

明胶全息图环境稳定性的研究

唐继跃

(浙江师范大学信息光学研究所, 浙江金华 321004)

王科太 徐 平 郭履容 田维坚

(四川大学信息光学研究所, 成都 610064)

摘 要 参照 Naik 对明胶全息图环境稳定性的考察工作, 对双敏感中心红敏明胶材料(DC-MBD-CG)中所记录的全息图的环境稳定性进行了实验考察, 结果表明, 用 DC-MBDCG 记录的全息图比普通重铬酸明胶(DCG)全息图有高的多的环境稳定性。本文还对实验结果的机理进行了讨论, 并给出了一种明胶全息图抗水涂层制备新工艺。

关键词 重铬酸盐明胶, 亚甲基兰敏化的重铬酸盐明胶, 双敏感中心红敏明胶体系, 全息图的环境稳定性。

1 引 言

众所周知 DCG 和亚甲基兰敏化的重铬酸盐明胶(MBDCG)中所记录的全息图在高湿度环境下将很快地退化。Naik^[1]等人曾对 DCG 中全息图的环境稳定性作过较为系统的考察, 获得了许多有价值的实验数据。前不久, 作者对 MBDCG 体系的增感问题进行了较深入的研究, 提出了 MBDCG 体系增感的疏堵模型, 以及双敏感中心堵漏增感新方法, 并设计了一种双敏感中心红敏明胶新体系 DC-MBDCG^[2, 3]。作者进一步的工作发现, DC-MBDCG 不但具有较高的感光度, 而且用它所记录的全息图比普通 DCG 全息图有更高的稳定性, 因此双敏感中心方法不但是一种有效的增感方法, 而且还是一种提高明胶全息图稳定性的有效方法。本文参照 Naik 的工作, 对 DC-MBDCG 全息图的环境稳定性进行实验考察; 对实验结果从机理上进行解释; 最后还给出了一种明胶全息图抗水涂层制备新工艺。

2 实验和结果

Naik 等人曾对 DCG 中全息图的环境稳定性作过较为系统的考察, 其结果表明^[1]: 1) 尽管后烘处理可以减缓 DCG 中全息图的退化, 但效果不够明显(参见表 1 和图 1)。后烘处理后的全息图在中等湿度环境下 ($RH = 65 \sim 68\%$, $T = 22 \sim 24^\circ\text{C}$) 放置 6 小时后, 其绝对衍射效率将由 18.19% 退至 3.33%, 对应归一化衍射效率由 70% 退至 12.3% (参见 2# 样板的数

* 本文是作者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 年 9 月 15 日; 收到修改稿日期: 1996 年 11 月 14 日

据); 2) 在 DCG 全息图表面加涂一定的聚合物防水层后, 其衍射效率的稳定性将有较大的提高(参见表 2, 图 2)。这样的全息图在高湿度环境下 ($RH = 80\%$, $T = 24 \sim 26^\circ\text{C}$) 短时间内退化很少, 5# 样品放置 6 小时衍射效率才下降近一半, 而 6# 样品的衍射效率在 11 小时后才开始下降。但超过 12 时间后, 它们的衍射效率将很快地降至低值。

Table 1. Degenerating datum of the gelatin holograms

No.	material	environment	0h	6h	12h	18h	anti-damp
1#	DCG	$T = 22 \sim 26^\circ\text{C}$	$\eta = 64.41\%$	2.10%	1.97%	1.51%	—
		$RH = 65 \sim 68\%$	$\eta_n = 70\%$	2.28%	2.14%	1.64%	
2#	DCG	$T = 22 \sim 26^\circ\text{C}$	$\eta = 18.19\%$	3.33%	1.67%	1.39%	baking 6h
		$RH = 65 \sim 68\%$	$\eta_n = 70\%$	12.32%	6.18%	5.14%	75°C, 40%
3#	DC-MBDCG	$T = 25 \sim 28^\circ\text{C}$	$\eta = 89.4\%$	69.50%	45.60%	31.40%	baking 6h
		$RH = 81 \sim 89\%$	$\eta_n = 70\%$	54.40%	30.70%	24.60%	75°C, 40%
4#	DC-MBDCG	$T = 5 \sim 10^\circ\text{C}$	$\eta = 86.5\%$	87.20%	86.30%	86.00%	baking 6h
		$RH = 86 \sim 92\%$	$\eta_n = 70\%$	70.57%	69.83%	69.60%	75°C, 40%

