

蓝绿光敏感的非水溶性光致聚合物特性研究

胡服全, 章鹤龄*, 隋雁, 杨微

(首都师范大学 物理系, 北京 100037)

摘 要:报导了一种新型蓝绿光敏感的非水溶性光致聚合物材料, 这种材料以聚醋酸乙烯酯为成膜物, 9-乙基咔唑(NVC), 甲基丙烯酸 2-苯氧乙脂(POEA)和双季戊四醇五丙烯酸酯为单体, Dye3 和 Dye4 为光敏剂, 邻氯代六芳基双咪唑(O-CL-HABI)为共引发剂. 本材料能同时对蓝光和绿光敏感, 用蓝光和绿光分别或同时对该材料曝光, 可得到清晰图像. 测得的两种衍射效率分别不低于 80%.

关键词:非水溶性; 光致聚合物; 衍射效率; 蓝绿光敏感

中图分类号: O438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2008)07-1429-4

0 引言

全息记录材料有很多, 如银盐材料、重铬酸盐明胶、光致变色材料, 光折变晶体和光致聚合物等. 光致聚合物材料具有较高灵敏度、高分辨率、高衍射效率、光谱响应宽、加工简便、存储稳定等优点, 同时具有较好的光学性能, 很好的耐候性, 不需后湿化学处理, 化学组成范围宽, 性能价格比高又能大规模生产, 是一种比较理想的全息记录材料, 因此受到人们极大的重视, 并成为研究和开发的热门^[1-4].

目前, 光致聚合物材料发展比较迅速, 单一波长的存储材料研究较多^[5]. 但理论和实验均表明, 对于厚度有限的聚合物材料, 仅使用一种波长读写很难达到理想的记录密度和容量^[6]. 本文研制了一种蓝绿双波长敏感的非水溶性光致聚合物全息记录材料并对其光学特性进行研究.

1 实验

1.1 药品及仪器

实验所用药品如下: 本实验室合成的光敏剂 Dye3, Dye4; 增感剂 RA; 邻氯代六芳基双咪唑(O-CL-HABI), 东京化成公司产品; 3-巯基-4-甲基-4-氢-1,2,4-三氮唑(MTA), 北京舒伯伟公司产品; 聚醋酸乙烯酯, 南开大学学校化工厂产品; 9-乙基咔唑(NVC), 北京舒伯伟公司产品; 双季戊四醇五丙烯酸酯, 北京舒伯伟公司产品; 甲基丙烯酸 2-苯氧乙脂(POEA), 东京化成公司产品; 二氯甲烷, 北京化学试剂公司产品, 分析纯; N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 北京化学试剂公司产品, 分析纯. Ar⁺ 激光器为美国 Spectra-physics 公司产品.

1.2 材料的制备

在普通实验室条件下, 按表 1 的质量分数配成感光液.

表 1 体系组分比例表

组分名称	质量百分比
Dye3	0.10
Dye4	0.10
增感剂 RA	0.05
O-CL-HABI	2.33
MTA	1.22
POEA(液)	7.0
双季戊四醇五丙烯酸酯	2.35
NVC(固)	38.0
聚醋酸乙烯酯	50.0

1.3 干版的制作

取出 3 ml 整数倍的感光液, 滴在 4 cm × 4 cm 的平板玻璃上自然流平, 在暗室中放置 10 min, 然后将玻璃板放在温度为 50°左右烘箱里热烘 30 min. 试验样品固化后薄膜厚度分别约为 23 μm, 40 μm, 80 μm, 120 μm, 200 μm 等.

