

# 高性能红敏重铬酸盐明胶及其 分子改性抗潮方法

王科太<sup>1)</sup> 郭履容<sup>2)</sup> 李 瑜<sup>3)</sup>

- 1), 四川(联合)大学化学学院, 成都 610064  
2), 四川(联合)大学信息光学研究所, 成都 610064  
3), 成都理工学院应用化学系, 成都 610059

**摘 要** 研究一种高衍射效率、高感光度亚甲基兰红敏重铬酸盐明胶(MBDCG)全息记录材料。用这种材料记录的全息图经分子改性、脱去明胶的强吸潮基团, 获得在高湿度环境中稳定的高衍射效率的 MBDCG 全息图。

**关键词** 亚甲基兰敏化重铬酸盐明胶, 全息图, 抗潮, 环境稳定性, 分子改性。

## 1 引 言

用亚甲基兰敏化重铬酸盐明胶, 使重铬酸盐明胶(DCG)能用价廉的 He-Ne 激光器记录<sup>[1]</sup>, 是一项有实用意义的研究工作。1982 年, 上海激光所曲志敏等人用亚甲基兰敏化重铬酸盐干板, 用 He-Ne 激光器拍摄了透射全息光栅, 获得了 84% 的衍射效率<sup>[2]</sup>, 但光敏性还不够高, 最大衍射效率对应的能量密度为 2820 mJ/cm<sup>2</sup>, 而且敏化后的干板需在氮气中存放。

赵建明<sup>[3]</sup>等将亚甲基兰敏化明胶板曝光后再引入重铬酸盐的工艺, 虽克服了需要无氧环境下曝光的困难, 但相应的制板过程和后处理操作并未简化, 并且曝光能量密度仍比较高, 91% 衍射效率对应的能量密度为 130 mJ/cm<sup>2</sup>。

Blyth<sup>[4]</sup>等人(1991 年)在 MBDCG 体系改良方面取得了新的进展, 他们在 MBDCG 体系中加入电子供体四甲基胍(TMG)、以低剂量铬酸钾作为交联中心, 使感光度提高到 50 mJ/cm<sup>2</sup>。

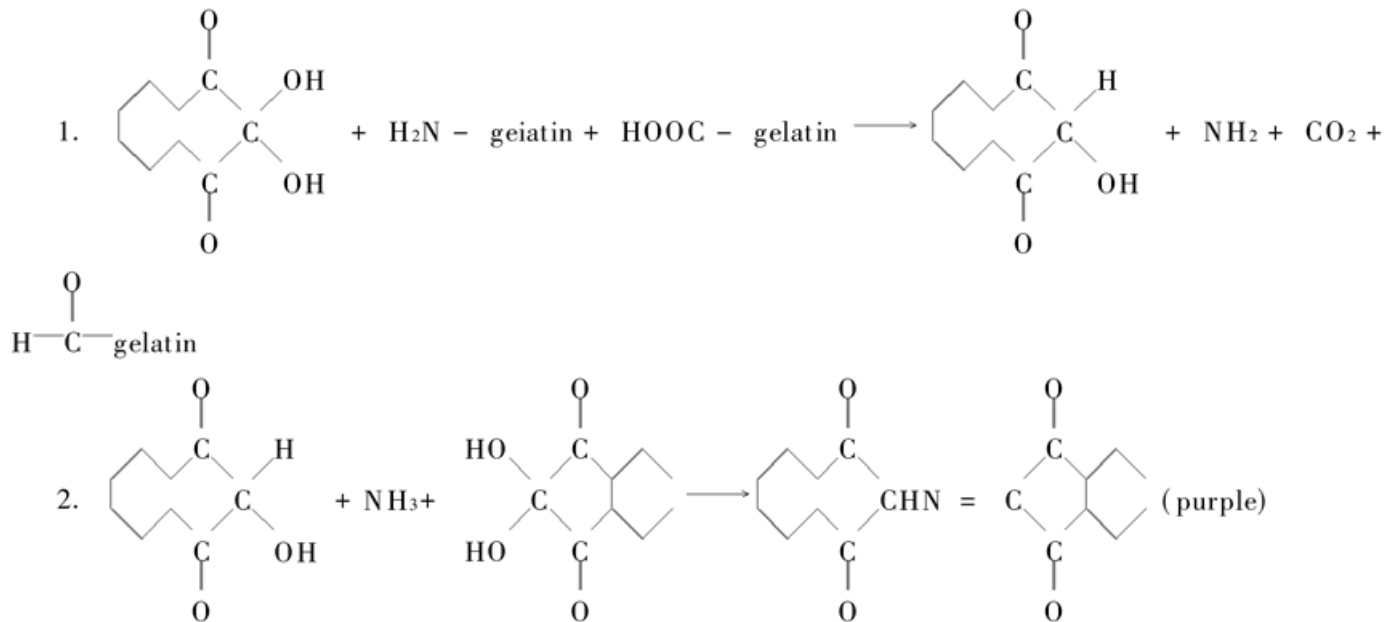
但是各种方法制备的 MBDCG 全息图在高湿度环境中稳定性问题仍未能得到解决<sup>[5-9]</sup>。作者的实验工作证实, 通过加入电子供体四甲基胍的 MBDCG, 选择高剂量铬酸钾作为交联中心, 经过配方优化后, 在普通实验环境中以 633 nm 的 He-Ne 激光束曝光, 用很简单的工艺后处理, 制备的透射全息光栅衍射效率达 96%, 对应的曝光能量密度为 20 mJ/cm<sup>2</sup>。

