

文章编号: 0253-2239(2007)01-0026-5

含氟红敏光致聚合物全息材料的组成优化*

徐成刚^{1,2} 朱建华³ 王跃川¹

1 四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065
2 四川师范大学化学学院, 成都 610068
3 四川大学信息光学研究所, 成都 610064

摘要: 用低折射率的含氟共聚物为光致聚合物全息材料的成膜物, 以增加全息记录材料折射率的空间可调制程度。用溶液聚合法合成了低折射率的水溶性甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯-甲基丙烯酸共聚物(折射率为 1.441), 以该共聚物为成膜物质, 丙烯酰胺为单体、亚甲基蓝为光敏染料、三乙醇胺为引发剂配制了光致聚合物薄膜; 经过对光致聚合物组成构成的优化, 在空间分辨力为 1580 lp/mm 时, 光致聚合物薄膜的灵敏度约为 19 mJ/cm², 衍射效率可达 93%, 两者均优于以聚乙烯醇(PVA)为成膜物质的光致聚合物材料。

关键词: 全息材料; 光致聚合物; 含氟共聚物

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Composition Optimization of Fluoro-Containing Red-Sensitive Photopolymer Holographic Materials

Xu Chenggang^{1,2} Zhu Jianhua³ Wang Yuechuan¹

1 State Key Laboratory of Polymer Material Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065
2 College of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610068
3 Institute of Information Optics, Sichuan University, Chengdu 610064

Abstract: Fluoro-containing polymer with low refractive index was used as the film-forming substance photopolymer holographic material to increase the spatial modulation range of its refractive index. Water soluble, fluoro-containing polymer with low reflective index derived from the copolymers of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate and methacrylic acid was prepared. The above polymer with low reflective index was used as the film-forming component, together with acrylamide as monomer, methylene blue as light-sensitive dye and triethanol amine as photo-initiator, for the preparation of photopolymer films for holographic recording. The photopolymer with optimized composition exhibited high sensitivity of 19 mJ/cm² and high diffraction efficiency of 93% at spatial resolution of 1580 lp/mm, better than that with water soluble polyvinyl alcohol (PVA) as the film-forming substance.

Key words: holographic material; photopolymer; fluoro-containing polymer

1 引言

全息记录具有存储密度大、读出速度快的优点, 是高密度数据存储和防伪技术的发展方向。新一代的全息材料应该具有响应速度快、保存时间长、使用方便等特点。已经开发的重铬酸盐明胶^[1]、银盐全息材料^[2]、光折变材料^[3]、光致聚合物材料^[4]、可擦

写有机材料^[5]等全息材料中, 光致聚合物全息材料具有高灵敏度、高衍射效率、光响应范围宽、宽容度大、加工和使用方便、存贮稳定等优点, 是一种比较理想的、具有很好发展前景的激光全息记录介质, 可望在新一代高密度数字光盘、体全息防伪材料等方面获得应用^[6]。光致聚合物材料以所用成膜物质的

* 教育部博士基金(B120030610061)资助课题。

作者简介: 徐成刚(1963—), 男, 四川仁寿人, 副教授, 博士研究生, 主要从事光致聚合物全息材料的研究。

E-mail: xucgg@163.com

导师简介: 王跃川(1958—), 男, 贵州人, 教授, 博士生导师, 主要从事精细及功能高分子的基础和应用研究。

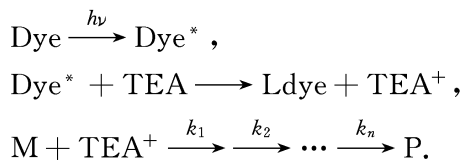
E-mail: wangyc@scu.edu.cn

收稿日期: 2005-12-28; 收到修改稿日期: 2006-06-19

特性分为溶剂型和水溶型两大类。水性光致聚合物体系大都用聚乙烯醇(PVA)为成膜物质,丙烯酰胺(AA)等为单体,亚甲基蓝和三乙醇胺组成光引发剂^[4,7~10],具有无毒、环保、操作容易、制备简单的优点。但到目前为止,水性光致聚合物材料总的衍射效率不高,特别是在高分辨力时衍射效率低。

2 光聚物的全息记录原理

在激光照射下,光致聚合物材料中的光敏染料(Dye)吸收激光能量而处于激发态(Dye*)。经与引发剂三乙醇胺(TEA)发生能量及电子转移,成为还原态染料(Ldye)被漂白,而胺则失去电子变成正离子自由基(TEA⁺),可引发体系中单体 M 发生链式聚合反应生成光致聚合物 P。记录过程的化学反应原理如下所示:



光引发的聚合反应与照射光强有关。在强光区域,光引发的聚合反应快,使单体的浓度迅速下降。而相邻的暗区,光引发的聚合反应几乎不发生,暗区单体向亮区扩散迁移并参与聚合。亮区生成的光聚物多,而暗区生成的光聚物少,于是在材料中生成了和干涉光强度相对应的光致聚合物的浓度分布,而光致聚合物和成膜物质的折射率不同,如果光聚物的折射率高,强光区域的折射率就高,弱光区域光致聚合物少,主要是成膜物质,其折射率小,两区域折射率的差值 Δn 为折射率的空间调制度,形成以折射率调制的全息图。

根据耦合波理论,对于无吸收透射位相光栅,当读出光满足布拉格入射条件时,其衍射效率 η_0 可表达为^[11]

$$\eta_0 = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \right),$$

其中, Δn 为折射率的空间调制度, d 为材料厚度, λ 为测量光波长, θ 为布拉格角。由此可见,衍射效率 η_0 是随折射率的空间调制度 Δn 的增加而增加的。而 Δn 与材料中的成膜物质与光聚合物的折射率差相关,两者相差越大, Δn 就大^[12,13]。因此,在光聚物不变的情况下,如果采用折射率低的成膜物质,与光聚合物的折射率差就增大, Δn 会增加。从上面的衍射效率公式可知,衍射效率也会增加。

基于上述的分析,采用了低折射率的含氟单体

来制备成膜物质。所选单体为甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPMA),但该单体是非水溶的,采取与水溶性的甲基丙烯酸(MA)与 TFPMA 共聚,制得了低折射率、可水溶的含氟共聚物成膜物质。

3 实 验

3.1 材料

甲基丙烯酸(MA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、丙烯酰胺(AA)、三乙醇胺(TEA)均为分析纯的商品试剂,直接使用;亚甲基蓝(MB)为湘中地质实验研究所生产,配成 4.95×10^{-3} mol/L 溶液。甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯(TFPMA)为成都博深高技术材料开发有限公司提供,色谱纯度 98%。

3.2 含氟共聚物的合成^[14]

将单体 TFPMA 25 ml、MA 15 ml、溶剂无水乙醇 75 ml、热引发剂 AIBN 0.2 g 加入三颈瓶中,在约 70 °C 下搅拌反应 220 min。再升温至 82 °C 保温反应 80 min,让所有的引发剂完全分解,单体聚合反应完全后加入 75 ml 无水乙醇,并降温结束反应。再加入适量氨水中和至 pH \approx 7.0,用蒸馏水调整溶液体积到 300 ml,制得水溶性的含氟共聚物,共聚物的浓度约为 15%。

该共聚物相对数均分子量为 7.04 万,分子量分布系数为 2.4;用阿贝折射计测得其折射率 1.441。

3.3 光致聚合物全息膜的制备

取一定量的含氟共聚物溶液,按比例分别加入适量的 AA、TEA 和 MB 溶液,在 40 °C 混合均匀;取一定量混合液涂布于水平的平板玻璃上,自然流平后在室温下晾置约 24 h,得到全息材料膜,膜厚用 WZ-220 厚度仪测得为 85 ± 3 μm 。制膜过程在暗室中绿灯下进行。

光致聚合物膜的可见光吸收光谱图如图 1。吸收峰值在 657 nm,在 He-Ne 激光的 632.8 nm 处有

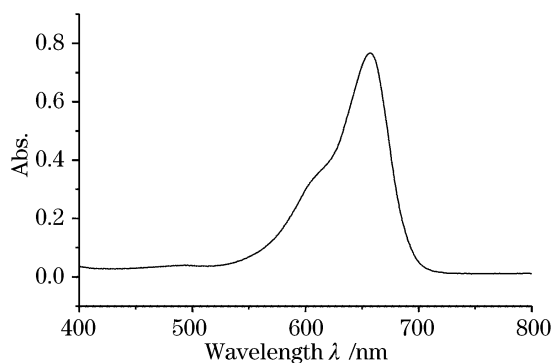


图 1 光致聚合物薄膜的吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra of photopolymer film

较强的吸收。

3.4 实验光路

实验的全息记录光路如图 2 所示。He-Ne 激光器发射出的 632.8 nm 的激光经分束镜分为光强比为 1:1 的两束光,再经反射镜 M 改变方向。经由透镜和小孔构成的空间滤波器 SF、透镜 L 形成平行光,两平行光按一定夹角照射到全息材料 H 上。

