



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106950744 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710282368.5

(22)申请日 2017.04.26

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037号

(72)发明人 解孝林 余磊 杨志方 彭海炎  
张小梅 葛宏伟 陈冠楠 周兴平

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心  
42201

代理人 许恒恒 李智

(51)Int.Cl.

G02F 1/1334(2006.01)

G02B 5/18(2006.01)

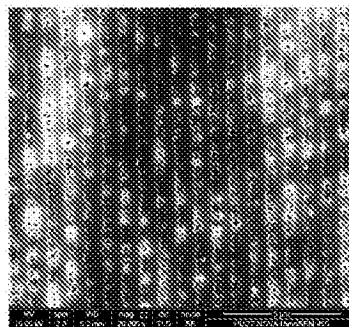
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

一种全息聚合物分散液晶光栅及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种全息聚合物分散液晶光栅及其制备方法,其中,全息聚合物分散液晶光栅是由包括复配液晶、以及可光聚合单体在内的混合物经全息记录处理后得到的;复配液晶包括第一类液晶化合物、以及第二类液晶化合物;其中,第一类液晶化合物为联苯氰类液晶化合物;复配液晶中,第一类液晶化合物与第二类液晶化合物两者的质量比为3/26~15/10;复配液晶与可光聚合单体两者的质量比为25/50~50/30。通过对关键全息聚合物分散液晶光栅的结构、组成以及相应制备方法进行改进,提供了一种改善全息聚合物分散液晶光栅衍射效率、以及驱动电压要求的新途径。



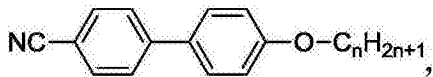
1. 一种全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,该全息聚合物分散液晶光栅是由包括复配液晶、以及可光聚合单体在内的混合物经全息记录处理后得到的;所述复配液晶分散在所述可光聚合单体中,所述复配液晶包括第一类液晶化合物、以及第二类液晶化合物;其中,所述第一类液晶化合物为具有烷基链的联苯氰类液晶化合物;所述第二类液晶化合物为普通商业化液晶;所述复配液晶中,所述第一类液晶化合物与所述第二类液晶化合物两者的质量比为3/26~15/10;所述复配液晶与所述可光聚合单体两者的质量比为25/50~50/30。

2. 如权利要求1所述全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,所述全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于75%、驱动电压不超过11.2V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压不超过17.0V/ $\mu\text{m}$ ;

优选的,所述全息记录处理是采用全息曝光,该全息曝光所采用的激光光源为365纳米激光光源、405纳米激光光源、442纳米激光光源、460纳米和532纳米激光光源中的任意一种;优选的,所述全息曝光所采用的曝光光强为0.5~20mW/ $\text{cm}^2$ ,曝光时间为20~100秒。

3. 如权利要求1所述全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,所述第二类液晶化合物包括液晶ZLI-4792、液晶E7、液晶7CB、液晶5CB、液晶P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、以及液晶BL038中的至少一种;

所述具有烷基链的联苯氰类液晶化合物,具有如式(I)所示的结构式:



其中,n为整数且满足3~12的范围。

4. 如权利要求1所述全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,所述可光聚合单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙炔基吡咯烷酮、丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,所述全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于80%、驱动电压不超过4.2V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压不超过8.4V/ $\mu\text{m}$ 。

6. 一种全息聚合物分散液晶光栅的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 合成具有烷基链的联苯氰类液晶化合物;

(2) 以所述步骤(1)得到的所述联苯氰类液晶化合物作为第一类液晶化合物,将该第一类液晶化合物与第二类液晶化合物在30~50 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理10~30分钟进行复配得到均一的复配液晶混合液;所述第二类液晶化合物为普通商业化液晶;

(3) 将所述步骤(2)得到的复配液晶混合液与可光聚合单体、交联剂和光引发剂混合均匀,得到液态全息记录介质;

(4) 将所述步骤(3)得到的液态全息记录介质灌入内表面含导电涂层的液晶盒中,然后进行全息曝光,得到干涉图案;

(5) 将所述步骤(4)得到的干涉图案进行紫外光后固化,从而制得全息聚合物分散液晶光栅。

7. 如权利要求6所述全息聚合物分散液晶光栅的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)具体是向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液,然后进行回流反应,冷却、纯化后,即合成得到所述具有烷基链的联苯氰类液晶化合物;

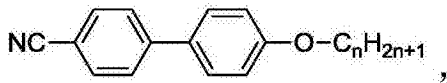
其中,所述回流反应是在60~90 $^{\circ}\text{C}$ 下回流处理15~24小时;

所述包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液与所述溴代烷烃的酮溶液中的酮溶剂为丙酮、丁酮、2-戊酮、以及苯丙酮中的任意一种；所述溴代烷烃的酮溶液中，溴代烷烃的浓度为0.5~1.5mol/L；所述溴代烷烃的化学式满足Br(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)，其中n为满足3~12范围的任意一个整数；

在向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液之前，所述包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液还经过恒温处理，所述恒温处理优选是在30~70℃下恒温处理20~50分钟；

向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液得到的混合溶液中，4-羟基-4'-联苯腈与溴代烷烃两者的摩尔比为1:1。

8. 如权利要求6所述全息聚合物分散液晶光栅的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)合成的所述具有烷基链的联苯腈类液晶化合物，具有如式(I)所示的结构式：



其中，n为整数且满足3~12的范围；

所述步骤(2)中，所述第二类液晶化合物包括液晶ZLI-4792、液晶E7、液晶7CB、液晶5CB、液晶P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、以及液晶BL038中的至少一种；所述复配液晶混合液中，所述第一类液晶化合物与所述第二类液晶化合物两者的质量比为3/26~15/10。

9. 如权利要求6所述全息聚合物分散液晶光栅的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中，所述可光聚合单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯中的一种或几种；所述交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和超支化丙烯酸酯中的一种或几种；所述光引发剂为玫瑰红/N-苯基甘氨酸、2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦、Irgacure184、Irgacure 784和3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸中的一种或几种；

所述液态全息记录介质内，所述可光聚合单体的含量为30~50wt%，所述交联剂的含量为10~33wt%，所述光引发剂的含量为0.5~2.0wt%，所述复配液晶混合液的含量为25~50wt%。