2 结果和讨论

2.1 材料的反应机理

单体形成高聚物的化学反应称为高聚物的合成反应, 又称聚合反应. 实验中所采用的是链增长机理, 这种反应主要包括四个阶段, 其中涉及光物理, 光化学和热化学反应, 其主要反应方程式如下^[7-8]

1) 初始自由基的产生

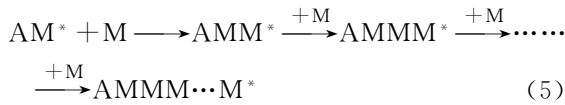


2) 链引发

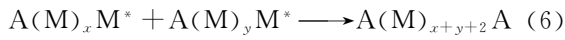


3) 链增长

* Tel: 010-68902254 Email: zhanghl@mail.cnu.edu.cn
收稿日期: 2007-06-14



4) 链终止(有时也含有链转移)



5) 链转移



式中, In 为光聚合引发剂; M 为单体; A* 为自由基; AM* 为链增长自由基; 式(1)、(2)是光物理过程, (3)是光化学反应, (4)~(7)是热化学反应, 因此这个聚合反应与光和热都有关系。

2.2 材料的曝光曲线

用这种材料在普通实验室条件下采用马赫—曾德干涉光路制作全息光栅, 如图 1. 图中 Ar⁺ Laser 是激光器, SH₁ SH₂ 是快门, BS, BS₁, BS₂ 是分束镜, L₁ 是扩束镜, L₂ 是准直镜, M₁, M₂ 是反射镜, H 是全息干版。

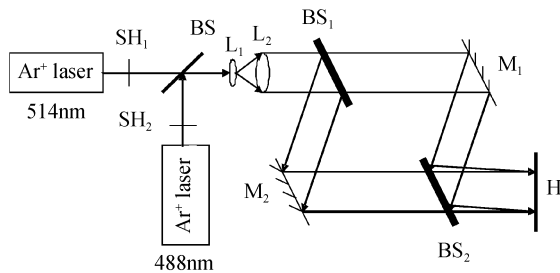


图 1 制作透射光栅光路

Fig. 1 Experimental setup for the recording grating

分别用蓝绿光对材料进行曝光, 透射光栅的衍射效率可以通过测量入射光和衍射光的强度计算出, 如图 2.

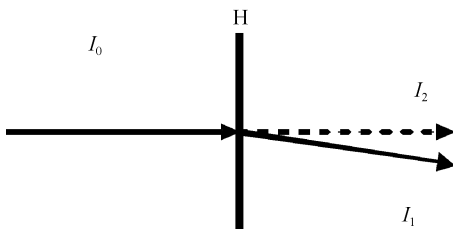


图 2 衍射效率的测量

Fig. 2 Setup for measuring diffraction efficiency

$$\eta = I_1 / I_0$$

式中 η 为衍射效率, I_1 为衍射光强度, I_0 为入射光强度.

经过大量实验, 并对实验数据进行分析对比, 去除一些偏差过大的实验数据, 然后取平均值, 得到两者的衍射效率曲线. 如图 3. 从图中可见, 材料在蓝绿光的曝光下衍射效率都在较短的时间内达到最大值, 两者的最大衍射效率比较接近. 对材料进一步曝光, 衍射效率略有下降, 而后趋于稳定. 表明材料中的单体逐渐地聚合, 单体的浓度减小, 而聚合物的浓度迅速增加, 因此在材料中形成的亮暗条纹调制

区域的折射率调制度也增加, 但当记录达到一定时间时, 衍射效率达到最大值, 表明此时折射率调制度达到了最大值^[5].

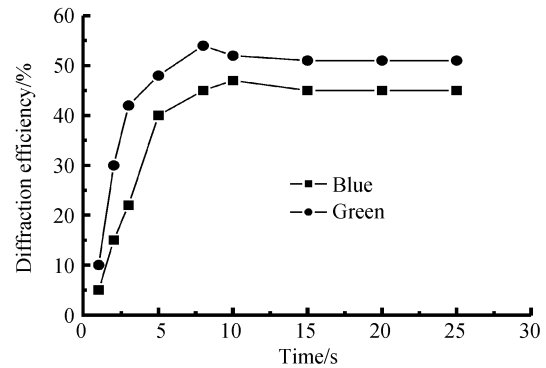


图 3 材料的衍射效率和曝光时间的关系

Fig. 3 Diffraction efficiency versus exposure time at 488 nm, 514 nm

2.3 材料曝光后的热烘曲线

把这种材料制得的全息光栅干版放在 80℃ 左右的恒温烘箱里进行不同的时间热烘, 然后取出, 分别测出材料的衍射效率, 得出热烘时间和衍射效率曲线图, 如图 4.

