosar, *Light-Sensitive System*. New York, Wiley, 1965 : 184~ 186
- [9] S. V. Volkov, Laser-chemical structuralization of vinyl monomer by the complexation with 3d-metal acrylates, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, 1988, **54** : 899~ 903
- [10] 李雅敏, 制版化学. 上海, 上海交通大学出版社, 1993 : 223

New Method for Strengthening Sensitivity of the Red Sensitized Dichromated Gelatin

Tang Jiyue Wang Ketai Xu Ping Guo Lurong

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

(Received 21 December 1995; revised 14 June 1996)

Abstract Based on the analysis on the general red sensitive dichromated gelatin (MBDCG) systems having lower sensitivity than dichromated gelatin, a new method for strengthening its sensitivity is presented herein. The sensitizing mechanism and the results of the experimental verification are discussed. The practical sensitizing result by this method is investigated as well.

Key words MBDCG, sensitivity, methylene blue.