

文章编号: 0253-2239(2005)09-1238-5

基于丙烯酰胺为单体的红敏光致聚合物 衍射效率增强的研究

郭小伟¹ 谢安东^{2,3} 伍冬兰^{2,3} 朱建华¹

1 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064
2 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064
3 井冈山师范学院物理系, 吉安 343009

摘要: 目前以丙烯酰胺为单体的光聚物体系在高分辨力下衍射效率不高。从光聚物聚合机理出发,探讨了其主要原因。从单体聚合难易程度角度提出了加入新成分丙烯酸、使用聚合度低的成膜物、增加膜的厚度和优化凉板时间等四种促进单体聚合的措施并从实验上加予以验证。结果表明:在一定条件下,成膜物使用聚合度为341的聚乙烯醇比聚合度为1750的聚乙烯醇体系衍射效率提高了约60%;加入丙烯酸后衍射效率也提高了10%左右,且使用聚合度低的成膜物和加入丙烯酸后体系更不易结晶;厚度和凉板时间均有一个最佳范围。经过优化实验后得到了空间频率在2000 lp/mm时衍射效率大于90%,3000 lp/mm时大于55%的结果,且利用制备出的材料拍摄出透射和平面反射全息图,说明该材料适合于日益发展的全息显示。

关键词: 材料; 全息显示; 衍射效率; 光致聚合机理; 红敏光聚物

中图分类号: TN204 文献标识码: A

Research on Improving Diffraction Efficiency of Red-Sensitivity Acrylamide-Based Photopolymer

Guo Xiaowei¹ Xie Andong^{2,3} Wu Donglan^{2,3} Zhu Jianhua¹

1 Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064
2 Institute of Atomic and Molecular, Sichuan University, Chengdu 610064
3 Department of Physics, Jing Gangshan Normal College, Jian 343009

Abstract: At present diffraction efficiency of acrylamide-based photopolymer using polyvinyl alcohol (PVA) as binder is low at high resolution, that is, the photopolymer system has a low resolution. According to mechanism of photopolymerization the main reason is discussed and four novel methods are presented to accelerate monomers movement so as to improve diffraction efficiency. These methods include adding acrylic acid into the photopolymer system, using low polymerization degree of PVA and optimizing the layer thickness and the dry time, which have been experimentally verified. At a given condition system's diffraction efficiency using polymerization degree 341 of PVA is about 60% higher than that using polymerization degree 1750 of PVA, and diffraction efficiency of adding acrylic acid increases about 10%, system using low polymerization degree and adding acrylic acid is almost not crystallized. Both the layer thickness and the dry time have optimal range. Diffraction efficiencies of over 90% at spatial frequency about 2000 lp/mm and over 55% at 3000 lp/mm were obtained. Transmission holograms and plane reflective holograms can be fabricated by authors' material. So this material is promising to holographic display.

Key words: optical materials; holographic display; diffraction efficiency; mechanism of photopolymerization; red-sensitivity photopolymer

作者简介: 郭小伟(1976~),男,江西吉安人,四川大学博士研究生,主要从事光电信号处理和光刻新技术的研究。

E-mail: guoxiaowei@163.com

收稿日期: 2004-10-08; 收到修改稿日期: 2004-12-03

1 引言

阻碍全息术推广应用和发展的主要因素之一就是记录材料。全息显示特别是反射全息图需要记录材料有很高的分辨力,即在高分辨力下应有高衍射效率。目前已有的几种记录材料中,光致聚合物以干法显影无需后处理、高衍射效率、高分辨力等优点成为研究的热点。光致聚合物体系主要分为两大类:油溶性体系和水溶性体系。其中水溶性体系使用的单体主要是丙烯酰胺(AM)。该体系由于无毒、易于操作、制备简单、高灵敏度、高衍射效率等优点而成为大多数研究者开发的对象。然而,其主要缺点是高分辨力下衍射效率不高,特别是红光作为记录光^[1~6]时。为了适应日益发展的全息显示及全息光学元件等的需要,有必要开发出价格低廉的高分辨力高衍射效率的红敏光聚物材料。