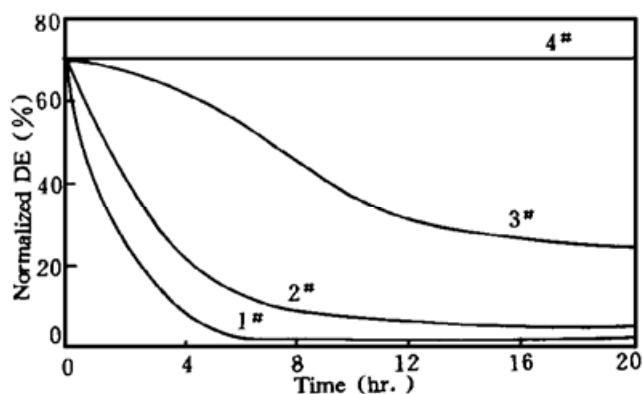


Fig. 1 Environment stability of two kinds gelatin holograms

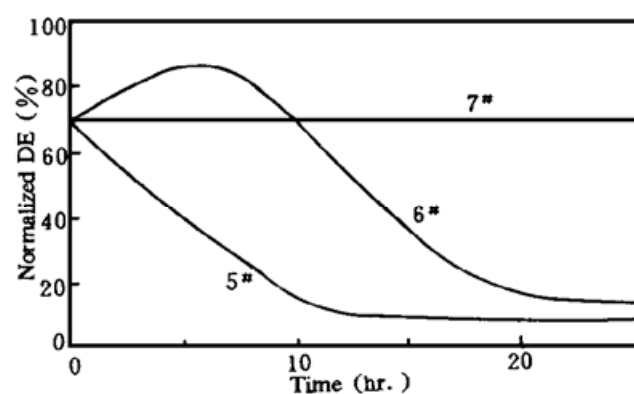


Fig. 2 Environment stability of the gelatin holograms covered with different polymer

参照 Naik 的工作, 实验在高湿度环境下对 DC-MBDCG 材料中所记录的全息图的稳定性进行了考察, 其结果参见表 1 和图 1。从中可以看到, 尽管 DC-MBDCG 全息图曝露在比 Naik 的实验更为恶劣的环境下 ($RH = 81\% \sim 90\%$, $T = 25 \sim 28^\circ\text{C}$), 但它的稳定性却比 DCG 全息图要好得多(参见 3# 样板)。另外本文还在温度较低的高湿度环境下 ($T = 5 \sim 10^\circ\text{C}$, $RH = 86\% \sim 92\%$) 考察了 DC-MBDCG 全息图的稳定性。结果表明它在半个月的观察时间内几乎不退化。为了便于比较把它在前 18 小时内的衍效数据也记录在表 1 和图 1 之中(参见 4# 样板的结果)。比较 3# 和 4# 样板的结果可见, 同样是在高相对湿度的环境中, 低温下放置的 DC-MBDCG 全息图要比高温下放置稳定得多。