10. 如权利要求6所述全息聚合物分散液晶光栅的制备方法，其特征在于，所述步骤(4)中，所述液晶盒的厚度为5~100微米；所述全息曝光所采用的激光光源为365纳米激光光源、405纳米激光光源、442纳米激光光源、460纳米和532纳米激光光源中的任意一种；优选的，所述全息曝光所采用的曝光光强为0.5~20mW/cm<sup>2</sup>，曝光时间为20~100秒；

优选的，所述步骤(5)中，所述后固化的时间为50~500秒。

## 一种全息聚合物分散液晶光栅及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能复合材料领域,更具体地,涉及一种全息聚合物分散液晶光栅及其制备,该全息聚合物分散液晶光栅同时具备高衍射效率和低驱动电压,能够大大满足实际应用需求。

### 背景技术

[0002] 全息聚合物分散液晶光栅结合了聚合物优良的加工性能和液晶独特的光学性质,已在3D显示、远程呈现、光开关、动态滤波器、平板显示器、数据存储、安全防伪等高新技术领域得到广泛应用。但由于很难同时具备高衍射效率和低驱动电压,目前的全息聚合物分散液晶光栅在实际应用中受到较大限制。

[0003] 决定全息聚合物分散液晶光栅应用前景的关键参数主要为衍射效率和驱动电压。衍射效率和驱动电压与全息聚合物分散液晶光栅的制备条件密切相关,如曝光时间、曝光光强、液晶与可聚合单体的种类和比例等。准确调控全息聚合物分散液晶光栅的制备条件,有可能获得具有较好相分离程度的全息光栅。通常相分离越完善,所形成的全息聚合物分散液晶光栅微观形貌越规整,衍射效率越高。然而,随着全息聚合物分散液晶光栅衍射效率的增加,其驱动电压也往往增加(J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 8855-8858; Macromolecules, 2003, 36, 630-638; Opt. Lett., 2004, 29, 1261-1263)。为了保持较高衍射效率的同时、降低光栅的驱动电压,三种方法已被应用:一种是引入表面活性剂,通过降低界面张力,来降低聚合物层对液晶的界面锚定能(Opt. Mater. 2005, 27, 1451-1455; Polymer 2004, 45, 7213-7218; ChemPhysChem 2007, 8, 175-180)。这种方法在一定程度上可以有效降低液晶光栅的驱动电压,但往往也会降低光栅衍射效率和液晶的相变温度。引入低表面能的含氟或含硅聚合物以降低聚合物与液晶的相互作用是第二种方法(Polymer 2002, 43, 7335-7344; Opt. Commun. 2009, 282, 1541-1545; ChemPhysChem 2008, 9, 141-146; Liq. Cryst. 2008, 35, 987-994),但这种方法的效果有限,且含氟单体价格昂贵,不易合成。向全息聚合物分散液晶光栅中添加低频电导率高的无机纳米粒子、并使得纳米粒子分散在聚合物区是第三种方式(Mater. Chem. Front. 2017, 1, 294-303; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 5590-5596; J. Mater. Chem. 2011, 21, 19226-19232; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2012, 50, 1418-1423; Opt. Express 2010, 18, 24842-24852; Proc. SPIE 2009, 7414, 741407),这种方式中控制纳米粒子在光栅中的各向异性分散是一个关键。同时,纳米粒子的加入,往往会增加体系粘度、光散射或者光吸收,影响全息聚合物分散液晶光栅的综合光学性能。

[0004] 综上所述,如何制备同时具备高衍射效率和低驱动电压的全息聚合物分散液晶光栅仍是一个难题。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明的目的在于提供一种全息聚合物分

散液晶光栅及其制备方法,其中通过对关键全息聚合物分散液晶光栅的结构、组成(尤其是复合液晶的具体组成,复配液晶与可光聚合单体两者的配比、混合方式等)以及相应制备方法(包括复合液晶的具体组成,复配液晶与可光聚合单体两者的配比、混合方式,以及后续曝光处理的工艺参数等各个具体步骤及各个步骤之间的整体配合)进行改进,提供了一种改善全息聚合物分散液晶光栅衍射效率、以及驱动电压要求的新途径,本发明中的全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于75%、驱动电压不超过11.2V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压不超过17.0V/ $\mu\text{m}$ (例如,衍射效率可高达92%、驱动电压可低至2.3V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压可低至5.1V/ $\mu\text{m}$ ),能够大大满足实际应用需求。

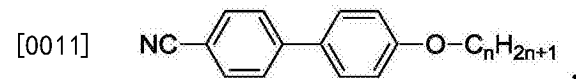
[0006] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种全息聚合物分散液晶光栅,其特征在于,该全息聚合物分散液晶光栅是由包括复配液晶、以及可光聚合单体在内的混合物经全息记录处理后得到的;所述复配液晶分散在所述可光聚合单体中,所述复配液晶包括第一类液晶化合物、以及第二类液晶化合物;其中,所述第一类液晶化合物为具有烷基链的联苯氰类液晶化合物;所述第二类液晶化合物为普通商业化液晶;所述复配液晶中,所述第一类液晶化合物与所述第二类液晶化合物两者的质量比为3/26~15/10;所述复配液晶与所述可光聚合单体两者的质量比为25/50~50/30。

[0007] 作为本发明的进一步优选,所述全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于75%、驱动电压不超过11.2V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压不超过17.0V/ $\mu\text{m}$ ;

[0008] 优选的,所述全息记录处理是采用全息曝光,该全息曝光所采用的激光光源为365纳米激光光源、405纳米激光光源、442纳米激光光源、460纳米和532纳米激光光源中的任意一种;优选的,所述全息曝光所采用的曝光光强为0.5~20mW/ $\text{cm}^2$ ,曝光时间为20~100秒。

[0009] 作为本发明的进一步优选,所述第二类液晶化合物包括液晶ZLI-4792、液晶E7、液晶7CB、液晶5CB、液晶P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、以及液晶BL038中的至少一种;

[0010] 所述具有烷基链的联苯氰类液晶化合物,具有如式(I)所示的结构式:



[0012] 其中,n为整数且满足3~12的范围。

[0013] 作为本发明的进一步优选,所述可光聚合单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基烯基吡咯烷酮、丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯中的一种或几种。

[0014] 作为本发明的进一步优选,所述全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于80%、驱动电压不超过4.2V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压不超过8.4V/ $\mu\text{m}$ 。

[0015] 按照本发明的另一方面,本发明提供了一种全息聚合物分散液晶光栅的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0016] (1) 合成具有烷基链的联苯氰类液晶化合物;

[0017] (2) 以所述步骤(1)得到的所述联苯氰类液晶化合物作为第一类液晶化合物,将该第一类液晶化合物与第二类液晶化合物在30~50 $^{\circ}\text{C}$ 下超声处理10~30分钟进行复配得到均一的复配液晶混合液;所述第二类液晶化合物为普通商业化液晶;

[0018] (3) 将所述步骤(2)得到的复配液晶混合液与可光聚合单体、交联剂和光引发剂混

合均匀,得到液态全息记录介质;

[0019] (4)将所述步骤(3)得到的液态全息记录介质灌入内表面含导电涂层的液晶盒中,然后进行全息曝光,得到干涉图案;

[0020] (5)将所述步骤(4)得到的干涉图案进行紫外光后固化,从而制得全息聚合物分散液晶光栅。

[0021] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)具体是向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液,然后进行回流反应,冷却、纯化后,即合成得到所述具有烷基链的联苯腈类液晶化合物;

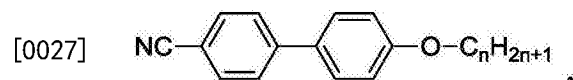
[0022] 其中,所述回流反应是在60~90℃下回流处理15~24小时;

[0023] 所述包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液与所述溴代烷烃的酮溶液中的酮溶剂为丙酮、丁酮、2-戊酮、以及苯丙酮中的任意一种;所述溴代烷烃的酮溶液中,溴代烷烃的浓度为0.5~1.5mol/L;所述溴代烷烃的化学式满足 $\text{Br}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ ,其中n为满足3~12范围的任意一个整数;

[0024] 在向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液之前,所述包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液还经过恒温处理,所述恒温处理优选是在30~70℃下恒温处理20~50分钟;

[0025] 向包含有4-羟基-4'-联苯腈的酮溶液中加入溴代烷烃的酮溶液得到的混合溶液中,4-羟基-4'-联苯腈与溴代烷烃两者的摩尔比为1:1。

[0026] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)合成的所述具有烷基链的联苯腈类液晶化合物,具有如式(I)所示的结构式:



[0028] 其中,n为整数且满足3~12的范围;

[0029] 所述步骤(2)中,所述第二类液晶化合物包括液晶ZLI-4792、液晶E7、液晶7CB、液晶5CB、液晶P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、以及液晶BL038中的至少一种;所述复配液晶混合液中,所述第一类液晶化合物与所述第二类液晶化合物两者的质量比为3/26~15/10。

[0030] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(3)中,所述可光聚合单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯中的一种或几种;所述交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和超支化丙烯酸酯中的一种或几种;所述光引发剂为玫瑰红/N-苯基甘氨酸、2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦、Irgacure 184、Irgacure 784和3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸中的一种或几种;

[0031] 所述液态全息记录介质内,所述可光聚合单体的含量为30~50wt%,所述交联剂的含量为10~33wt%,所述光引发剂的含量为0.5~2.0wt%,所述复配液晶混合液的含量为25~50wt%。

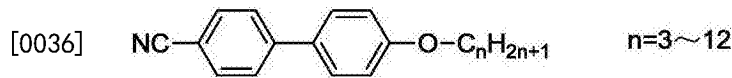
[0032] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(4)中,所述液晶盒的厚度为5~100微米;所述全息曝光所采用的激光光源为365纳米激光光源、405纳米激光光源、442纳米激光光源、

460纳米和532纳米激光光源中的任意一种;优选的,所述全息曝光所采用的曝光光强为0.5~20mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为20~100秒;

[0033] 优选的,所述步骤(5)中,所述后固化的时间为50~500秒。

[0034] 本发明通过向普通商业化液晶中添加一定烷基链长的联苯氰类液晶化合物nOCB形成复配液晶,并将该复配液晶分散于可光聚合单体中,通过控制复配液晶中两类液晶化合物的种类与配比、复配液晶与可光聚合单体两者的配比(也包括可光聚合单体的种类、其中添加剂的种类及配比等条件)、以及后续曝光处理的工艺条件(如曝光强度与曝光时间等),通过制备方法各个步骤的整体配合,能够有效改善普通商业化液晶的衍射效率及驱动电压。

[0035] 本发明所采用的一定烷基链长的联苯氰类液晶化合物nOCB具有以下基本化学结构:



[0037] 相较于液晶与聚合物较差的相容性,不同烷基链长的联苯氰类液晶化合物与商业化的液晶之间具有更好的相容性。因此在全息聚合物分散液晶的制作过程中,两种液晶会共同形成一个富液晶区,并可以诱导液晶在光栅的形成过程中形成较大的液晶微区,同时降低了聚合物对液晶的表面锚定能。根据全息聚合物分散液晶的阈值电压的理论计算公式(RSC Adv.,2014,4,4420-4426;Acta Polym.Sin.,2014,8,1078-1083):

[0038] 
$$E_c = \frac{1}{2\epsilon_0} \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_p} + 2 \right) \left[ \frac{k_{33}(\epsilon^2 - 1)}{\Delta \epsilon} \right]^{2/3} \quad (1)$$

[0039] 式中b和l分别为液晶微滴半长轴的长度和液晶微滴半长轴与半短轴的比值,k<sub>33</sub>与Δε分别为液晶的弯曲弹性系数与介电各向异性常数,σ<sub>p</sub>和σ<sub>LC</sub>则为聚合物区的低频电导率和液晶区的低频电导率。由上式可知,随着富液晶区中液晶微滴尺寸b在一定程度上增大,光栅的驱动电压将下降。根据全息聚合物分散液晶的表面能的理论计算公式(Appl.Phys.B,2008,91,17-20):