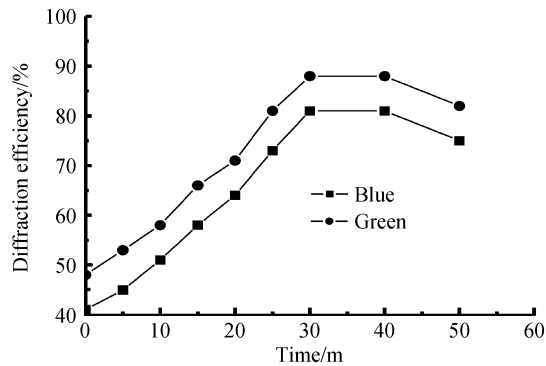


图 4 材料的衍射效率和热烘时间的关系

Fig. 4 Diffraction efficiency versus stoving time

从图中可看出随着热烘时间的增加, 衍射效率也增加, 这是因为在热烘时发生热化学反应, 材料中的单体进一步逐渐地聚合, 单体的浓度进一步减小, 而聚合物的浓度迅速增加, 因此在材料中形成的亮暗条纹调制区域的折射率调制度也增加. 但热烘达到一定时间后, 衍射效率下降, 这可能是布喇格偏移^[9-11]或热裂解引起的结果.

2.4 应用实例: 反射式全息图的制作

采用图 5 的反射式光路实现全息记录. 图中 514 nm 和 488 nm 的 Ar⁺ laser 是激光器, BS 是分束器, SH 是快门, 可以控制曝光时间, L 是扩束镜, M 是反射镜, H 是干版, O 是被照物硬币. 先用波长为 488 nm 的 Ar⁺ 激光器对干版的一部分进行曝光, 另一部分光被挡住, 然后用波长为 514 nm 的激光器对未曝光的部分进行曝光, 把已曝光的部分遮住; 也可双光同时曝光.

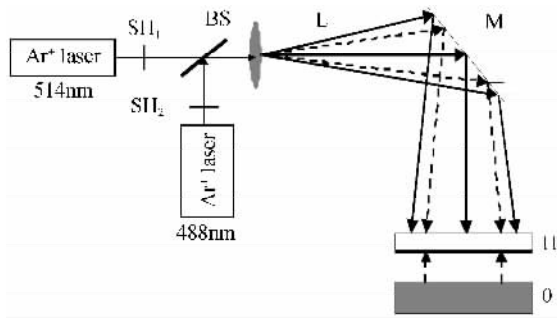


图5 实验光路

Fig. 5 Experimental setup

激光光束经扩束镜扩束后形成比较大的光斑,再经反射镜反射照到干版上作为参考光;透过干版

照到物体上反射的光作为物光,拍摄下反射全息图.经干法处理后,在白光照射下由反射全息图的波长选择性特性,可见一明亮的反射再现物象.

2.5 目前的稳定性实验

将制作好的全息图片在自然环境下放置约一年,观察图像清晰依旧;将全息图片在水中浸放一个星期后,图像仍清晰也没有看到明显的消像,如图6.由该材料制作的透射光栅经四季温度不同,湿度不同的实验,衍射效率几乎没有什么变化.表明全息图具有较好的稳定性,耐候性.因此这是一种比较理想的非水溶性光聚合物.



图6 再现全息像

Fig. 6 Reconstruction images

2.6 应用前景

这种非水溶性光致聚合物材料具有较好的保存性能和较高的分辨率(大于5000 line/mm),是制作高稳定性全息光栅的理想材料之一,该材料还可以根据实际需要而改变体系的组分,从而实现全息光栅性能的改变.所以有广泛的应用:1)可进行双波长复用的全息记录实验,研制新型光学元件;2)可用于制作一次成型新型光栅型波分复用器,制造简单、成本低廉、是一种新技术.

3 结论

本文研制的光致聚合物材料能够同时对蓝、绿光敏感,对蓝、绿光的两种衍射效率分别不低于80%,有较好的存储性能,适合多波长复用全息存储记录.又是制作高稳定性全息元件的理想材料,是制作光栅型波分复用器的理想材料之一,并为全色非水溶性光致聚合物的研制打下了良好的基础.