Table 2. Degenerating datum of the gelatin holograms with high polymer coatings

No.	material	environment	0h	6h	11h	21h	anti-damp
5#	DCG	$T = 24 \sim 26^\circ\text{C}$	$\eta = 66.00\%$	34.67%	10.96%	7.94%	covered with 30 μm PMMA
		$RH = 80\%$	$\eta_n = 70.00\%$	36.77%	11.62%	8.42%	
6#	DCG	$T = 24 \sim 26^\circ\text{C}$	$\eta = 46.77\%$	57.00%	40.73%	10.47%	covered with 70 μm PMMA
		$RH = 80\%$	$\eta_n = 70.00\%$	85.53%	60.95%	15.66%	
7#	DC-MBDCG	$T = 25 \sim 28^\circ\text{C}$	$\eta = 80.40\%$	81.30%	78.50%	79.80%	covered with 70 μm BPO-AM
		$RH = 81 \sim 89\%$	$\eta_n = 70.00\%$	70.80%	68.30%	69.50%	

3 机理分析

明胶全息图的位相调制主要由明胶中的微气隙分布组成。由于明胶吸水膨胀将使微气隙受损，因此当明胶全息图置于潮湿的环境中时，其全息图将退化。提高明胶全息图抗潮能力的关键就在于设法减少明胶的吸水性。通常认为^[4]：氨基酸的极性侧基，如酪氨酸、赖氨酸、精氨酸和谷氨酸侧链中的羟基-OH 或胺基-NH₂，对水分子提供强的吸引力。因此，明胶中极性基团的数目就决定了它的吸水能力。可以从微观结构上来分析 DC-MBDCG 全息图比普通明胶全息图更稳定的原因。由文献[2, 3]可知，DC-MBDCG 体系由红敏染料、电子供体、明胶、铬酸钾、乙烯基单体和其它一些辅助剂组成。其感光过程可用图 3 说明：在红光照射下，

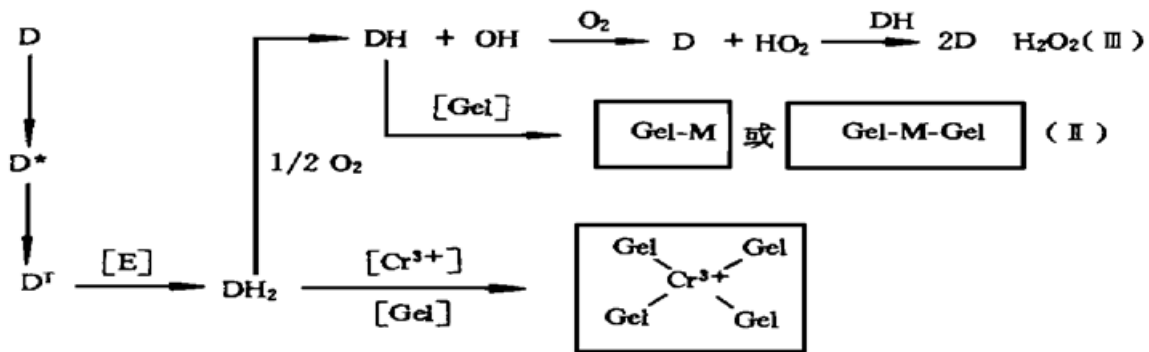


Fig. 3 Schematic illustration of the sensitizing principle for DC-MBDCG system

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

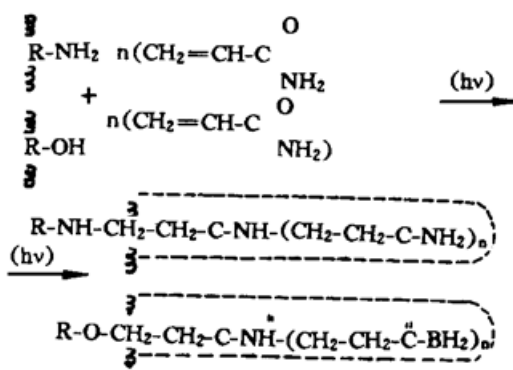


Fig. 4 Molecule structure formed the center of the second latent image

被还原成脱色形式 DH₂。DH₂ 是一种很强的还原剂，一方面它可以使体系中的六价 Cr⁶⁺ (第一感光中心) 还原成三价 Cr³⁺，进而以与明胶交联的形式构成第一潜像中心 ‘Cr³⁺-Gel’(第 I 通道)；另一方面，DH₂ 也能被空气中的氧所氧化而变成亚甲基兰的质子化半醌形式 DH^[7]。DH 是一种活性自由基，它或者被空气中的氧进一步氧化而变回有色亚甲基兰形式 D(III 第通道)；或者去引发体系中的乙烯基单体(第二感光中心)聚合，并发生如图 4 所示的接枝反应，即以单体与明胶接枝

