

含双引发剂的光致聚合物全息特性研究*

孙彩霞, 李若平, 路海, 翟凤潇, 肖勇, 黄明举**

(河南大学 光学与光电技术研究所, 河南 开封 475001)

摘 要:制备了一种三乙醇胺与 N-苯基甘氨酸为共同引发剂的丙烯酰胺基光致聚合物全息存储材料,并用 He-Ne 激光器 633 nm 波长的光对样品进行曝光测试.实验表明,与单引发剂的光致聚合物相比,薄膜的质量有一定的提高,在曝光灵敏度变化不大的情况下,衍射效率有很大提高.优化两种引发剂浓度后,此种共同引发的光致聚合物材料呈现的衍射效率达到 54%,曝光灵敏度为 $1.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$.还研究了此种光致聚合物的透过率随曝光时间和曝光强度的变化,说明此种光致聚合物材料内部均匀性好,对光的散射小.

关键词:全息存储;光致聚合物;衍射效率;透过率;双引发剂

中图分类号: O438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2007)11-1998-5

0 引言

光致聚合物材料因其具有噪音小,不需要后湿化学处理工艺及对环境有很强的抵抗性等特点,最有可能成为数字全息存储的一次写入型材料^[1-3].

光致聚合物一般由单体、光敏剂、光引发剂和粘结剂等组成.其中丙烯酰胺型光致聚合物由于具有高衍射效率、高曝光灵敏度及高信噪比、价格低廉、制备方便、容易成膜等优点而受到人们的重视^[4-5].以三乙醇胺为光引发剂的丙烯酰胺型光致聚合物,虽然具有较高的衍射效率、高的灵敏度、良好的塑型性,但易于吸水,导致光聚物材料稳定性差和重复性不够理想.当空气湿度超过 60% 时,样品有严重的吸水现象,致使对光的散射加重,衍射效率大幅度降低;另外三乙醇胺的含量对材料的性能特别是灵敏度影响也很大^[6].N-苯基甘氨酸是一种新型的光引发剂,用它代替三乙醇胺作为光引发剂时,在相同的条件下它不易吸水,膜表面保持干燥,所制备的膜对环境不敏感,材料的稳定性增加.由于 N-苯基甘氨酸没有塑性作用,通常情况下需加入塑性剂二甲亚砜,来提高光致聚合物的质量^[7].综合考虑两者的优缺点后,本实验以聚乙烯醇(Polyvinylalcohol, PVA)为粘结剂,丙烯酰胺(Acrylamide, AA)和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-Methylenebisacrylamide, BAA)为单体,三乙醇胺(Triethanolamine, TEA)和 N-苯基甘氨酸(N-Phenylglycine, NPG)共同为光引发剂,来提高光致聚合物的质量和性能.

1 样品的制备

在普通实验室条件下(室温 20℃~22℃,相对

湿度为 40%~70%)样品制备步骤为:

1) 取 1.6 g 聚乙烯醇(PVA)加入去离子水后加热到 80℃,用磁力搅拌器搅拌直到形成浓度为 8 wt% 的均匀透明溶液.

2) 取 0.263 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BAA)加入去离子水后保持温度 30℃ 搅拌使其完全溶解,然后加入 0.725 g 丙烯酰胺(AA)搅拌均匀.再取适量的三乙醇胺(TEA)溶液和适量的所配制的 N-苯基甘氨酸(NPG)溶液加入其中.

3) 把 2) 制得的溶液加入到 PVA 溶液中搅拌均匀(在此过程中磁力搅拌器的显示温度要保持在 30℃ 左右).再将适量赤藓红 B(ErB)晶体和亚甲基蓝(MB)晶体溶于去离子水中得到一定浓度的染料溶液,然后各取 1 mL 加入到前述溶液中,在暗室中搅拌制得 30 mL 均匀混合溶液.取一定量的混合溶液滴涂在 6.0 cm×6.0 cm 干净的玻璃片上.室温下在暗室中自然干燥 24~48 h,形成的光致聚合物样品固化后的厚度约为 140 μm 左右.