一般光聚物材料由单体、光引发剂、成膜物等组成。本文采用以聚乙烯醇(PVA)为底膜、三乙醇胺(TEA)为引发剂、丙烯酰胺等多种单体的体系,为了能用 He-Ne 激光器作为记录光源,使用的光敏剂是亚甲基兰(MB),并加入了新的组分丙烯酸。对 PVA 的分子量、丙烯酸的浓度、材料的厚度、干湿程度等的分析和对比实验,取得了较好的结果。

2 光致聚合机理及相关讨论

光致聚合过程比较复杂,大致分为三个步骤,如图 1 所示:第一步,材料吸收光后,染料分子被激发到高能态,并把能量转移到共引发剂产生初级自由基;第二步,自由基与单体反应形成单体自由基,再与其它单体反应形成链自由基,引起单体的聚合。单体从光强低处(暗区)往光强高处(明区)迁移,并导致明暗区折射率的不同,明区折射率高,暗区折射率低。最后发生双基偶合、双基歧化和链转移反应,反应终止,形成折射率光栅。

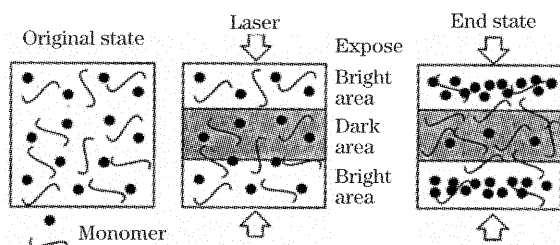


图 1 光致聚合机理示意图

Fig. 1 Mechanism diagram of photo-polymerization

之所以出现高分辨时衍射效率不高,根本原因在于其折射率调制度不够。因此一切有利于折射率

调制度提高的措施都会提高衍射效率。通常有三种方法:一是采用折射率较大的单体或多种单体。单体的选择要使其与成膜物的折射率差比较大,这样聚合后才能得到较大的折射率调制度^[7,8];二是单体不变,选择折射率较低的成膜物^[9];三是使用合适的引发系统,引发效率要高^[10]。本文从单体聚合的难易程度入手提高折射率调制度,方法是让单体更有效的聚合,使用小分子量的 PVA,加入增塑剂丙烯酸,增加干板的厚度及优化好凉板时间等相应的措施,使单体迁移过程更容易。在高分辨力的时候,由于单位上的线条数增多需要的单体量也更多,增加一定的厚度可有效地提高衍射效率。

3 实验

3.1 实验材料

体系包括聚乙烯醇(摩尔分数 > 99%, 瑞士 Fluka 公司)为成膜剂、丙烯酰胺(摩尔分数 > 99%, 华美生物工程公司)为单体、亚甲基双丙烯酰胺(摩尔分数 > 98% 瑞士 Fluka 公司)为交联单体、三乙醇胺(摩尔分数 40%, 上海试剂三厂)为引发剂、亚甲基兰(摩尔分数 0.4%, 上海试剂三厂)为光敏剂,丙烯酸[摩尔分数 > 99%(提纯后), 北京朝阳区旭东化工厂]为添加剂。

在普通实验室条件下(室温 20~26 °C, 相对湿度为 60%), 将 5 g 聚乙烯醇(质量分数 5.0%)浸泡在 100 ml 去离子水中。一定时间后加热使其溶解。按先后次序加入 2.4 g 丙烯酰胺(质量分数 5.0%)、0.45 g 亚甲基双丙烯酰胺(质量分数 2.4%)、2 ml 丙烯酸(质量分数 2.0%)、0.5 ml 三乙醇胺(质量分数 2.0%)、0.5 ml 亚甲基兰(质量分数 0.0025%), 搅拌均匀后取出上述溶液制作成 25 μm, 45 μm, 70 μm, 100 μm 四种厚度不同的干版, 放置一段时间后可以进行实验了。

3.2 实验结果与分析

3.2.1 丙烯酸的作用

丙烯酸的作用有两个:一是由于其黏性较大,且能保持一定的湿度,在光化学反应过程中可使产生的自由基更易移动,从而提高反应速度,即提高了体系的灵敏度;二是作为单体参与光化学反应,增加折射率调制度。但是丙烯酸在提高材料灵敏度的同时也会降低材料的环境稳定性。特别是在环境湿度比较大时,丙烯酸的吸湿性更强,造成 PVA 吸水膨胀,影响全息光栅的衍射效率。因此,丙烯酸的浓度