作者曾对 MBDCG 全息图环境不稳定的根本原因进行了理论分析<sup>[8]</sup>, 并在 Naik<sup>[9]</sup>的研究工作基础上, 采用苯乙烯本体聚合的办法, 对 DCG 全息图进行物理封装, 获得在高湿度环境中长达三个月稳定的聚合物封装抗潮方法。该理论分析表明, 明胶中的强吸潮基团氨基和羧

\* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助。

收稿日期: 1997-08-07

基是 MBDCG 在高湿度环境中衍射效率不稳定的根本原因。在本文中,作者采用生物化学改性方法,用茛三酮把明胶中的强吸潮基团氨基 ( $\Delta_{gt} = -2.5$ ,  $\Delta_{gt}$  是各种分子的化学基团的疏水性标度值,其值越小,亲水性越强) 和羧基 ( $\Delta_{gt} = -3.0$ ) 脱去,留下的是吸潮性能很弱的醛基 ( $\Delta_{gt} = -0.2$ ), 它们的基本反应是:



## 2 实 验

### 2.1 MBDCG 板的制作

- 1) 将 3.0 g 明胶用 120 ml 去离子水于室温浸泡 4 小时后,在 50℃ 水浴中搅拌使之溶解完全;
- 2) 在此溶液中加入 6.0 ml、0.5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
- 3) 加入 1.0 ml pH=7.0 的 25% TMG,用 pH=14 的 25% TMG 将此溶液的 pH 值调为 9.0~9.4;
- 4) 加入 1 ml 0.4% 亚甲基兰(在绿灯下操作);
- 5) 将上述溶液取 6.0 ml 倒在处于水平面的 7 cm × 30 cm 的光学玻板上,并趁热将胶液铺平;
- 6) 在干燥环境中放置 24 小时后备用。

### 2.2 曝 光

将制备的 MBDCG 干板置于 633 nm 的 He-Ne 激光红光下,根据条件确定曝光时间。

### 2.3 显 影

- 1) 将已曝光板浸入 F5 液中硬化 10 s~60 s(根据板的存放时间确定),用循环水冲 3 min~6 min(根据室温而定);
- 2) 在 28℃~30℃ 热水中温热 1 min;
- 3) 在 90% 异丙醇中脱水 3 min;
- 4) 在 100% 异丙醇中脱水 3 min;
- 5) 用热空气快速干燥 2 min。

### 2.4 制备全息图的相关数据

明胶板厚(5~10)  $\mu\text{m}$ ; 记录光的波长为 633 nm(由 He-Ne 激光器产生); 记录光束的能量密度为(18~22)  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ (两束相近能量光的总和); 两束光交角 36.8°; 空间频率为 1000

lines/mm; 全息图面积为  $2.0 \text{ cm}^2$ 。

用 LT-901 光功率仪测量全息图的衍射效率  $\eta$ ,  $\eta$  的定义为  $\eta = I_1/I_t$ ,  $I_1$  为正一级衍射光的强度,  $I_t$  为透射光的总强度。

## 2.5 全息图的分子改性

将 MBDCG 全息光栅置于 5% 茛三酮/乙醇中, 加热至  $80^\circ\text{C}$ , 维持 10 min 至膜面深紫色不变为止。

取出深紫色表面的光栅, 用自来水冲至不再脱色, 置此光栅于 90% 异丙醇内 3 min, 然后再置于 100% 异丙醇内 3 min, 最后经热风吹干, 获得经分子改性的 MBDCG 全息图。