2 结果与讨论

2.1 样品的吸收

在实验中制备了三种不同组分的光致聚合物薄膜,它们的单体和光敏剂染料的浓度含量相同,并且厚度都保持在 140 μm 左右.其中一种光致聚合物薄膜只含有光引发剂 TEA(浓度为 0.375 M),另一种光致聚合物薄膜只含有光引发剂 NPG(浓度为 $1.06 \times 10^{-2} \text{ M}$),第三种是上述浓度的光引发剂 TEA 和 NPG 混合组成的光致聚合物薄膜.这三种光致聚合物的吸收曲线如图 1.含有一种光引发剂和两种光引发剂的吸收峰并没有什么变化,它们有共同的吸收峰 666 nm 和 535 nm.在吸收峰 535 nm 处只含有 NPG 的光聚合物有 2 nm 的很小蓝移;所

* 河南省青年骨干教师基金资助

** Tel: 0378-3881605 Email: hmingju@163.com

收稿日期: 2006-07-27

以光聚合物的吸收与光引发剂基本无关,而只与光敏剂的吸收波长范围有关.光敏剂染料吸收光子后被激发,处于激发态的染料将能量传递给光引发剂;光引发剂生成自由基引发样品中的单体聚合,在样品中形成位相型光栅.在此过程中光引发剂只起到电荷传递的作用,对光有吸收作用的主要是光敏剂染料,所以这三种光聚合物的吸收峰值是相同的.它们都适合用 633 nm、488 nm 和 514 nm 波长的光曝光.由于 666 nm 处吸收强度明显高于 535 nm 处,所以在本实验中主要用 633 nm 波长的光做为记录和读出光,对材料进行测试.

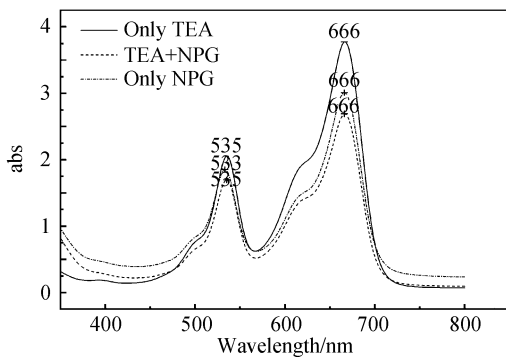


图 1 光致聚合物的吸收图
Fig. 1 Absorption spectrum of photopolymer

2.2 衍射效率的测量

对于体全息存储,衍射效率不仅直接影响页面再现时的亮度,而且决定了在同一体积中可以存储的页面数目.影响衍射效率的因素有材料的化学组成、记录光强及物光和参考光的光强比等^[8].全息图衍射效率的定义为:在全息光栅成像时,一级衍射有效光通量与照射全息光栅的有效入射光通量之比,用 η 表示,它是全息存储器的一个重要参量.用公式表示为

$$\eta = I_d / (I_i - I_r)$$

式中 I_d 为衍射光强度, I_i 为参考光强度, I_r 为反射光强度.用图 2 所示的光路进行测量.其中 M_1, M_2 是反射镜, BS 是渐变分束镜, L_1, L_2 是凸透镜, SH_1, SH_2 是快门. PM 是功率能量计, Sample 是要测的光致聚合物薄膜. He-Ne 激光器发出的波长为 633 nm 光束被分束器 BS 分成两束光强比为 1:1 的

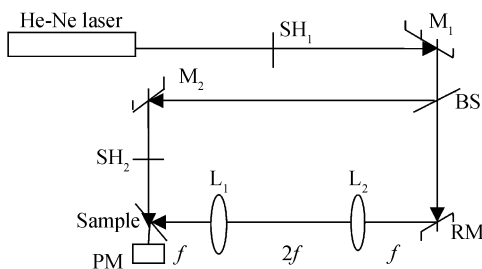


图 2 衍射效率测试实验装置
Fig. 2 The experimental setup for diffraction efficiency

参考光和物光.记录非倾斜光栅时,参考光束、物光束对称入射到样品上,光束与样品法线夹角均为 45°.本实验中曝光能量为 0.895 mJ/cm².

图 3 是这三种光致聚合物样品所测得的曝光时间和衍射效率的关系曲线.从图中可以计算出聚合

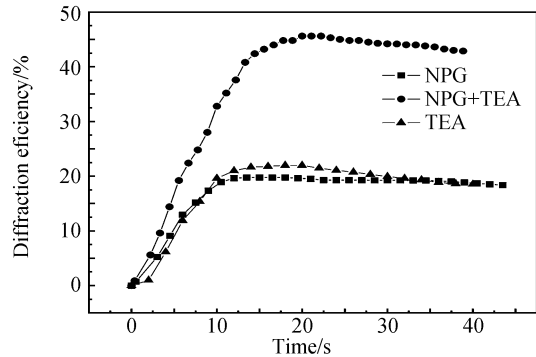


图 3 含不同光引发剂薄膜的衍射效率随曝光时间的曲线图

Fig. 3 Diffraction efficiency versus exposure time
物全息性能参量:最大衍射效率、灵敏度、折射率调制度^[8-9]等,计算结果如表 1.

