

重铬酸盐明胶全息图的吸水退化模型*

唐继跃

(浙江师范大学信息光学研究所, 金华 321004)

王科太

郭履容 庞霖

(四川大学化学系, 成都 610064) (四川大学信息光研究所, 成都 610064)

摘 要 在有关明胶材料吸水机理的基础上, 结合明胶全息图退化的有关实验结果, 提出重铬酸盐明胶全息图(以下简称为明胶全息图)的吸水退化模型。并对明胶全息图稳定性的实验结果从机理上进行解释。结果表明, 这一模型对现有的实验结果能给出满意的解释, 因此它对进一步提高明胶全息图稳定性的工作具有一定的理论指导意义。

关键词 明胶, 重铬酸盐明胶(DCG), 明胶全息图, 全息图的稳定性。

1 引 言

重铬酸盐明胶是一种记录位相型全息图的理想材料, 但在潮湿环境下稳定性差和感光度低是它的两个致命缺点^[1-4]。尽管人们一直想解决明胶全息图的受潮退化问题, 并认为解释问题的关键就在于防止明胶全息图吸水。但时至今日, 人们对明胶材料本身的吸水机理的认识还非常有限, 只有一些零碎的实验结果和机理说明^[6-10]。至于明胶全息图的吸水退化机理则更没有文献深入讨论过。本文探索性地提出明胶全息图的吸水退化模型, 并用它对一些明胶全息图退化的实验结果从机理上进行解释。

2 明胶全息图的吸水退化模型

明胶和其它蛋白质一样, 都是由图 1 所示的多肽链形式构成的^[6], 图中氨基酸残基的单元用点线分开, α -碳上的取代基 R 对每个氨基酸残基可以是不同的, 它们是明胶主链上的侧链。X 射线图已经证实^[7]: 对于非常浓的明胶凝胶, 虽然胶层没有远程有序区, 但局部存在着非常细小的有序区域(或结晶)。根据这个结论, Hermam 和 Gerngross 首先提出凝胶是明胶分子的三维网络, 这种网络由明胶分子间的

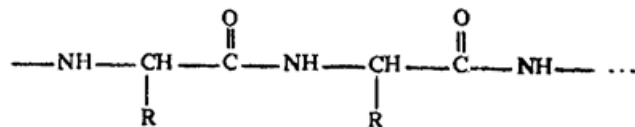


Fig. 1 The molecule structure of the gelatin

* 国家自然科学基金及浙江省教委基金的资助课题。

收稿日期: 1996-12-02

氢键来维系。由重铬酸盐凝胶干燥所成的重铬酸盐明胶(DCG)胶层,也应具有三维网络结构,铬盐和其它助剂就散布在网络的各个网眼之中。这种三维网络结构主要由多肽链主链上的亚胺基 NH 与羰基 $\text{C} = \text{O}$ 之间的氢键,以及铬离子与这些基之间的配位键来维系。

通常认为,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 $-\text{OH}$ 或胺基 $-\text{NH}_2$,对水分子提供强的吸引力^[8]。因此,明胶中极性基团的数目就决定了它的吸水能力。由于明胶分子主链上的羰基($\text{C} = \text{O}$)和亚胺基(NH)之间的氢键形成能力在 $\text{N}-\text{H}-\text{O} = \text{C}$ 连接处已足够饱和,因此这些基团对水分子的剩余吸引力是可以忽略的。另外根据文献[9]可知,当明胶层浸泡在液态水中或有水结露时,由于水的极性和形成氢键能力减弱其它分子之间的静电和氢键相互作用,成为这些极性相互作用的强有力竞争者,使水的氢原子可以取代亚胺基形成氢键供体,而水的氧原子可以取代羰基的氧成为氢键受体。因此,液态的水将破坏明胶分子主链之间由羰基与亚胺基构成的氢键,同时水分子就被氢键保持在明胶分子主链上(参见图2),此时明胶分子主链上的亚胺基和羰基对水的吸收是不可以忽略的。