## 3 结果讨论

### 3.1 TMG 增感原理分析

图 1 为衍射效率随加入 TMG 量的变化关系曲线, 可见 TMG 对感光度的影响是明显的。这是由于 MBDCG 的光化学机制所引起的。

DCG 感光是由于 DCG 中  $\text{CrO}_4^{2-}$  经感光激发后氧化性增强, 它从明胶中的活性杂质<sup>[11, 12]</sup>, 如半胱氨酸、含硫化合物等还原剂中获得电子被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ , 而  $\text{Cr}^{3+}$  能与明胶中的某些极性基团生成络合物。这种络合作用把明胶的不同多肽链联接起来而形成网状交联, 并且这部分区域的光折射率发生变化而与未感光区的折射率形成差别, 导致不同折射率调制, 形成全息图。

体系中加入亚甲基兰后, 能顺利将亚甲基兰吸收的能量传递给 DCG, 使 DCG 有吸收红光的能力, 成为红敏重铬酸盐明胶。由于明胶体系中自身所具有的还原性光活性物质(如半胱氨酸等)很有限, 尤其惰性明胶就更少, 因此感光度不会提高。当向体系中加入光活性物质四甲基胍后, 为  $\text{CrO}_4^{2-}$  在光激发下顺利还原成为  $\text{Cr}^{3+}$  提供了良好电子供体, 从而使 MBDCG 感光度增加, 达到了增感目的。

也需要把 TMG 的量控制在一个恰当的值。TMG 的比例少了, 不能提供足够电子供体, 感光度不够高; 当 TMG 含量太高时, 由于 TMG 在体系中的作用是与 DCG 起协同效应, DCG 份额就偏少, 因此感光度反而下降。

### 3.2 分子改性对明胶性能的影响

明胶在温水中有很好的溶解性能, 但在室温以下很快形成凝胶。将一粒直径约 2 mm 的颗粒明胶, 放入 5% 茛三酮/乙醇中, 加热至  $80^\circ\text{C}$  并维持 20 min, 明胶颗粒由黄色变成紫色, 直至深紫色。将此深紫色被改性的明胶用水冲至不褪色后, 放入 20 倍体积的水中加热。即使在沸水中加热 1 h, 这种改性明胶也未明显溶解, 而同体积未改性的明胶在  $50^\circ\text{C}$  热水中仅 10 min 就全部溶解。

改性明胶的吸潮性能也有显著改善。将明胶和改性明胶同时于  $105^\circ\text{C}$  下烘 1 h 后, 在环境温度为  $8^\circ\text{C}$  和湿度为 90% 的条件下, 恒重后经称重测吸潮率, 明胶此时的吸潮率为 22.4%, 而改性明胶的吸潮率为 16.3%, 因此改性明胶的抗潮性能确实有非常明显的改善。

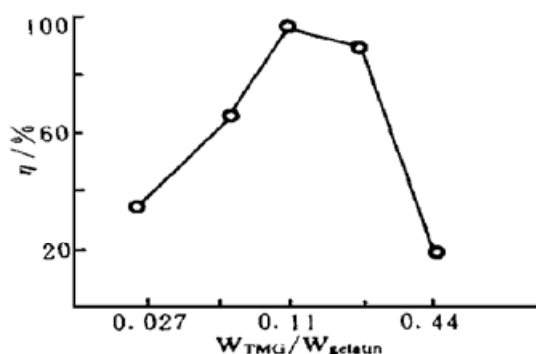


Fig. 1 The influence of DE of DCG gratings by TMG, in the same other conditions

### 3.3 改性反应对全息图的衍射效率的影响

将有很高衍射效率的 ( $\eta > 90\%$ ) DCG 全息图用 5% 茛三酮/乙醇溶液作脱氨基脱羧基处理, 未发现对 DCG 全息图的衍射效率产生明显的影响。表 1 列出了同一张 DCG 全息图在改性前后的衍射效率值, 其  $\eta$  值几乎未变。这说明未破坏全息图感光区的成像分子结构。

Table 1. The influence of diffraction efficiency of DCG grating by modifying reaction

$\eta/\%$	1#		2#		3#	
	before modified	after modified	before modified	after modified	before modified	after modified
	93.5	94.2	95.0	93.9	92.1	93.2