表 1 含有不同光引发剂光致聚合物的全息特性参量比较

光引发剂	最大衍射效率 $\eta_{max}/(\%)$	光灵敏度 $S/(\text{cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1})$	折射率调制度 Δn
TEA	21.97	1.21×10^{-2}	0.496×10^{-3}
NPG	19.76	1.19×10^{-2}	0.469×10^{-3}
TEA+NPG	45.6	1.51×10^{-2}	0.754×10^{-3}

从此表可以看出这三种不同的光致聚合物样品在相同的曝光条件下,曝光灵敏度相差不大,但含有两种光引发剂(TEA 和 NPG)的光致聚合物的衍射效率要比单引发剂样品有很大的提高.只含一种引发剂样品的衍射效率为 20%左右.当用两种引发剂共同引发样品光化学反应时,衍射效率提高到将近 46%;同时,折射率调制度也得到了很大的提高.这是因为虽然增大 TEA 浓度,衍射效率会相应增加,但是 TEA 的浓度超过 0.24 M 时,样品就会出现严重的吸水现象,致使对入射光的散射加重,衍射效率大幅度降低,甚至为零.一般在材料中 TEA 的量要远远高于所需量,是因为 TEA 本身是一种塑性剂,高浓度可以提高样品质量,减少单体在样品表面的沉积,从而有效地减少散射光栅的形成.但是 TEA 的掺杂量又不能太多,因为过多的 TEA 不但不能提高材料的全息性能,并且还会使薄膜易发生收缩. NPG 作为引发剂时,在相同的条件下它不吸水,膜表面能够保持干燥^[7].所以实验中在 TEA 含量为 0.375 M 时再加入 NPG 1.06×10^{-2} M,结果发现薄膜在相同的条件下,质量明显提高,表面没有细密的水珠生成.衍射效率之所以有所增大可能有两个原因:一是样品表面没有出现明显的吸水现象,对入射

光的散射减少,所以衍射光受散射光栅的影响变小;二是由于提供自由基的光引发剂总量变大,并且两种光引发剂可能组成了更有效的引发机制,从而系统聚合反应更充分,形成质量更好的位相型光栅,衍射光的强度更大.因此从实验的结果看出,TEA 和 NPG 作为共同引发剂时,样品的质量和性能要优于单引发剂材料.在此实验中用了两种光敏剂 ErB 和 MB,这是因为只用 MB 作光敏剂时,曝光后漂白的敏剂并不能稳定存在,易和空气中的氧发生反应回到原态,这对形成的光栅透过光强有一定影响^[11].由于 ErB 和 MB 在溶液中以离子对相结合,形成络合物,能稳定存在,使整个系统的衍射效率和光灵敏度都可能有一定程度的提高^[12],所以添入另一种光敏剂 ErB;再者 NPG 与沃吨染料(ErB 等)组成引发系统时引发效率较高,加入 ErB 后可能对引发系统的有效进行有一定的辅助作用.

2.3 两种光引发剂的浓度优化

由于两种光引发剂在光致聚合物中所起的作用有所不同,他们之间可能存在最佳的配比值,所以要对这两种光引发剂进行浓度优化.实验的结果如图 4 和图 5.从图 4 可以看出,当保持 TEA 的浓度为 0.375 M 时,改变 NPG 的浓度,最初衍射效率随 NPG 的浓度增高而增大;当浓度增大到 1.06×10^{-2} M,衍射效率最高为 45.6%,灵敏度为 $1.51 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$.之后再增加 NPG 的浓度衍射效率反而降低.图 5 表明当保持 NPG 浓度为 1.06×10^{-2} M 不变时,改变 TEA 的浓度,最初衍射效率随着 TEA 浓度的增加而增大;其浓度增大到 0.25 M 时,衍射效率达到 53.63%,灵敏度为 $1.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$.之后再增加它的浓度,衍射效率反而变低.所以含有两种光引发剂的光致聚合物中 TEA 的浓度为 0.25 M, NPG 的浓度为 1.06×10^{-2} M 时,衍射效率最高,为 53.63%,光灵敏度为 $1.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$.这即是这两种光引发剂浓度的优化值.