不能太大。图 2 是丙烯酸浓度优化曲线图,其中板的厚度为 $45\ \mu\text{m}$,空间频率为 $2000\ \text{lp/mm}$ 。从图 2 可以确定丙烯酸的优化质量分数为 2%,曝光强度为 $0.68\ \text{mW/cm}^2$,以下同。图 3 为加入丙烯酸和未加丙烯酸的对比图,可看出加入丙烯酸后,衍射效率灵敏度有所提高。

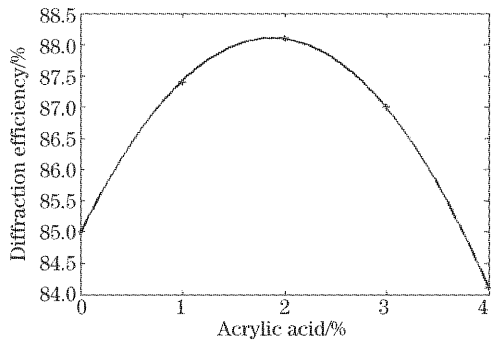


图 2 衍射效率与丙烯酸的浓度的关系

Fig. 2 Diffraction efficiency versus the concentration of acrylic acid

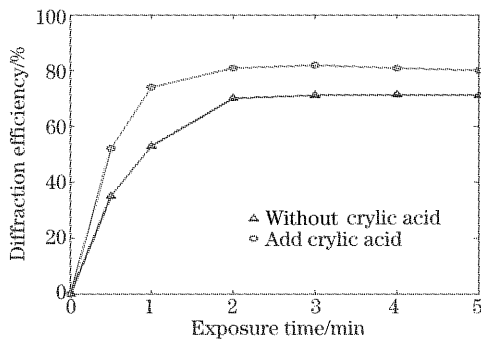


图 3 加入丙烯酸和未加时衍射效率的对比

Fig. 3 Comparison of diffraction efficiency between adding acrylic acid and without acrylic acid

3.2.2 聚乙烯醇的选取

低聚合度的聚乙烯醇的分子量更小,动力学链长更短,因此相互之间的缠结较少,组成的线团相对较小,各组分能更均匀地分散其中;单体在迁移过程中受到的阻力小,迁移更容易,这样从暗区到明区的单体量就更多,利于折射率的调制。

由于条件所限,只用了两种聚合度(1750 和 341)的 PVA 进行对比实验,发现低聚合度的聚乙烯醇溶解性更好、易于搅拌均匀、铺板时流平性更好,直接导致单体自由基聚合得更好。从图 4 曲线图可以看出低聚合度时同一分辨力材料所能达到的衍射效率更高,大约提高了 60%。这一点也和 Salvador Blaya^[3]的结果(其聚乙烯醇的聚合度约为 568)吻合。实验中还发现采用低聚合度的聚乙烯醇体系不易结晶,我们认为有两方面的原因:一是亚甲

基双丙烯酰胺在小分子量的聚乙烯醇里面分散得更均匀;二是由于丙烯酸可以作为一种附加的增塑剂,能够保持板在一定的湿度,不易出现饱和结晶。

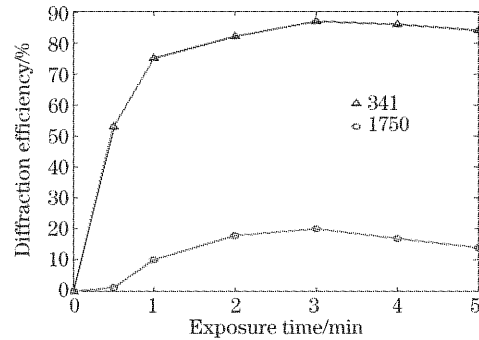


图 4 不同的聚乙烯醇聚合度衍射效率与曝光时间的关系

Fig. 4 Diffraction efficiency versus exposure time at different PVA polymerization degree