茛三酮与蛋白质的显色反应是鉴定蛋白质的典型反应<sup>[7]</sup>。反应过程中生成的紫色表明该反应已按预定目标进行, 颜色越深反应的量也越多。作者根据体系颜色不再改变作为反应终点, 即强吸潮基团的氨基和羧基已按预定目标转化成了醛基。

### 3.4 改性 DCG 全息图的稳定性

将已脱去氨基和羧基的 DCG 全息图放在 85% 湿度的环境中, 在室温下观察衍射效率随存放时间的变化。从表 2 的对照数据可看出, 在 10 天观察期间, 衍射效率没有变化。而对照的未脱去氨基和羧基的 DCG 全息图的衍射效率在 10 min 内就显著下降。这表明, 在脱去强吸潮基团氨基和羧基后, DCG 全息图显著增加了抵抗高湿度环境的能力。与本文的分析和期望值一致。

Table 2. Variation of the  $\eta$  and storage times modified and unmodified DCG gratings at 25°C and RH= 80%~ 85%

modified DCG	$t/d$	0	0.5	1.5	4.0	10.0
	$\eta/\%$	94.4	94.3	95	95	94.5
unmodified DCG	$t/min$	0	5	15	25	40
	$\eta/\%$	92.4	94.1	49.1	23.9	2.3

**结 论** TMG 能显著增加 MBDCG 的感光度, 它在体系中的比例有一个最佳值, 在此条件下, 可获得高性能全息图。

DCG 全息图的结构材料明胶经茛三酮改性后, 其强吸潮基团氨基和羧基转换成了弱吸潮基团醛基。吸潮率降低, 但其改性过程并未影响 DCG 全息图的衍射效率, 并且抵抗潮湿的能力显著增加。在 85% 湿度的环境中, 在观察期间, DCG 全息图的衍射效率是稳定的。

由于用茛三酮改性 MBDCG 全息图后残留了一点棕色, 对全息图的外观有一定影响, 这是以后研究工作需要解决的问题。

### 参 考 文 献

- [1] R. T. Kubota, T. Ose, Methods of increasing the sensitivity of methylene blue sensitized dichromated gelatin. *Appl. Opt.*, 1979, **18**(15): 2538~ 2539
- [2] 曲志敏, 蔡雪强, 徐英明等, 用红光增感的重铬酸盐明胶记录李普曼全息图. *激光*, 1982, **9**(1): 17~ 21
- [3] 赵建明, 李敏谦, 孟 嘉, 亚甲蓝敏化的明胶全息图的实验研究. *中国激光*, 1995, **22**(10): 793~ 796
- [4] J. Blyth, Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: A new electron donor for their im-

- proved photosensitivity. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(13) : 1598~ 1602
- [5] 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
- [6] R. ChangKakoti, S. V. Pappa, Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: a study of their storage life and reprocessibility. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7) : 340~ 344
- [7] L. R. Guo, C. M. Dai, F. Q. Cai, Anti-humidity dichromated gelatin and its sensitized characteristics. *Proc. SPIE*, 1991, **1731** : 166~ 168
- [8] Wang Ketai, Guo Lurong, Zhu Jianhua *et al.*, Methylene-blue-sensitized dichromated gelatin holograms with antihumidity polymer coatings. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(14) : 3116~ 3119
- [9] G. M. Naik, A. Mathur, S. V. Pappu, Dichromated gelatin holograms: an investigation of their environmental stability. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(35) : 5292~ 5297
- [10] A. W. Kenchington, Chemical modification of the side chains of gelatin. *Biochem*, 1958, **68** : 458~ 467
- [11] F. J. Moll, 明胶的氧化. *感光材料*, 1991, (2) : 28~ 31
- [12] 朱广新, 徐莘, 照相明胶物理抑制性的研究和应用. *感光材料*, 1993, (5) : 31~ 33

## High Performance MBDCG and Antihumidity Method by Molecule Modifying

Wang Ketai<sup>1)</sup>      Guo Lurong<sup>2)</sup>      Li Yu<sup>3)</sup>

1), *Institute of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*

2), *Institute of Information Optics, Sichuan University, Chengdu 610064*

3), *Chengdu Institute of Sciences and Technology, Department of Applied Chemistry, Chengdu 610059*

(Received 7 August 1997)

**Abstract** A high performance red-sensitive dichromated gelatin holographic recording material is studied. After its holograms are modified (taken off strong adsorbing humidity groups in gelatin), the holograms of high diffraction efficiency, which is stable in high humidity environment for long time, were obtained.

**Key words** MBDCG, holograms, antihumidity, environmental stability, molecule modifying.