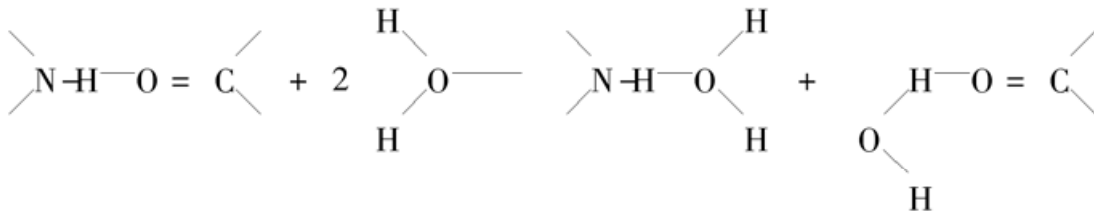


Fig. 2 Illustration of the bond destroying between gelatin molecules by water

Mellon 等人认为,在不同的相对湿度(RH)下,明胶中的水份由不同的力维持着^[11, 12]。在低相对湿度下,水分子由氢键保持在明胶的极性基团上,随着RH的增大,水分子将继续以氢键的形式结合到先前已结合的明胶上的水分子上;当RH超过70%后,由于水分子在先前已被结合的水分子上的冷凝作用,氨基酸上的吸水量将迅速增加;当RH达到95%时,相邻的明胶分子层间已有6到7层的水,因此明胶的体积将有明显的膨胀。Naki 等人^[10]以及本文作者以前的有关明胶全息图退化的实验结果^[4]也与上述论述相符,实验表明:在低相对湿度($\text{RH} < 40\%$)环境下,充分干燥了的明胶全息图几乎是不退化的;但在常温下($\sim 25^\circ\text{C}$),当RH达到65%以后,其衍射效率就慢慢降低。

根据上述结论,对明胶全息图的吸水模型提出如下的假设:

1) 明胶分子的吸水基团主要是多肽链主链上的羰基($\text{C} = \text{O}$)和亚胺基(NH),以及部分氨基酸残基侧链上的氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)。前者叫做主链上的极性基团,后者叫做侧链上的极性基团。由于明胶分子多肽链上含有极性基团的氨基酸残基数只占总氨基酸残基数的约23%^[5],而每一个氨基酸残基都含有一个亚胺基和一个羰基,因此,主链上的极性基团数目要比侧链上的极性基团数多得多。对一幅已充分干燥了的明胶全息图,其明胶分子主链上的极性基团要么已被 Cr^{3+} 配位交联,要么已经以 $\text{N}-\text{H}-\text{O} = \text{C}$ 的形式在相邻分子之间两两形成氢键,它们对气态水分子的吸引力是可以忽略的,因此明胶分子吸水的位点主要在侧链极性基团上。

2) 当充分干燥了的明胶全息图处在含有水分子的气氛中时,由于热运动,水分子将与明

胶侧链上的极性基团发生作用而被吸附。极性基团一旦有水分子吸附后, 将发生如下两方面的对立运动: 一方面空气中的水分子继续吸附到先前已被吸附的水分子上; 另一方面, 吸水位点的水分子又会摆脱束缚而逃逸到空气中。在一定的温湿度环境下, 吸水位点上所含的水分子量将达到一动态平衡值, 该值随着温湿度的提高而增大。但在常温下($\sim 25^{\circ}\text{C}$), 只要相对湿度低于 40%, 侧链吸水位点上所吸附的水分子数量是有限的, 它不足以引起明胶的膨胀而损害明胶中构成大折射调制度的微气孔, 因此, 全息图的衍射效率就不会减少。

3) 当充分干燥了的明胶全息图处在常温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)的较高相对湿度($\text{RH} > 70\%$)气氛时, 一方面由于侧链上吸水位点的存在, 使水的凝结有了结露中心; 另一方面由于空气的含水量已接近饱和, 温度场的偶然波动就可能引起吸水位点附近空气达到过饱和; 因此, 在该位点很容易发生局部结露现象。局部结露发生以后, 结露的水将发生如下两方面的转移: 一方面通过蒸发向空中散发, 另一方面通过“淹没”并打开主链之间的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 氢键来向四周扩散(参见图 2)。前一过程是局部结露的逆过程, 而后一过程是局部结露的不可逆过程。后一过程一方面使主链上的极性基团参与吸水, 使明胶的吸水位点猛增; 另一方面又使局部结露事件的后果向四周延伸, 造成宏观小区域内明胶吸水量的猛增, 使得该区域的微气孔受损。这样, 一次温度波动会引起位点附近这一部分微气孔不可逆转的损失, 而另一次的波动又将引起另一部分微气孔的损失。因此, 全息图将缓慢退化, 其快慢程度与空气场的温度、湿度及温度场的波动频率和幅度有关。

4) 当充分干燥了的明胶全息图处在常温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)的高相对湿度($\text{RH} > 95\%$)或过饱和的气氛中时, 由于胶层表面很容易发生全面结露现象, 因此与浸入水中没有多大区别。在这样的液态水环境中, 主链间的氢键很快就会受水攻击而瓦解, 因此, 所有的极性基团(包括侧链上的也包括主链上的极性基团)几乎都会立即产生全面的水凝结, 并导致明胶体积全面的膨胀。因此, 明胶全息图一放入这样的氧气中, 其衍射效率就会迅速减为低值。