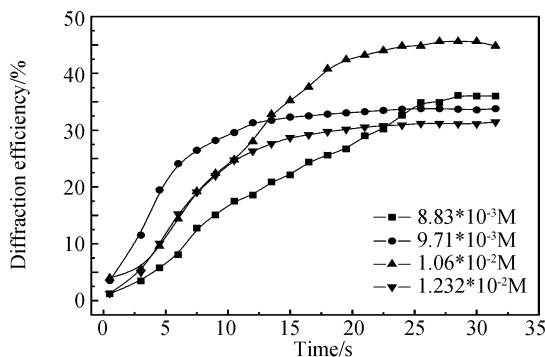


图 4 不同 NPG 浓度下薄膜的衍射效率

Fig. 4 Diffraction efficiency versus exposure time with different Concentrations of NPG

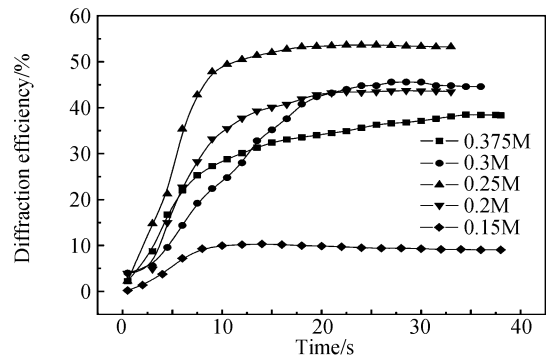


图 5 不同 TEA 浓度下薄膜的衍射效率图

Fig. 5 Diffraction efficiency versus exposure time with different Concentrations of TEA

2.4 光透过率的测量

由于材料本身的粒度不均匀或者表面的粗糙度会使光向各个方向发生散射,产生噪音光栅,使得样品的衍射效率降低和信噪比减小.通过测量透过率可以表征记录介质的噪音,进而可以确定材料内部的均匀性^[10].透过率定义为透射光强度 I_t 与入射光强度 I_i 的比值.用图 2 所示装置测量透过率.测透过率时,关闭 SH_2 ,让另一束光束垂直入射到样品表面,用光功率计实时测量透射光和入射光强度,结果如图 6.

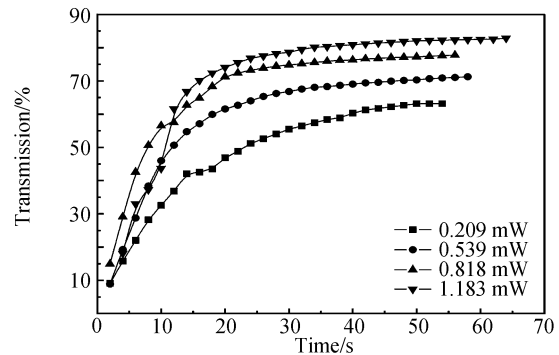


图 6 不同曝光强度下的透过率

Fig. 6 Transmittance efficiency versus exposure time

从图 6 中可以看出:在相同的曝光强度条件下,透过率最初会随着曝光时间的增加而急剧增加,随后增加平缓并趋于稳定.这是因为开始时,染料吸收光后与引发剂发生反应形成大量自由基,引发单体聚合,透过率急剧增加,随着单体的不断消耗,自由基处于饱和状态,染料完全被漂白,薄膜的透射光强度不再有大的变化,透过率就趋于稳定;在相同的曝光时间条件下,透过率随着曝光强度增加而增加.这是因为曝光强度越大,在同一时间内由光引发剂系统产生的自由基越多,量子产率越高,单体聚合反应更充分,形成的光栅透过光的效率越高.就出现了曝光强度越大,透过率越大的现象.在图中也看到透过率曲线并没有看到明显的下降趋势,说明散射光栅的影响并不明显,对入射光的散射比较小,也说明此

种光致聚合物材料内部比较均匀。

3 全息存储

在所制备的材料上记录了全息图像,如图 7,透射图像和衍射图像的对比度、保真度都比较理想;与原始图像差别不大,说明材料的信噪比较高,所制备的材料具有较好的光存储性能。

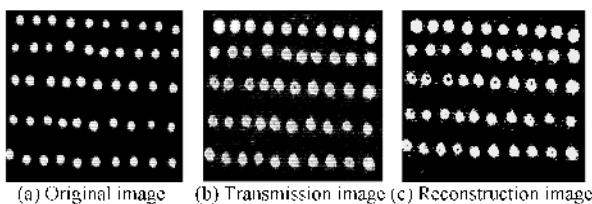


图 7 制备材料上记录的全息图像

Fig. 7 The recording holographic image on the prepared material

4 结论

制备了一种由两种引发剂三乙醇胺(TEA)、N-苯基胍氨酸(NPG)共同引发的丙烯酰胺基光致聚合物全息存储材料。研究表明,膜表面保持干燥,并且该材料的衍射效率比较高,光灵敏度比较大;并且还对这两种引发剂的浓度进行了优化;通过测量透过率可以看出该材料的内部比较均匀,对入射光的散射比较小,即散射光栅的影响不大,信噪比较高。这种存储材料的质量和性能都优于单引发剂材料,所以这种光致聚合物材料在全息存储上会有很高的应用价值。

参考文献

[1] MENKE N M L, YAO Bao-li, WANG Ying-li, *et al.* Holographic recording characteristics of a rewritable Fulgide/PMMA film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 819-822.
门克内木乐,姚保利,王英利,等.可擦写俘精酸酐/PMMA 薄膜的全息记录特性研究[J].光子学报,2003,**32**(7):819-822.