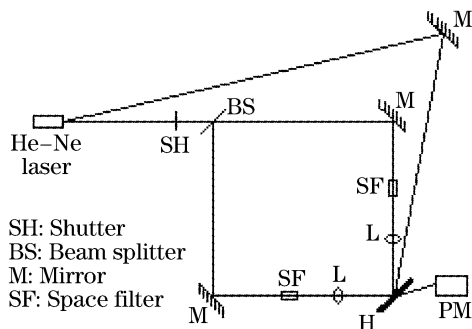


图 2 全息记录实验光路图

Fig. 2 Experimental setup for recording holographic grating

测量衍射效率 (η_d) 时,用一束光按布拉格角照射已有全息光栅的材料,产生的一级衍射光强用 LT-901/B 型激光功率计 (PM) (西南技术物理研究所生产) 测量。衍射效率定义为一级衍射光强与空白材料透射光强之比,按下式计算:

$$\eta_d = I/I_0.$$

其中 I 为一级衍射光强, I_0 为空白材料透射光强。

4 结果和讨论

4.1 丙烯酰胺 (AA) 的浓度

在全息材料的其他组成不变 (TFMPA-co-MA 为 15%, MB 为 1.52×10^{-4} mol/L, TEA 为 0.165 mol/L) 而只改变 AA 浓度的条件下,制作了全息材料。采用对称光路记录了透射全息图,为非倾斜光栅。相干光夹角 60° ,这时的分辨力为 1580 lp/mm,两束光的总光强为 0.49 mW/cm^2 ,测得一组不同 AA 浓度全息记录膜的衍射效率,如图 3。

由图 3 可以看出,AA 单体的浓度对光致聚合物膜的衍射效率有很大的影响。在 AA 浓度较低时,随 AA 浓度的增加,衍射效率几乎呈线性增加,在到达一最大值后,AA 浓度再增加,材料的衍射效率会随 AA 浓度的增加而有所减小。从材料的外观也能观察到,当 AA 浓度很大时,膜面下有一些小的凸起点,可能是 AA 的结晶。因此材料中的单体浓度有一适宜值范围,大约为 0.447 mol/L,这时材料的最大衍射效率可达到 93%。单体浓度太小,生成的光聚物少,由光聚物导致的 Δn 小,衍射效率低,

而单体浓度太大,单体会产生结晶析出,影响材料膜的均匀性和稳定性。

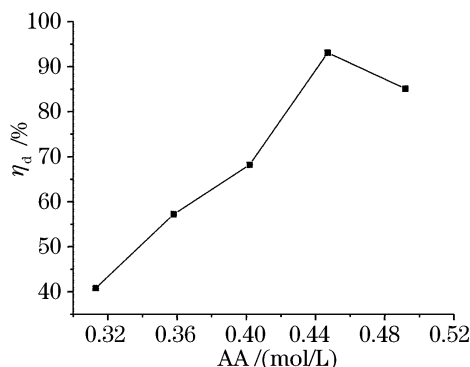


图 3 丙烯酰胺浓度变化对衍射效率的影响

Fig. 3 Dependence of diffraction efficiency on concentration of acrylamide

4.2 三乙醇胺 (TEA) 的浓度

TEA 的浓度对材料的性能也有较大的影响。采用上节的光路,测定了 TEA 浓度对全息材料的衍射效率的影响,见图 4 (光致聚合物的组成: TFPMA-co-MA 为 15%, MB 为 1.52×10^{-4} mol/L, AA: 0.447 mol/L)。可以看出,随 TEA 的浓度增加。衍射效率先是呈线性的增加,到达一定量后 (约 0.167 mol/L), TEA 浓度再增加,材料的衍射效率几乎不再改变。

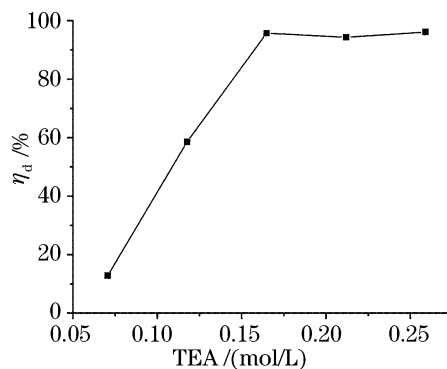


图 4 TEA 浓度对衍射效率的影响

Fig. 4 Dependence of diffraction efficiency on concentration of TEA

TEA 在全息材料中有两方面的作用,一是作为引发剂,从激发态的光敏染料得到能量成为自由基正离子引发光聚合反应;另一方面,因为 TEA 是液体,能作为增塑剂和溶剂使体系成为一个均匀膜,并有利于单体在光致聚合时迁移。在 TEA 的量较少时,增加它的含量能从这两方面提高材料的衍射效率。但当含量达到一定程度时 (约 0.165 mol/L),这两方面的作用都已达到饱和,再增加对提高材料的性能的作用不大。在实验中还发现,过量的 TEA 会从膜面上渗出,在气温较低时这种情况尤为明显。