上述模型中, 第一点是对明胶材料本身吸水内因的构模, 后三点是对明胶全息图与外界水的相互作用过程的微观构模。其中第二点说明, 在低湿度下明胶全息图的吸水仅限于侧链上极性基团与水分子间的氢键相互作用, 吸水量有限, 因此全息图不会退化; 第三点说明在较常温和高湿度环境下, 温度场的波动会在侧链极性基团上产生局部结露现象, 使该位点附近主链间的氢键打开而参与吸水, 使得明胶中的微气孔遭受不可逆转的损失, 全息图也就慢慢退化; 第四点说明, 明胶全息图在常温和饱和湿度的环境中时, 由于容易发生全面结露现象, 其衍射效率将迅速降低。

3 实验结果的解释

3.1 实验结果

许多文献都指出了明胶全息图在潮湿环境下将退化的问题^[1], 但有关明胶全息图退化的定量实验工作却不多见。Pappu 等人曾在这方面作过一些工作^[10, 11], 最近的工作表明^[11]: 普通重铬酸盐明胶(DCG)全息图在中等温湿度环境下($\text{RH} = 65 \sim 68\%$, $T = 22 \sim 24^{\circ}\text{C}$)放置 6 小时后, 其衍射效率就将降为低值(参见图 3 中 1[#] 曲线, 其中横坐标是全息图的搁置时间, 纵坐标是全息图的归一化衍射效率); 后烘处理可以减缓重铬酸盐明胶全息图的退化, 但效果不够理想(参见图 3 中 2[#] 曲线)。

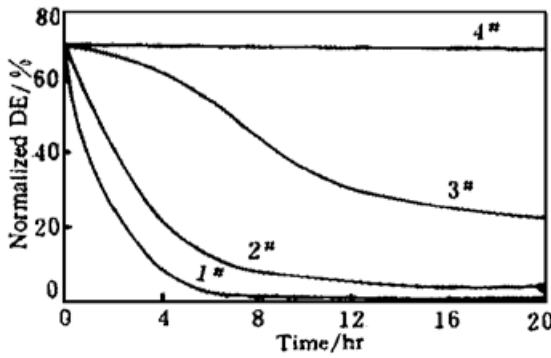


Fig. 3 Environment-stability of the holograms in different gelatin plate

参照 Pauup 等人的工作，作者曾在高湿度环境下对研制的双敏感中心红敏明胶新材料(DC-MBDCG) (参见文献[2~ 4])中所记录的全息图的稳定性进行了观察^[5]，其结果参见图3中3#和4#曲线，其中3#样本对应的搁置环境为 $RH = 81\% \sim 90\%$ 和 $T = 25 \sim 28^\circ\text{C}$ ，4#样本为 $RH = 85\% \sim 92\%$ 和 $T = 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 。从中可以看到：尽管双敏感中心红敏明胶新材料全息图曝露在比 Pauup 的实验更为恶劣的环境下，但它的稳定性却比重铬酸盐明胶全息图要好得多；另外，同样是双敏感中心红敏明胶新材料全息图，都处在高相对湿度的环境中，低温下存放要比高温下存放稳定的多。

3.2 实验结果的解释

用本文提出的明胶全息图退化模型，可以对上述实验结果作如下的解释：

1) Pauup 用后烘处理提高重铬酸盐明胶全息图稳定性的机理。正常的明胶全息图的显影包括异丙酸脱水和后续的吹干处理，在显影过程中尽管已使大部分水分子从明胶网络中脱出，但仍有部分水分子结合在明胶分子主链极性基团上，使得它们之间的静电作用被屏蔽，难以形成氢键。通过烘烤的方法，可以迫使水分子逸出，使相邻明胶分子主链之间的亚胺基与羰基形成氢键，主链上的极性基团也就相应减少，因此烘烤能起到提高明胶全息图稳定性的作用。但是由于这种方法只减少了主链上的极性基团，不能减少侧链上的极性基团，因此在较高温湿度环境下，这些极性基团仍可为水的局部结露创造条件。局部结露一旦发生，将殃及其附近主链之间的氢键，使之断裂参与吸水，明胶的吸水位点也随之猛增，因此用不了多少时间，全息图的衍射效率将降至低值。

2) 双敏感中心红敏明胶新材料全息图比普通重铬酸盐明胶全息图稳定性高的机理。由文献[2~ 5]可知，与普通重铬酸盐明胶不同，在双敏感中心红敏明胶新材料中由于有第二敏感中心存在，其曝光形成第二潜象中心的过程刚好就是使明胶分子侧链是极性基团(-OH基和-NH₂)获得封闭的过程，因此这样的全息图与普通明胶全息图相比，其明胶侧链上的极性基团要少得多，全息图自然也就因结露中心少而更稳定。当然，由于双敏感中心红敏明胶新材料全息图中的极性基团不可能全被封闭(特别是曝光量低的地方)，因此在较高的温湿度环境下，这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导致吸水位点的猛增，使全息图退化。