[0040] 
$$W_s = 0.25KA^2 \left( \frac{\epsilon^2}{\lambda} \right)^3 \quad (2)$$

[0041] 式中A和Λ分别为全息聚合物分散液晶光栅的深度和周期,K是弗兰克弹性常数(~10<sup>-12</sup>N)。通过公式(2)计算可知,不同烷基链长的联苯氰类液晶化合物的引入可以大幅度地降低聚合物对液晶的锚定能,进而降低光栅的驱动电压。

[0042] 本发明中的复配液晶与可聚合单体混合均匀,在全息激光辐照下,利用光聚合诱导相分离制备了一种同时具备高衍射效率和低驱动电压的全息聚合物分散液晶光栅。

[0043] 本发明得到的全息聚合物分散液晶光栅中,带烷基链的联苯氰类液晶化合物诱导液晶在光栅制备过程中形成较大的液晶微区;并显著降低聚合物对液晶的表面锚定能,这种协同作用在保持光栅高衍射效率的同时,降低光栅的驱动电压。全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率不小于80%、驱动电压不超过4.2V/μm、且饱和电压不超过8.4V/μm(例如,衍射效率可高达92%、驱动电压可低至2.3V/μm、饱和电压可低至5.1V/μm)。与传统的通过添加无机纳米粒子、表面活性剂或低表面能聚合物来降低阈值电压的方法不同,本发明仅仅通过液晶掺杂就制备了高性能全息聚合物分散液晶光栅,具有显著的优越性:本发明中的

第一类液晶可通过简单的一步法获得,由于该第一类液晶为具有一定烷基链长的联苯氰类液晶化合物nOCB,与商业化液晶之间具有相似的结构,因此具有非常好的相容性,不会增加全息聚合物分散液晶体系的粘度和光散射,进而改善其制备工艺;液晶的相变行为不会受到显著影响;同时,也不会导致光散射和光吸收等负面影响。因此该方法在功能复合材料领域具有广阔的应用前景。

[0044] 可见,本发明制备得到的全息聚合物分散液晶光栅同时具备高衍射效率和低驱动电压,并且不存在显著的光散射和光吸收,能够大大满足实际应用需求。

#### 附图说明

[0045] 图1为所制备的全息聚合物分散液晶光栅的衍射效率与合成液晶含量之间的关系;

[0046] 图2为无合成液晶掺杂的全息聚合物分散液晶光栅的扫描电子显微镜图片;

[0047] 图3为掺杂合成液晶含量为5wt%的全息聚合物分散液晶光栅的扫描电子显微镜图片。

#### 具体实施方式

[0048] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0049] 本发明中的全息聚合物分散液晶光栅,由包括不同烷基链长的联苯氰类液晶化合物和普通商业化液晶(如液晶ZLI-4792、E7、7CB、5CB、P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、液晶BL038中的一种或几种)的混合物分散在可光聚合单体中后通过全息曝光于两束相干激光得到;该全息聚合物分散液晶光栅同时具备高衍射效率和低驱动电压;具有一定烷基链长的联苯氰类液晶化合物(即,第一类液晶化合物)与普通商业化液晶(即,第二类液晶化合物)的质量比为3/26~15/10,复配的液晶总量与可光聚合单体的质量比为25/50~50/30。

[0050] 相应的制备方法可以采用如下方式:合成不同烷基链长的联苯氰类液晶化合物、并将其与普通商业化液晶进行复配,再与单体复合,进一步进行光栅记录,从而获得同时具备高衍射效率和低驱动电压的全息聚合物分散液晶复合光栅。具体步骤可以如下:

[0051] 1. 合成液晶nOCB;

[0052] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的酮溶液加入到圆底烧瓶中,恒温;

[0053] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加Br(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)的酮溶液,回流;

[0054] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用NaOH水溶液洗多次,萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物nOCB。

[0055] 上述合成液晶nOCB的制备方案可以通过以下一种或者几种方式进行改性:

[0056] 所述的n为3~12中的一种;所述的酮溶液为丙酮、丁酮、2-戊酮、苯丙酮中的一种;所述的Br(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)的酮溶液浓度为0.5~1.5mol/L;所述的恒温温度为30~70℃,恒温时间为20~50分钟;

[0057] 步骤(2)所述的优选回流温度为60~90℃,回流时间为15~24小时;

[0058] 步骤(3)所述的NaOH水溶液的浓度为0.1~1.5mol/L;所述的萃取剂为氯仿、二氯甲烷、甲苯、正己烷中的一种。

[0059] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0060] 将合成的液晶与商业化的液晶按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30~50℃下超声10~30分钟得到均一的混合液。所述商业化液晶为液晶ZLI-4792、E7、7CB、5CB、P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、液晶BL038中的一种或几种,合成的液晶与商业化液晶的质量比为3/26~15/10。

[0061] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0062] (1)将可光聚合单体、交联剂、光引发剂、复配的液晶分别加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声混合,得到均匀的混合液;

[0063] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒;

[0064] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0065] (4)搭建实验光路,将一束激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面。经过全息曝光形成干涉图案;

[0066] (5)步骤(4)中得到的干涉图案进行紫外后固化;

[0067] (6)全息聚合物分散液晶光栅制备过程中,在干涉图案亮区,光引发剂吸收光子产生自由基,引发单体光聚合反应,导致亮区单体被消耗;干涉图案暗区的单体扩散至亮区参与光聚合反应,在光栅亮区和暗区会发生梯度光聚合反应,进而干涉图案亮区的液晶被挤压至暗区,形成富聚合物区与富液晶区呈周期性分布的光栅结构,即全息聚合物分散液晶光栅。

[0068] 上述步骤3中全息光栅制作方案可以通过下述一种或几种方式进一步改进:

[0069] 步骤(1)所述单官能度单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯中的一种或几种;所述交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和超支化丙烯酸酯中的一种或几种;所述光引发剂为玫瑰红/N-苯基甘氨酸、2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦、Irgacure 184、Irgacure784和3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸中的一种或几种;

[0070] 步骤(1)所述可光聚合单体含量为30~50wt%,交联剂含量为10~33wt%,光引发剂含量为0.5~2.0wt%,复配的液晶总含量为25~50wt%。