参考文献

- [1] WANG Ai-rong, WANG Su-lian, WANG Zhi-qiang, *et al.* Study on the holographic characters of two dyes CO-sensitized photopolymer[J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(9):22-25.
王爱荣,王素莲,王志强,等.双染料敏化的光致聚合物全息特性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(9):22-25.
- [2] GONG Qiao-xia, HUANG Ming-ju, GU Dong-hong, *et al.* Effects of monomers and binders in the photopolymer on

holographic data storage properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3):396-401.

弓巧侠,黄明举,顾冬红,等.光致聚合物中单体及粘结剂对全息性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(3):396-401.

- [3] YAO Hua-wen, HUANG Ming-ju, CHENG Zhong-yu, *et al.* Preparation of green sensitive photopolymer and investigation of its holographic data storage characteristics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8):1021-1024.

姚华文,黄明举,陈仲裕,等.绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(8):1021-1024.

- [4] ZHANG Cun-lin, YU Mei-wen, YANG Yong-yuan, *et al.* Novel photopolymer holographic recording material and applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 1993, **13**(8):728-733.

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.

- [5] LIU Xue-zhang, CHEN Zhong-yu. Photopolymer holographic recording material sensitized to two wavelength [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1099-1102.

刘学璋,陈仲裕.双波长敏感的光致聚合物全息存储材料[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8):1099-1102.

- [6] WANG Ai-rong, ZHAI Feng-xiao, WANG Su-lian, *et al.* Study of holographic character of a novel photopolymer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(2):244-247.

王爱荣,翟凤潇,王素莲,等.新型双染料敏化的宽带光聚物全息特性研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(2):244-247.

- [7] YU Mei-wen, ZHANG Cun-lin, YANG Yong-yuan. Holographic recording disposal land application [M]. Beijing: Higher Education Press, 1997:125-128.

于美文,张存林,杨永源.全息记录材料及其应用[M].北京:高

- 等教育出版社出版,1997:125-128.
- [8] SHANG Jin-shang, ZHENG Ju-ying. Polymer chemistry and physics[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1990: 37-39.
尚金山,郑菊英. 高分子化学及物理学[M]. 北京:兵器工业出版社,1990:37-39.
- [9] HUANG Ming-ju, YAO Hua-wen, CHEN Zhong-yu, *et al.* The factor of introducing the Bragg mismatch during the photopolymer holographic exposure [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(7): 855-859.
黄明举,姚华文,陈仲裕,等. 导致光聚物全息存储布喇格偏移因素的研究[J]. 光子学报, 2002, **31**(7): 855-859.
- [10] ZHAI Feng-xiao, LI Ruo-ping, YIN Qiong, *et al.* Analysis of dynamic behavior of Bragg mismatch in photopolymer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12): 1842-1845.
翟凤潇,李若平,殷琼,等. 光聚物材料中布喇格偏移的动态分析[J]. 光子学报, 2006, **35**(12): 1842-1845.
- [11] SONG Jing, MA Ji, LIU Yong-gang, *et al.* Influence of temperature on HPDLC grating characteristics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6): 1028-1030.
宋静,马骥,刘永刚,等. 温度对全息聚合物分散液晶光栅形貌及电光特性的影响[J]. 光子学报, 2007, **36**(6): 1028-1030.

Study on Holographic Characters of a Sensitive to Blue and Green Light Water-resisting Photopolymer

HU Fu-quan, ZHANG He-ling, SUI Yan, YANG Wei

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Received date: 2007-06-14

Abstract: A novel type of water-resisting photopolymer sensitive to blue light and green light is presented. The photopolymerizable system is composed of monomer, photoinitiator, coiniciator and polymeric film-forming binder. Diffraction efficiencies are no less 80%, when exposed to blue light and green light at the same time or respectively, and the reconstruction image is very clear and bright.

Key words: Water-resisting; Photopolymer; Diffraction efficiency; Sensitivity to blue and green light



HU Fu-quan was born in 1978. He is studying for his postgraduate Degree in Department of Physics, Capital Normal University. His research field is photoelectricity information processing and holographic storage.