3) 同样是在高相对湿度下存放的全息图，低温下全息图更稳定的机理。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气压(E)之间有如下的关系^[12]：

$$r = \frac{e}{E} \times 100\% \tag{1}$$

其中 E 与温度 T 密切相关，具体关系参见图4。由图可见，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

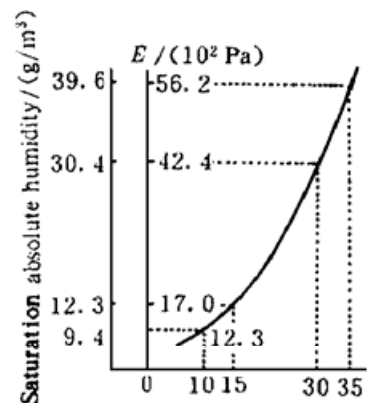


Fig. 4 Curves of $E \sim T$

部结露现象也就难以发生。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 $r > 100\%$ 而导致局部结露。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。

结束语 为了解决明胶全息图在潮湿环境中的稳定性问题,人们已经开展了一些研究工作,但从方法上看,这些研究大都着眼于用物理封装的方法,即用不透水的材料(例如玻璃等)来使明胶全息图与空气隔离。这种方法由于没有从根本上解决明胶的吸水问题,因此很容易因粘接胶选择不当或操作不当而导致封装失败;另外,物理封装也增大了全息图的体积,影响明胶全息图在集成光学和微光学中的应用。鉴于上述考虑,本文作者提出了用化学封装来改善明胶全息图抗潮性能的思路,即通过分子范围内修饰明胶的方法来改性明胶使之疏水的思路。为了进行化学封装,首先要了解明胶全息图的吸收退化机理,并突出主要矛盾来构模。本文正是在这样背景下开展的工作。尽管所提出的模型还比较粗糙,但在这个模型的指导下,已找到了数种有效的化学封装方法,其结果将另撰文发表。理论与实践本身就是互相促进、互相提高的,相信经过大量的实践和修改后,明胶全息图的吸水退化模型将不断完善。

参 考 文 献

- [1] B. J. Chang, Dichromated gelatin holograms and their application. *Opt. Eng.*, 1980, **19**(6) : 642~ 648
- [2] 唐继跃, 郭履容, 多敏感中心红敏明胶全息记录材料的研究. *光电工程*, 1995, **22**(光电专辑) : 88~ 89
- [3] 唐继跃, 徐平, 庞霖等, 红敏重铬酸盐明胶增感的疏堵模型. *中国激光*, 1997, **24**(11) : 1037~ 1042
- [4] 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
- [5] 唐继跃, 王科太, 徐平等, 明胶全息图环境稳定性的研究. *光学学报*, 1997, **17**(9) : 1216~ 1220
- [6] [美]C. E. K. 米斯主编, 陶宏等译, 照相过程理论. 北京, 轻工业出版社, 1986 : 57~ 59
- [7] [美]A. G. 沃德, A. 考茨, 明胶的科学工艺学. 北京, 轻工业出版社, 1982 : 194~ 196
- [8] J. Kosar, *Light-Sensitive System*, New York, Wiley, 1965 : 58~ 59
- [9] [美]L. Stryer 著, 唐有祺译, 生物化学, 北京, 北京大学出版社, 1990 : 98~ 99
- [10] G. M. Naike, A. Mathur, S. V. Pappu, Dichromated gelatin holograms: an investigation of their environment stability. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(35) : 5292~ 5297
- [11] R. Changkakoti, S. V. Pauup, Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: a study of their life and reprocessibility. *Appl. Opt.*, 1986, **28**(2) : 340~ 344
- [12] 南京大学地理系编, 自然地理基础. 北京, 商务印书馆, 1980 : 91~ 93

A Model for Water Adsorbing Degeneration of the Gelatin Hologram

Tang Jiyue

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

Wang Ketai

(*Chemistry Department Sichuan University*)

Guo Lurong Pang Lin

(*Information Optics Institute Sichuan University, Chengdu 610064*)

(Received 2 December 1996)

Abstract Based on the mechanism of the water adsorption of the gelatin material and the experimental results concerning the degeneration of the gelatin holograms in damp environment, a water-adsorbing-and-gelatin-hologram-degenerating model (WAGHDM) is proposed. The WAGHDM is used to give mechanism explanation for several experimental results about the degeneration of the gelatin holograms. The results show that it can give right explanation is valuable to the work of improving the environment stability of the gelatin hologram.

Key words gelatin, dichromated gelatin (DCG), gelatin hologram, stability of hologram.