的形式来构成第二潜像中心 ‘Gel-M’(第 II 通道)。由图 3 和图 4 可见，与普通明胶全息图不同，在 DC-MBDCG 全息图中，由于有第二敏感光中心存在，其光致构成第二潜像中心的过程就是使明胶吸水基团获得封闭的过程，因此 DC-MBDCG 全息图的吸水位点比普通明胶全息图要少，自然它的稳性也就更好。当然，由于 DC-MBDCG 中的极性基团不可能全都被封闭(特别是曝光量低的地方)，因此在高湿度环境下，那些剩余的极性基团就成了潜在的局部结露中心，温度的波动终将在这些点上发生局部结露而使全息图退化。

明胶全息图的退化情况除了与环境的湿度有关外，还与环境的温度有关。众所周知，相对湿度 *r* 反映的是空气距饱和时的程度。它与空气中实有的水气压 *e* 和同温度下的饱和水汽压 *E* 之间有如下的关系^[5]：

$$r = \frac{e}{E} \times 100\% \quad (1)$$

其中 E 与温度 T 密切相关, 具体关系参见图 5。由图 5 可见, 在低温下 E 随 T 的变化较小, 因此, 温度场的偶然波动所引起的 E 变化不会以使(1)式中的 $r > 100\%$, 局部结露现象也就不会发生。与此相反, 在较高的温度下 E 随 T 的变率较大, 温度场的波动容易造成 $r > 100\%$ 而产生局部结露。因此, 虽然同样是在高相对湿度气氛中(比如 $r = 90\%$), 低温下存放的全息图就不易退化, 而高温下就易退化。

Naik 加涂聚合物涂层实验的目的是为了在水与明胶之间建立起一道壁垒, 以防止水与明胶中的吸水位点发生相互作用, 因此这种方法应该具有很好的抗潮效果。但从 Naik 的实验结果来看, 这种全息图在高湿度环境下放置一定的时间后, 其衍射效率仍将退化。作者认为, 退化的原因是由于 Naik 采用了不适当的聚合物成膜工艺引起的。在他的工艺中, 聚合物 PMMA 先在有机溶剂氯仿中溶解, 然后再涂布到全息图上。在 PMMA 干燥过程中, 由于溶剂蒸发将不可避免地留下气孔, 它们将为水分子与明胶作用提供通道, 因此能够起到完全的抗潮作用。

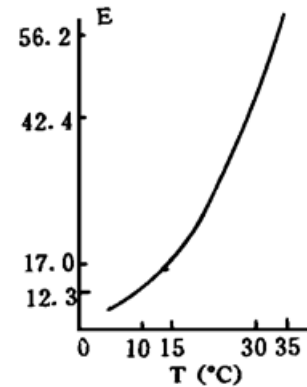


Fig. 5 A curve of saturation vapor pressure against the temperature on the water surface