[0071] 步骤(1)超声时间为10~30分钟;

[0072] 步骤(2)所述液晶盒厚度为5~100微米;

[0073] 步骤(4)所使用的激光光源为365纳米激光光源、405纳米激光光源、442纳米激光光源、460纳米和532纳米激光光源中的一种;

[0074] 步骤(4)中的优选曝光光强为0.5~10mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为20~100秒;

[0075] 步骤(5)中后固化时间为50~500秒。

[0076] 以下为具体实施例。

[0077] 实施例1

[0078] 本实施例包括以下步骤:

[0079] 1.合成液晶70CB;

[0080] (1)将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丁酮溶液加入到圆底烧瓶中,在30℃下恒温30分钟;恒温处理能够使4-羟基-4'-联苯腈与氢氧化钠反应生成钠盐,恒温的温度和时间均有利于提高反应速率和产率。

[0081] (2)向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>的丁酮溶液(0.8mol/L),在80℃下回流17小时;

[0082] (3)冷却至室温,过滤,滤液用0.2mol/L的NaOH水溶液洗多次,用甲苯萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物70CB。

[0083] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0084] 将合成的液晶70CB与商业化的液晶P0616A按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在40℃下超声10分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为10/26。

[0085] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0086] (1)将N,N-二乙基丙烯酰胺(质量分数43wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数20.5wt%)、Irgacure784(质量分数0.5wt%)、液晶70CB(质量分数10wt%)和液晶P0616A(质量分数26wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为36wt%;

[0087] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒20微米;

[0088] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0089] (4)搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为1.8mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为30秒,形成干涉图案;

[0090] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为200秒,从而制得衍射效率为85%、驱动电压为5.9V/μm、且饱和电压为9.2V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0091] 实施例2

[0092] 1.合成液晶90CB;

[0093] (1)将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的2-戊酮溶液加入到圆底烧瓶中,在30℃下恒温40分钟;

[0094] (2)向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>的2-戊酮溶液(0.5mol/L),在90℃下回流18小时;

[0095] (3)冷却至室温,过滤,滤液用0.5mol/L的NaOH水溶液洗多次,用氯仿萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物90CB。

[0096] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0097] 将合成的液晶90CB与商业化的液晶ZLI-4792按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声20分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为17/33。

[0098] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0099] (1)将甲基丙烯酰胺(质量分数30wt%)、聚乙二醇二丙烯酸酯(质量分数19wt%)、Irgacure 184(质量分数1wt%)、液晶90CB(质量分数17wt%)和液晶ZLI-4792(质量分数33wt%),分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分

数为50wt%

[0100] (2) 制备内表面含导电涂层的的液晶盒,液晶盒55微米;

[0101] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0102] (4) 搭建实验光路,将一束365纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为50秒,形成干涉图案;

[0103] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为300秒,从而制得衍射效率为80%、驱动电压为 $4.2\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $8.4\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0104] 实施例3

[0105] 1. 合成液晶50CB;

[0106] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丁酮溶液加入到圆底烧瓶中,在 $70^\circ\text{C}$ 下恒温24分钟;

[0107] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加 $\text{BrC}_5\text{H}_{11}$ 的丁酮溶液( $1.0\text{mol}/\text{L}$ ),在 $80^\circ\text{C}$ 下回流15小时;

[0108] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用 $1.3\text{mol}/\text{L}$ 的NaOH水溶液洗多次,用二氯甲烷萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物50CB。

[0109] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0110] 将合成的液晶50CB与商业化的液晶E7按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在 $35^\circ\text{C}$ 下超声15分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为14/20。

[0111] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0112] (1) 将N,N-二甲基丙烯酰胺(质量分数15wt%)、N-羟甲基丙烯酰胺(质量分数25wt%)、季戊四醇三丙烯酸酯(质量分数24.5wt%)、光引发剂3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸(质量分数1.5wt%)、液晶50CB(质量分数14wt%)和液晶E7(质量分数20wt%)分别加入棕色样品瓶中,在 $30^\circ\text{C}$ 下超声10分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为34wt%。

[0113] (2) 制备内表面含导电涂层的的液晶盒,液晶盒15微米;

[0114] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0115] (4) 搭建实验光路,将一束460纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为50秒,形成干涉图案;

[0116] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为500秒,从而制得衍射效率93%、驱动电压为 $3.5\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $7.3\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0117] 实施例4

[0118] 1. 合成液晶120CB;

[0119] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的苯丙酮溶液加入到圆底烧瓶中,在 $30^\circ\text{C}$ 下恒温50分钟;

[0120] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加 $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$ 的苯丙酮溶液( $1.5\text{mol}/\text{L}$ ),在 $80^\circ\text{C}$ 下回流20小时;

[0121] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用 $1.2\text{mol}/\text{L}$ 的NaOH水溶液洗多次,用正己烷萃取,乙醇

重结晶,得白色固体产物120CB。

[0122] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0123] 将合成的液晶120CB与商业化的液晶5CB按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在50℃下超声15分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为5/25。

[0124] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0125] (1)将丙烯酸甲酯(质量分数44wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数25.2wt%)、光引发剂2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦(质量分数0.6wt%)、Irgacure 784(质量分数0.2wt%)、液晶120CB(质量分数5wt%)和液晶5CB(质量分数25wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声15分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为30wt%。

[0126] (2)制备内表面含导电涂层的的液晶盒,液晶盒10微米;

[0127] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0128] (4)搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为2.8mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为20秒,形成干涉图案;

[0129] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为500秒,从而制得衍射效率为94%、驱动电压为3.3V/μm、且饱和电压为6.7V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0130] 实施例5

[0131] 1.合成液晶60CB;

[0132] (1)将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的2-戊酮溶液加入到圆底烧瓶中,在40℃下恒温35分钟;

[0133] (2)向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>的2-戊酮溶液(0.5mol/L),在88℃下回流22小时;

[0134] (3)冷却至室温,过滤,滤液用0.1mol/L的NaOH水溶液洗多次,用二氯甲烷萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物60CB。

[0135] 2.合成液晶30CB;