3.2.3 干板时间的确定

恰当的干板时间为光聚合提供了一个恰好的“自由度”,因为干板时间过长,则板太干,不利于光聚合反应中自由基的移动,影响了聚合反应的进行,因而降低了衍射效率和材料的灵敏度;而干板时间过短,则板太湿,自由基流动性太强,不利于光聚合产物的稳定,实际效果也不好。图 5 为干板时间与材料衍射效率的关系。从图中可以看出 3 天对应的衍射效率最高,2 天~4.5 天期间衍射效率保持在 86% 以上,2 天以下由于板未干衍射效率低,5 天以后则干燥得厉害衍射效率降低较快,特别是一周后板边缘开始出现结晶,衍射效率偏低。因此在 3 天前在膜表面封上一层透光性良好的塑料薄膜,有助于保持板的湿度便可较长期维持板的性能。

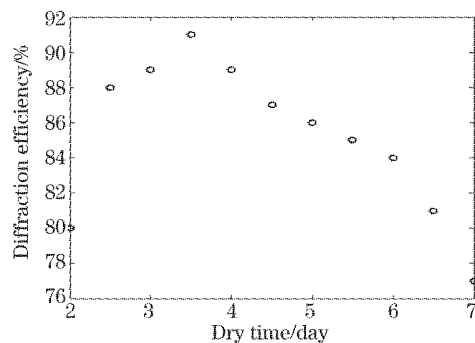


图 5 凉板时间与衍射效率之间的关系

Fig. 5 Diffraction efficiency versus dry time

3.2.4 膜厚的影响

良好的厚度为光聚合反应提供了一个恰好的反应空间,厚度的增加能保持一定的湿度有利于自由基的移动,也使单位体积内的单体量增多,为达到有效的调制度提供了保证。从图 6 可以看出厚板的衍

射效率比薄板的高,随着厚度的增加衍射效率逐渐增加。70 μm 的板在 2000 lp/mm 时衍射效率达到 92%,3000 lp/mm 时超过 55%。但从 45 μm 到 70 μm ,衍射效率增加较小,这主要是因为随着厚度的增加,板对光的吸收、反射愈加严重,而且还易引起敏收效应造成布拉格角的偏移^[11]。值得注意的是在 100 μm 的厚度时,衍射效率下降得很快,充分

说明板必须保持在适当的厚度。因此在 3000 lp/mm 只选取了 45 μm 和 70 μm 两种厚度进行了实验,见图 6(b)。另外,从两图还可以看出适当的增加厚度,可使灵敏度高些。这种现象可以认为是随单位体积内的单体量增大,聚合时迁移的距离缩短,从而加速单体聚合。

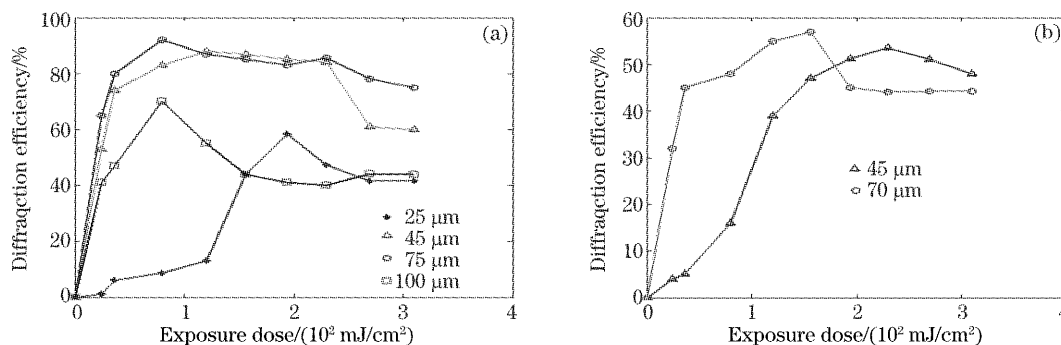


图 6 样品在不同的厚度时衍射效率与曝光量之间的关系。(a)空间频率为 2000 lp/mm,(b)空间频率为 3000 lp/mm

Fig. 6 Diffraction efficiency versus exposure dose at different thickness. spatial frequencies of (a) and (b) are 2000 lp/mm and 3000 lp/mm, respectively