4 DC-MBDCG 全息图的抗水涂层制备新工艺

原理分析和实验结果都说明: 尽管 DC-MBDCG 全息图比普通明胶全息图的环境稳定性要高, 但是当它处于高温高湿环境中时, 最后终将退化。为了使 MC-MBDCG 全息图抗潮甚至抗水, 本文提出一种给明胶全息图加涂聚合物阻水层的新工艺。这种工艺与 Naik 所用的工艺不同之处在于: 不用溶剂溶解聚合物的方法来获得流延性的聚合物, 而是先用单体热聚合的方法来获得预聚物, 然后在全息图上成膜, 最后再使其在常温下聚合成高聚物。这样就可以避免在阻水层上留下透水的气孔。具体制作的工艺步骤是: 先用甲基丙烯酸酯(MMA)作为单体, 加入 5% 的过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂, 在 70°C 水浴下预聚 8 分钟制成预聚物; 然后将全息图平放在调平台上, 取适量的 MMA 预聚物倾倒在表面上, 并用玻璃棒赶平; 最后把加涂层后的全息图放在干燥的环境下 ($RH \leq 40\%$, $T = 20^\circ\text{C}$) 静置一天, 使涂层聚合成 PMMA 防水层。

实验表明用上述方法加涂防水层的全息图具有很好的环境稳定性。为了便于比较, 作者把它在高湿度环境下的退化实验结果也记录在表 2 和图 2 之中(参见 7# 样板)。另外本文还考察了它的抗水性能。结果表明, 即使将这样的全息图放在 30°C 的水中浸泡几小时衍效也不会退化。

结束语 DC-MBDCG 记录材料在全息记录过程中, 由于第二类敏感中心是利用 MBDCG 体系漏道中. DH 的能量来记录信息, 不会与第一敏感中心竞争 DH₂ 的能量, 因此它能以堵漏的方式来增感^[3, 4]。本文工作进一步表明, 由于构成第二潜像中心的接枝反应封闭了明胶中

的部分亲水基团, 因此其全息图就更为稳定。第二类敏感中心所具有的上述双重功能(增加感光度和提高稳定性)使双敏感中心方法成为改善明胶全息材料性能的一种有效方法。尽管 DC-MBDCG 全息图并不能完全抗潮, 它只是减缓了退化过程。但这种减缓至少有如下两点意义: 第一, 它能为全息图的物理封装提供足够的时间, 这一点对本文所介绍的抗水涂层制备新工艺尤其重要。第二, 它能为一些无需保存的中间全息图提供足够的使用时限, 这一点使 DC-MBDCG 可用于记录两步全息术中的母全息图 H_1 。本文曾经在模压全息母版制作工艺中使用 DC-MBDCG, 用拷贝方法将母全息图 H_1 由卤化银材料转换到 DC-MBDCG, 使 H_1 的衍射效率和信噪比度得到提高, 从而为第二步拍摄高质量光刻胶版全息图 H_2 创造了条件。

参 考 文 献

- [1] G. M. Naik, A. Mathur, S. V. Pappu, Dichromated gelatin holograms: an investigation of their enviromented stability. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(35): 5292~ 5295
- [2] 唐继跃, 郭履容, 朱建华等, 多敏感中心红敏明胶全息记录材料的研究. 光电工程, 1995, **22**(光电会议专辑): 88
- [3] 唐继跃, 王科太, 徐平等, 红敏重铬酸盐明胶增感的新方法. 光学学报, 1997, **17**(1): 53~ 57
- [4] J. Kosar, *Light-Sensitive System*, New York, Wiley, 1965: 58~ 59
- [5] 南京大学地理系编, 自然地理基础, 北京, 商务印书馆, 1980: 91~ 93
- [6] J. Kosar, *Light-Sensitive System*, New York, Wiley, 1965: 184~ 186

Study on the Stability of DC-MBDCG Holograms

Tang Jiyue

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

Wang Ketai Xu Ping Guo Lurong Tian Weijian

(Information Optics Institute, Sichuan University, Chengdu 610064)

(Received 15 September 1996; revised 14 November 1996)

Abstract Consulting Naik's investigation on the stability of gelatin holograms, the experimental results the stability of DC-MBDCG hologams is presented. Their machanism is discussed. A new technology for fabricating the water-resisting coat is presented.

Key words dichromated gelatin (DCG), methylene blue sensitized dichromated gelatin (MBDCG), doulble-sensitiv-centre gelatin, stability of the holograms.