[2] JOHN F H, MATTEW C B, LAMBERTUS H, *et al.* Volume holographic storage and retrieval of digital data [J]. *Science*, 1994, **265**(5173): 749-752.

[3] 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拉格偏移因素的研究[J].光子学报,2002,**31**(7):855-859.

[4] XIA Chuan-qin, WANG Ke-tai, GUO Li-rong. The noise analysis in the red-sensitive photopolymerizable holographic recording system [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2001, **19**(2): 122.
夏传琴,王科太,郭履容.红敏光致聚合物全息记录材料噪声研究[J].感光科学与光化学,2001,**19**(2):122.

[5] GUO Xiao-wei, XIE An-dong, WU Dong-lan, *et al.* Optimization of acrylamide-based photopolymer and its holographic character investigation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1238-1242.
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.

[6] MARTIN S, LECLER P, TOEL V, *et al.* Characterization of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording [J]. *Optical Engineering*, 1994, **33**(12): 3942-3945.

[7] GONG Qiao-xia, WANG Su-lian, HUANG Ming-ju, *et al.* Study on holographic properties of a water-resistant acrylamide-based photopolymer [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2005, **11**(2): 233-237.
弓巧侠,王素莲,黄明举,等.一种新型绿敏光致聚合物及全息特性研究[J].功能材料与器件学报,2005,**11**(2):233-237.

[8] TAO Shi-quan, WANG Da-yong, JIANG Zhu-qing, *et al.* Holographic data storage [M]. Beijing: Beijing Polytechnical University Press, 1998: 61-76.
陶世荃,王大勇,江竹青,等.光全息存储[M].北京:北京工业大学出版社,1998:61-76.

[9] HUANG Ming-ju, YAO Hua-wen, CHEN Zhong-yu, *et al.* The effect of the thickness of photopolymer on high-density holographic recording [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 246-249.
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.

[10] WANG Ai-rong, WANG Su-lian, ZHAI Feng-xiao, *et al.* Study on the holographic characters of two dyes co-sensitized photopolymer [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **9**(42): 22-25.
王爱荣,王素莲,翟凤潇,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,**9**(42):22-25.

[11] USHAMANI M, SREEKUMAR K, KARTHA C, *et al.* Fabrication and characterization of methylene blue-doped polyvinyl alcohol-polyacrylic acid blend for holographic recording [J]. *Appl Opt*, 2004, **43**(18): 3697-3703.

[12] FIMIA A, MATEOS F, MALLAVIA R, *et al.* High energy sensitivity enhancement in panchromatic photopolymers for holography using a mixture of visible-light photoinitiator [J]. *J Mod Optics*, 1993, **46**(7): 1091-1098.

Study of Holographic Characteristics of Photopolymer with Two Photo-initiator Systems

SUN Cai-xia, LI Ruo-ping, LU Hai, ZHAI Feng-xiao, XIAO Yong, HUANG Ming-ju

(*Institute of Optics & Optoelectronics Technique of Henan University, Henan Kaifeng 475001, China*)

Received date: 2006-07-27

Abstract: A acrylamide-based photopolymer, one kind of holographic storage material, which contains the photoinitiation triethanolamine and N-phenylglycine was prepared, and the sample was exposed by the He-Ne laser tuned wavelength 633 nm. The experimental results indicate that, compared with the photopolymer which contains the single photoinitiation, this photopolymeric sample which has two kinds of photoinitiation has good film quality, the diffraction efficiency is enhanced significantly. After optimized the concentration of two photoinitiations, the photopolymeric sample has higher diffraction efficiency about 54%, exposure sensitivity is $1.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Transmission efficiency varies as exposure time and exposure intensity. The photopolymeric material interior has uniformity well and less light scattering.

Key words: Holographic recording; Photopolymer; Diffraction efficiency; Transmission efficiency; Two photoinitiation



SUN Cai-xia Was born in 1981. She received her Ph. M. degree. Her mainly researches focus on high density data holographic storage.