4.3 亚甲基蓝(MB)的浓度

MB 在光致聚合物全息材料中是作为光敏剂组分,吸收光能将能量转移给 TEA 从而引发聚合反应。在上节的光路条件和保持其它成份比例不变的情况下(光致聚合物的组成:TFMPA-co-MA 为 15%,TEA 为 0.165 mol/L,AA 为 0.447 mol/L),测定了不同 MB 的浓度的全息材料曝光后的衍射效率。图 5 是材料的衍射效率随 MB 浓度的变化情况。这组数据是在冬天室温较低(约 10 °C)时所测,衍射效率都较小,最高约 55%,与本文其他的数据不一致,但该组数据是作条件优化,从中可以看出 MB 含量对衍射效率的影响规律。另一方面,也说明测试温度对衍射效率也有明显的影响,工艺条件还需要进一步研究。

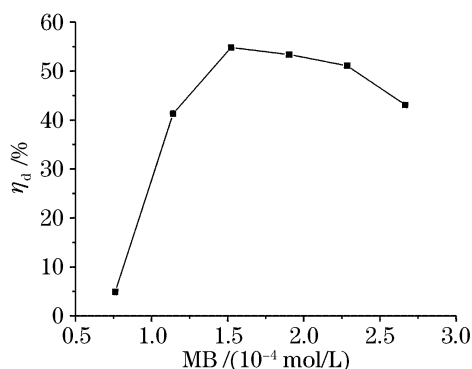


图 5 MB 的浓度对衍射效率的影响

Fig. 5 Dependence of diffraction efficiency on concentration of MB

由图 5 可以看出,衍射效率随 MB 的浓度增加先是快速增加,然后增速减缓,当 MB 浓度较大时,衍射效率随 MB 浓度的增加反而下降。在低浓度时,作为光敏剂,MB 的含量增加,有利于光能的吸收和传递。但当浓度很大时,过量 MB 的屏蔽作用使到达薄膜底部的光子减少,影响薄膜底部的光聚合,使衍射效率有所下降。MB 的适宜浓度约为 1.52×10^{-4} mol/L,这时薄膜的衍射效率达到最优。

4.4 全息材料的特性曲线

图 6 是按优化组成制作的全息材料的衍射效率与曝光量间的关系图。测定光路条件与前述相同。

由图 6 可以看出,在曝光量较低时,材料的衍射效率随曝光量增加快速增加,当达到一定曝光量后,再增加曝光量,衍射效率变化很小,这时的曝光量就是材料的灵敏度。当曝光量很大时,曝光量的增加不仅不使衍射效率增加,甚至反而略有下降。这与材料中单体的光引发聚合反应特性有关,曝光量较小时,单体的聚合速率随曝光量的增加迅速增加,由

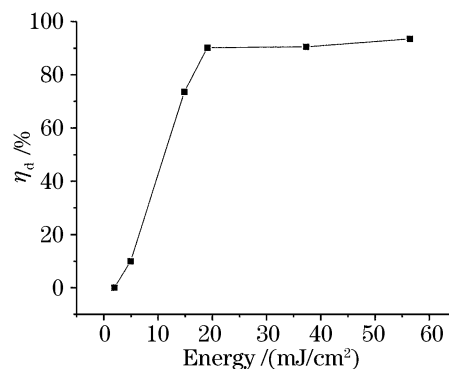


图 6 含氟全息材料的特性曲线

Fig. 6 Characteristic curve of fluoro-containing holographic recording material

光致聚合物导致的衍射效率的增加也快。当曝光量较大时,单体的聚合速率和迁移速率已达到极大,衍射效率的增加就减缓。如果进一步增加曝光量,多余光子对已聚合的光聚物还有一定的解聚作用,或者由于光散射,使暗区的单体聚合,导致其衍射效率不变或微有下降。