[0136] (1)将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丙酮溶液加入到圆底烧瓶中,在50℃下恒温40分钟;

[0137] (2)向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>的丙酮溶液(1.5mol/L),在60℃下回流15小时;

[0138] (3)冷却至室温,过滤,滤液用1.5mol/L的NaOH水溶液洗多次,用二氯甲烷萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物30CB。

[0139] 3.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0140] 将合成的液晶60CB和30CB与商业化的液晶E7按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在45℃下超声18分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为20/23。

[0141] 4.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0142] (1)将N-羟基丙烯酰胺(质量分数30wt%)、聚乙二醇二丙烯酸酯(质量分数25.5wt%)、光引发剂玫瑰红/N-苯基甘氨酸(质量分数1.5wt%,即光引发剂玫瑰红与N-苯基甘氨酸两者的混合物)、液晶60CB(质量分数15wt%)、液晶30CB(质量分数5wt%)和液晶

E7(质量分数23wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声25分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为43wt%;

[0143] (2) 制备内表面含导电涂层的的液晶盒,液晶盒5微米;

[0144] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0145] (4) 搭建实验光路,将一束532纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为10mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为100秒,形成干涉图案;

[0146] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为400秒,从而制得衍射效率为75%、驱动电压为11.2V/μm、且饱和电压为17.0V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0147] 实施例6

[0148] 1. 合成液晶40CB;

[0149] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丁酮溶液加入到圆底烧瓶中,在30℃下恒温20分钟;

[0150] (2) 向步骤①制得的混合液中滴加BrC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>的丁酮溶液(1.0mol/L),在85℃下回流24小时;

[0151] ③冷却至室温,过滤,滤液用0.4mol/L的NaOH水溶液洗多次,用二氯甲烷萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物40CB。

[0152] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0153] 将合成的液晶40CB与商业化的液晶P0616A按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声25分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为5/28。

[0154] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备方法:

[0155] ①将N,N-二甲基丙烯酰胺(质量分数43wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数22wt%),光引发剂3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸(质量分数2wt%)、液晶40CB(质量分数5wt%)和液晶P0616A(质量分数28wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为33wt%;

[0156] ②制备内表面含导电涂层的的液晶盒,液晶盒20微米;

[0157] ③将步骤①所制得的混合液灌入步骤②制成的液晶盒中;

[0158] ④搭建实验光路,将一束442纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤③中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为3.0mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为60秒,形成干涉图案;

[0159] ⑤步骤④中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为100秒,从而制得高衍射效率92%、驱动电压为2.3V/μm、且饱和电压为5.1V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0160] 实施例7

[0161] 1. 合成液晶30CB;

[0162] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丙酮溶液加入到圆底烧瓶中,在50℃下恒温40分钟;

[0163] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>的丙酮溶液(1.5mol/L),在60℃下回流15小时;

[0164] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用1.5mol/L的NaOH水溶液洗多次,用二氯甲烷萃取,乙

醇重结晶,得白色固体产物30CB。

[0165] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0166] 将合成的液晶30CB与商业化的液晶ZLI-4792按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为9/16。

[0167] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0168] (1)将丙烯酰胺(质量分数50wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数24wt%)、光引发剂2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦(质量分数1wt%)、液晶30CB(质量分数9wt%)和液晶ZLI-4792(质量分数16wt%)分别加入棕色样品瓶中,在35℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为25wt%。

[0169] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒5微米;

[0170] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0171] (4)搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为5.0mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为40秒,形成干涉图案;

[0172] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为200秒,从而制得衍射效率为80%、驱动电压10.4V/μm、且饱和电压为9.3V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0173] 实施例8

[0174] 1.合成液晶70CB;

[0175] (1)将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丁酮溶液加入到圆底烧瓶中,在60℃下恒温25分钟;

[0176] (2)向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>的丁酮溶液(0.8mol/L),在80℃下回流17小时;

[0177] (3)冷却至室温,过滤,滤液用0.1mol/L的NaOH水溶液洗多次,用正己烷萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物70CB。

[0178] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0179] 将合成的液晶70CB与商业化的液晶5CB和P0616A按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声10分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为15/25。

[0180] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0181] (1)将N-乙烯基吡咯烷酮(质量分数25wt%)、丙烯酸异辛酯(23wt%)、季戊四醇四丙烯酸酯(质量分数10wt%)、光引发剂2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦(质量分数2.0wt%)、液晶70CB(质量分数15wt%)、液晶5CB(质量分数10wt%)和P0616A(质量分数15wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声35分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为40wt%。

[0182] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒100微米;

[0183] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0184] (4)搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为2.5mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为70秒,形成干涉图案;

[0185] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为500秒,从而制得衍射效率为89%、驱动电压为6.9V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压为10.8V/ $\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0186] 实施例9

[0187] 1. 合成液晶100CB;

[0188] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丙酮溶液加入到圆底烧瓶中,在30℃下恒温45分钟;

[0189] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>的丁酮溶液(0.9mol/L),在60℃下回流24小时;

[0190] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用1.0mol/L的NaOH水溶液洗多次,用甲苯萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物100CB。

[0191] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0192] 将合成的液晶100CB与商业化的液晶P01616A按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声18分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为15/10。

[0193] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0194] (1) 将丙烯酸丁酯(质量分数18wt%)、丙烯酰胺(22wt%)、季戊四醇三丙烯酸酯(质量分数10wt%)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(23wt%)、光引发剂2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦(质量分数1wt%)、Irgacure 784(1wt%)、液晶100CB(质量分数15wt%)和液晶P01616A(质量分数10wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为25wt%。

[0195] (2) 制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒35微米;

[0196] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0197] (4) 搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为10mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为70秒,形成干涉图案;

[0198] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为50秒,从而制得衍射效率为83%、驱动电压为9.5V/ $\mu\text{m}$ 、且饱和电压为15.4V/ $\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0199] 实施例10

[0200] 1. 合成液晶80CB;

[0201] (1) 将4-羟基-4'-联苯腈和NaOH的丙酮溶液加入到圆底烧瓶中,在35℃下恒温40分钟;

[0202] (2) 向步骤(1)制得的混合液中滴加BrC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>的丙酮溶液(0.9mol/L),在62℃下回流22小时;