4 全息显示

图 7 利用制备的材料,拍摄出了较好的透射全

息图及反射全息图,但反射全息图的亮度不高,需要进一步改进。

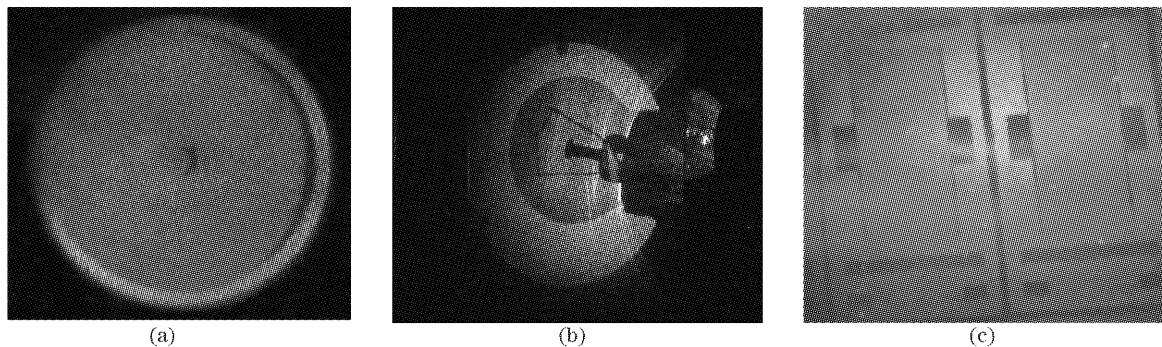


图 7 (a)瓶盖的透射全息图,(b)灯泡的透射全息图和(c)掩模的平面反射全息图

Fig. 7 Transmission hologram of a capsule (a), a bulb (b) and the plane reflective hologram of a mask (c)

5 结 论

本文从单体聚合难易方面对提高材料的折射率调制度进行了详细的讨论。通过在材料中加入丙烯酸,及对聚乙烯醇的分子量、丙烯酸的浓度、材料的厚度、干湿程度等的反复对比实验,得到了高分辨力下较高的衍射效率。这种材料适合日益发展的显示全息特别是制作反射全息图,是一种较理想的全息记录材料。

参 考 文 献

1 C. Garcia, A. Fimia, I. Pascual. Holographic behavior of a

photopolymer at high thickness and high monomer concentrations; mechanism of photopolymerization[J]. *Appl. Phys. B*, 2001, **72**: 311~316

2 S. Martin, C. A. Feely, V. Toal. Holographic recording characteristics of an acrylamide-based photopolymer[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(23): 5757~5767

3 Salvador Blaya, Luis Carretero, Ricardo Mallavia *et al.*. Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording[J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(32): 7604~7609

4 R. Mallavia, A. Fimia, C. Garcia *et al.*. Two dyes for holographic recording material panchromatic ion pair from Rose Bengal and Methylene Blue[J]. *J. Modern Opt.*, 2001, **48**(6): 941~945

5 Mingju Huang, Huawen Yao, Zhongyu Chen *et al.*. The changes of holographic characteristics of photopolymer induced by temperature[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(1): 41~43

- 6 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Optimization of acrylamide-based photo-polymer and its holographic character investigation[J]. *Chin. J. Lasers*, 2002, **A29**(11): 972~974 (in Chinese)
姚华文, 黄明举, 陈仲裕 等. 光致聚合物材料中引发剂浓度的优化和全息存储性能研究[J]. 中国激光, 2002, **A29**(11): 972~974
- 7 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Optimization of a monomers-based photopolymer used for holographical recording[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 633~635 (in Chinese)
姚华文, 黄明举, 陈仲裕 等. 多种单体的全息光聚物材料组分的优化[J]. 光学学报, 2002, **22**(5): 633~635
- 8 W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber *et al.*. Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices[J]. *Appl. Opt.*, 1976, **15**(2): 534~540
- 9 Zhang Cunlin, Yu Meiwen, Yang Yongyuan *et al.*. Novel photopolymer holographic recording material and applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 1993, **13**(8): 728~733 (in Chinese)
张存林, 于美文, 杨永源 等. 新型防潮的光致聚合物全息记录材料及其应用[J]. 光学学报, 1993, **13**(8): 728~733
- 10 Cunlin Zhang, Meiwen Yu, Yongyuan Yang *et al.*. A new initiation system for holographic recording material[C]. *Proc. SPIE*, 1993, **1914**: 115~119
- 11 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. The effect of the thickness of photopolymer on high-density holographic recording parameters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 246~249 (in Chinese)
黄明举, 姚华文, 陈仲裕 等. 厚度对光聚物高密度全息存储记录参量的影响[J]. 光子学报, 2002, **31**(2): 246~249