从图 6 可以看出,本工作的全息薄膜材料的最大 $\eta_d > 93\%$,灵敏度约为 19 mJ/cm^2 。Garcia 等^[7]采用 PVA 作成膜物质,与本工作类似,只以 AA 为单体的光聚物体系的最大衍射效率 $\eta_d < 80\%$,灵敏度约为 200 mJ/cm^2 。因此,用低折射率的水溶性的含氟 TFPMA-MA 共聚物来作为光致聚合物全息材料的成膜物质,增加成膜物质和光聚物的折射率差,有助于提高全息图象的折射率空间调度 Δn 。与以 PVA 为成膜物质的材料相比,其衍射效率和灵敏度都有了较大的提高。有报道^[8,15]以 PVA 为成膜物质,采用多种单体后,衍射效率和灵敏度都比采用单一单体有所提高,这对我们进一步的工作有参考意义。

5 结 论

本文合成了低折射率的水溶性含氟共聚物,以该含氟共聚物为成膜物质制备了光致聚合物全息材料,经过组分优化的全息记录材料比采用 PVA 为成膜物质的材料有更高的衍射效率和灵敏度。说明该材料在高密度全息储存和全息防伪等领域具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- Xiong Liangwen, Ha Liuzhu, Peng Bixian. A study on effect of drying on diffraction efficiencies of dichromated gelatin holograms of different gelatins[J]. *Chin. J. Lasers*, 1997, **24**(5): 429~434 (in Chinese)

- 熊良文,哈流柱,彭必先. 干燥对不同明胶的 DCG 全息图衍射效率影响的研究[J]. 中国激光, 1997, **24**(5): 429~434
- 2 Zhu Weili, Zhang Keru, Song Yuan. Experimental investigation of holographic performance of the ultra-fine-grain silver halide emulsion[J]. *Laser J.*, 1999, **20**(3): 44~45 (in Chinese)
朱伟利,张可如,宋媛. 一种新型银盐感光胶的全息特性研究[J]. 激光杂志, 1999, **20**(3): 44~45
- 3 Wan Yuhong, Yuan Weihua, Liu Guoqing *et al.*. Study on the characteristics of scattering noise in photorefractive holographic storage[J]. *Chin. J. Lasers*, 2003, **30**(6): 529~532 (in Chinese)
万玉红,袁伟华,刘国庆等. 光折变晶体全息存储中散射噪声特性的研究[J]. 中国激光, 2003, **30**(6): 529~532
- 4 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Optimization of a monomers-based photopolymer used for holographic 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合物材料组分的优化[J]. 光学学报, 2002, **22**(5): 633~635
- 5 Wang Yingli, Yao Baoli, Zheng Yuan *et al.*. Study of holographic image storage in rewritable photochromic fulgide material[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(4): 529~532 (in Chinese)
王英利,姚保利,郑媛等. 光致变色俘精酸酐用于可擦写全息图像存储的研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(4): 529~532
- 6 Trout T J, Schmieg J J, Gambogi W J *et al.*. Optical photopolymers: design and applications [J]. *Advanced Materials*, 1998, **10**(15): 1219~1224
- 7 C. Garcia, I. Pascual, A. Costela *et al.*. Experimental study of the acrylamide photopolymer with a pulsed laser [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **188**: 163~166
- 8 Huawen Yao, Mingju Huang, Zhongyu Chen *et al.*. Optimization of two-monomer-based photopolymer used for holographic recording[J]. *Materials Letters*, 2002, **56**: 3~8
- 9 S. Gallego, M. Ortuno, C. Neipp *et al.*. Overmodulation effects in volume holograms recorded on photopolymers [J]. *Opt. Commun.*, 2003, **215**: 263~269
- 10 Guo Xiaowei, Xie Andong, Wu Donglan *et al.*. Research on improving diffraction efficiency of red-sensitivity acrylamide-based photopolymer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1238~1242 (in Chinese)
郭小伟,谢安东,伍冬兰等. 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[J]. 光学学报, 2005, **25**(9): 1238~1242
- 11 Herwig Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings[J]. *The Bell System Technical J.*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 12 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
- 13 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
- 14 Pan Zuren. *Polymer Chemistry* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1997. 73~85 (in Chinese)
潘祖仁. 高分子化学[M], 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 73~85
- 15 Wang Biqin, Liu Li, Liu Ge *et al.*. The study on a high performance red-sensitive holographic recording material [J]. *Chemical Research and Application*, 2004, **16**(2): 284~285 (in Chinese)
汪必琴,刘黎,刘革等. 一种高质量的红敏光致全息记录材料的优化[J]. 化学研究与应用, 2004, **16**(2): 284~285