[0203] (3) 冷却至室温,过滤,滤液用0.9mol/L的NaOH水溶液洗多次,用甲苯萃取,乙醇重结晶,得白色固体产物80CB。

[0204] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0205] 将合成的液晶80CB与商业化的液晶TL-205和ZLI-3417-100按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为10/30。

[0206] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0207] (1)将丙烯酸丁酯(质量分数40wt%)、季戊四醇三丙烯酸酯(质量分数19wt%)、光引发剂玫瑰红/N-苯基甘氨酸(质量分数1wt%)、液晶80CB(质量分数10wt%)、液晶TL-205(质量分数10wt%)和ZLI-3417-100(质量分数20wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为40wt%。

[0208] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒35微米;

[0209] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0210] (4)搭建实验光路,将一束532纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为6mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为40秒,形成干涉图案;

[0211] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为400秒,从而制得衍射效率为76%、驱动电压为4.3V/μm、且饱和电压为8.4V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0212] 实施例11

[0213] 1.合成液晶40CB;

[0214] 液晶40CB的合成方法与实施例6的合成方法一样。

[0215] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0216] 将合成的液晶40CB与商业化的ZLI-1565按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声20分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为5/30。

[0217] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0218] (1)将丙烯酸丁酯(质量分数40wt%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(质量分数24wt%)、光引发剂2,4,6-三甲氧基苯基-二苯氧化膦(质量分数1wt%)、液晶40CB(质量分数5wt%)、液晶ZLI-1565(质量分数30wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声40分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为35wt%。

[0219] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒20微米;

[0220] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0221] (4)搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为10mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为30秒,形成干涉图案;

[0222] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为300秒,从而制得衍射效率为86%、驱动电压为3.3V/μm、且饱和电压为5.4V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0223] 实施例12

[0224] 1.合成液晶50CB;

[0225] 液晶50CB的合成方法与实施例3的合成方法一样。

[0226] 2.合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0227] 将合成的液晶50CB与商业化的BL038按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在40℃下超声25分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为10/22。

[0228] 3.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0229] (1)将丙烯酸丁酯(质量分数45wt%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(质量分数21wt%)、光引发剂玫瑰红/N-苯基甘氨酸(质量分数为2wt%)、液晶50CB(质量分数

10wt%)、液晶BL038(质量分数22wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声45分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为32wt%。

[0230] (2) 制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒15微米;

[0231] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0232] (4) 搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为20mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为30秒,形成干涉图案;

[0233] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为500秒,从而制得衍射效率为83%、驱动电压为7.3V/μm、且饱和电压为13.0V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0234] 实施例13

[0235] 1. 合成液晶90CB;

[0236] 液晶50CB的合成方法与实施例2的合成方法一样。

[0237] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0238] 将合成的液晶90CB与商业化的BL036按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在40℃下超声15分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为5/35。

[0239] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0240] (1) 将N,N-二乙基丙烯酰胺(质量分数37.8wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数21wt%)、光引发剂Irgacure 784(质量分数为1.2wt%)、液晶90CB(质量分数5wt%)、液晶BL036(质量分数35wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声45分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为40wt%。

[0241] (2) 制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒15微米;

[0242] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0243] (4) 搭建实验光路,将一束405纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为1.5mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为35秒,形成干涉图案;

[0244] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为400秒,从而制得衍射效率为90%、驱动电压为3.0V/μm、且饱和电压为5.5V/μm的全息聚合物分散液晶光栅。

[0245] 实施例14

[0246] 1. 合成液晶30CB;

[0247] 液晶30CB的合成方法与实施例7的合成方法一样。

[0248] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0249] 将合成的液晶30CB与商业化的TL213按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在30℃下超声30分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为3/26。

[0250] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0251] (1) 将N,N-二甲基丙烯酰胺(质量分数47wt%)、聚乙二醇二丙烯酸酯(质量分数23wt%)、光引发剂3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸(质量分数为1.0wt%)、液晶30CB(质量分数3wt%)、液晶TL213(质量分数26wt%)分别加入棕色样品瓶中,在30℃下超声40分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为29wt%。

[0252] (2) 制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒10微米;

[0253] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0254] (4) 搭建实验光路,将一束442纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $16\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为30秒,形成干涉图案;

[0255] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为300秒,从而制得衍射效率为88%、驱动电压为 $5.3\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $11.2\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0256] 实施例15

[0257] 1. 合成液晶60CB;

[0258] 液晶60CB的合成方法与实施例5的合成方法一样。

[0259] 2. 合成的液晶与商业化的液晶复配;

[0260] 将合成的液晶60CB与商业化的TEB30A按一定的质量比加入5毫升棕色样品瓶中,在 $40^\circ\text{C}$ 下超声30分钟得到均一的混合液。合成的液晶与商业化液晶的质量比为8/27。

[0261] 3. 全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0262] (1) 将丙烯酸丁酯(质量分数33wt%)、季戊四醇三丙烯酸酯(质量分数30wt%)、光引发剂玫瑰红/N-苯基甘氨酸(质量分数为2.0wt%)、液晶60CB(质量分数8wt%)、液晶TEB30A(质量分数27wt%)分别加入棕色样品瓶中,在 $30^\circ\text{C}$ 下超声40分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为35wt%。

[0263] (2) 制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒20微米;

[0264] (3) 将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0265] (4) 搭建实验光路,将一束532纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $3.8\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为30秒,形成干涉图案;

[0266] (5) 步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为300秒,从而制得衍射效率为85%、驱动电压为 $3.4\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $6.7\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0267] 上述实施例1-15得到的全息聚合物分散液晶光栅均不存在显著的光散射和光吸收。

[0268] 另外,如图1所示,对于不添加合成液晶nOCB的情况,光栅的衍射效率高;但与此同时,驱动电压和饱和电压也往往较高,光栅的高衍射效率与低驱动电压(或饱和电压)两者往往不可兼顾。而本发明通过加入合成液晶,在不显著降低衍射效率的情况下,可显著降低光栅的驱动电压及饱和电压。以下为对比例。

[0269] 对比例1

[0270] 1. 全息聚合物分散液晶光栅的制备方法:

[0271] ①将N,N-二甲基丙烯酰胺(质量分数44.6wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数22.4wt%),光引发剂3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)/N-苯基甘氨酸(质量分数2.0wt%)、液晶P0616A(质量分数31wt%)分别加入棕色样品瓶中,在 $35^\circ\text{C}$ 下超声40分钟,得到均匀的混合液;

[0272] ②制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒15微米;

[0273] ③将步骤①所制得的混合液灌入步骤②制成的液晶盒中;

[0274] ④搭建实验光路,将一束442纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、

反射后,两束相干光汇聚在步骤③中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为40秒,形成干涉图案;

[0275] ⑤步骤④中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为310秒,从而制得高衍射效率90%、驱动电压为 $12.5\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $20.4\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0276] 对比例2

[0277] 1.全息聚合物分散液晶光栅的制备:

[0278] (1)将丙烯酰胺(质量分数45.8wt%)、超支化丙烯酸酯(质量分数23.3wt%)、光引发剂玫瑰红/N-苯基甘氨酸(质量分数1.9wt%)、液晶P0616A(质量分数20wt%)和液晶5CB(质量分数9wt%)分别加入棕色样品瓶中,在 $40^\circ\text{C}$ 下超声30分钟,得到均匀的混合液;总液晶质量分数为29wt%。

[0279] (2)制备内表面含导电涂层的液晶盒,液晶盒13微米;

[0280] (3)将步骤(1)所制得的混合液灌入步骤(2)制成的液晶盒中;

[0281] (4)搭建实验光路,将一束532纳米的激光均分成等光强的两束相干光,经过扩束、反射后,两束相干光汇聚在步骤(3)中的液晶盒表面,经过曝光,曝光光强为 $4.0\text{mW}/\text{cm}^2$ ,曝光时间为60秒,形成干涉图案;

[0282] (5)步骤(4)中得到的液晶盒进行后固化,后固化时间为250秒,从而制得衍射效率为85%、驱动电压 $13.4\text{V}/\mu\text{m}$ 、且饱和电压为 $22.5\text{V}/\mu\text{m}$ 的全息聚合物分散液晶光栅。

[0283] 本发明中的第二类液晶化合物为普通商业化液晶,为排除第一类液晶化合物之外的其他液晶(即,排除具有烷基链的联苯氰类液晶化合物之外的其他液晶化合物),尤其是普通商业化液晶,如晶ZLI-4792、液晶E7、液晶7CB、液晶5CB、液晶P01616A、液晶BL036、液晶TL213、液晶TEB30A、液晶ZLI-1565、液晶TL-205、液晶ZLI-3417-100、以及液晶BL038等。本发明中,第一类液晶化合物与第二类液晶化合物进行复配混合时,不需要其他助溶剂,直接混合即可;这两类液晶之间的溶解性非常好,上述实施例在复配时,第一类液晶均是固体,第二类商业化液晶均是液态。

[0284] 除上述实施例中所采用的方式外,本发明中具有一定烷基链长的联苯氰类液晶化合物nOCB(即,第一类液晶化合物),也可采用其他现有技术中的合成方法制备得到。

[0285] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

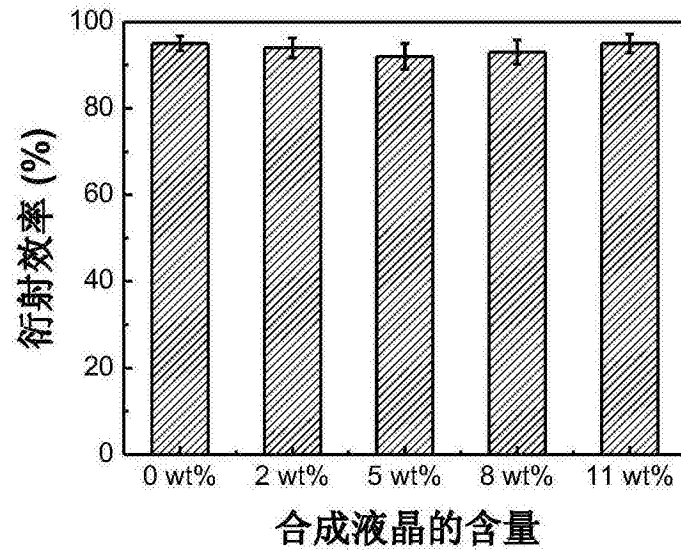


图1

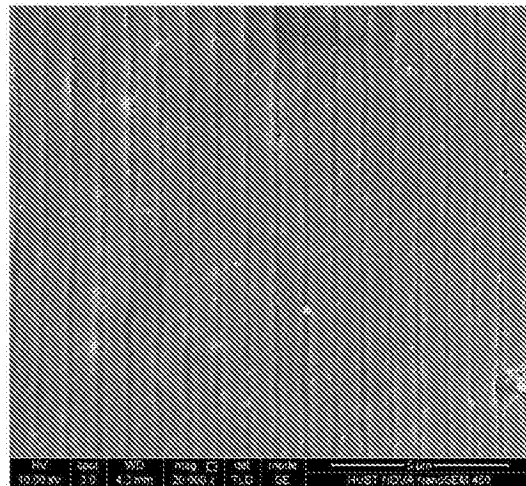


图2

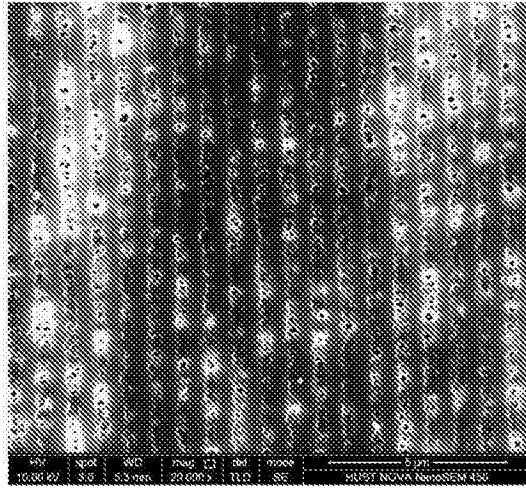


图3