

单体结构对全息聚合物分散液晶光栅稳定性的影响^{*}

刘永刚^{1**} 郑致刚^{1,2} 彭增辉¹ 李文萃^{1,2}
邓舒鹏^{1,2} 胡立发¹ 曹召良¹ 宣 丽¹

(¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室 长春 130033)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 使用 3 种不同化学结构的单体材料制备了全息聚合物分散液晶光栅,并从光栅形貌、衍射能力、驱动特性、聚合物热稳定性 4 个方面评价了光栅的热稳定性. 研究发现,含有刚性结构单体材料体系的光栅形貌、衍射能力等方面在 200℃ 的温度下没有明显变化. 表明光栅的热稳定性与单体材料的化学结构密切相关,单体材料中含有刚性结构有助于光栅热稳定性的提高. 利用热重分析 (TGA) 对光栅中聚合物材料热分解温度进行了测定,并结合 Freeman-Carroll 微商法计算出了上述聚合物的分解活化能和分解反应级数. 结果发现,含有刚性结构的聚合物材料的热分解温度、分解活化能和分解反应级数都高于柔性链结构材料,进一步验证了材料体系中刚性结构的添加有助于提高光栅的热稳定性.

关键词 全息聚合物分散液晶,热稳定性,衍射特性

全息聚合物分散液晶 (holographic polymer dispersed liquid crystal, H-PDLC) 光栅是一种新型光电子器件^[1-5],它是由向列相液晶、光敏单体的混合物在激光干涉场中定域光聚合形成的. 在干涉场的亮条纹区域,单体发生自由基光聚合使该区域单体的浓度减少,浓度梯度的变化导致暗条纹处的单体向亮条纹扩散,同时液晶反方向扩散到暗条纹区域,形成富聚合物层与富液晶层周期排列的 H-PDLC 光栅^[6-24]. 在电场的调控下,液晶分子的指向矢将趋向电场方向排列,液晶层的折射率发生变化,导致液晶与聚合物之间的 Δn 发生变化,致使光栅的衍射光强改变. 如果选用液晶的寻常折射率 n_o 与聚合物的折射率 n_p 相同,则饱和电压下入射光全部通过,衍射状态消失. 因此全息聚合物分散液晶光栅是电场调谐性光栅,在光通讯、平板显示、集成光学等领域具有广阔的应用前景^[8-10]. 为进一步改善 H-PDLC 光栅的电光特性,目前的研究工作主要集中在全息聚合物分散液晶材料体系以及动力学方面^[11-29]. 但是对于 H-PDLC 光栅稳定性的研究较少,稳定性是 H-PDLC 光栅的另一个重要的参数,尤其是在热电传感器、透射模式光谱计及光衰减器等. 日本功能器件研究所的 Murai 等,美国西储大学的 Snively 等,以及三星研究院的 Im 等曾对 PDLC 器件的稳

定性做过研究,关于 PDLC 稳定性的研究显示,单体材料对稳定性具有很大的影响,改善材料的性质有助于提高器件的稳定性,但是没有详细解释其中的原因^[30,31]. 最近 Crawford 和 Kim 小组报道了 H-PDLC 光栅在辐射热的条件下会收缩^[32-34]. 然而所有的研究都没有讨论影响光栅稳定性的重要因素. 因此在前人工作的基础上,本文对 3 种单体材料制备了全息聚合物分散液晶光栅,从其光栅形貌、衍射能力、驱动特性等方面对光栅进行了热稳定性的研究. 利用热重分析 (TGA) 对光栅中聚合物材料热分解温度进行了测定,并结合 Freeman-Carroll 微商法计算出了上述聚合物的分解活化能和分解反应级数,进一步说明单体材料结构对光栅热稳定性的影响.

1 实验部分

H-PDLC 的制备材料主要由光敏单体、向列相液晶、光引发剂和协引发剂组成. 其中单体材料主要有五官能度的二季戊四醇五/六丙烯酸酯 (DPHPA 由 Aldrich 公司提供) 和其它 3 种具有二官能度的丙烯酸类单体,新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA 由北京东方亚科利化工科技有限公司提供),邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯 (PDDA 由北京东方亚科利化工科技有限公司提供),乙氧基

^{*} 2009-03-26 收稿, 2009-06-04 修稿;国家自然科学基金 (基金号 60736042, 60578035 和 50703039) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ygliujilin@yahoo.com.cn

双酚 F 二丙烯酸酯 (BPFEDA 由 Aldrich 提供). 样品纯度均为 97% 以上. 将 DPHPA 与 NPGDA , DPHPA 与 PDDA ,DPHPA 与 BPFEDA 按物质的量比配成 3 种平均官能度相等 (约 3.5) 的混合体系^[12] ,在混合体系中添加光引发剂四氯四碘荧光素 (RB)和协引发剂 *N*-苯基甘氨酸 (NPG)^[35] . 混

合材料在 50℃ 下搅拌 24 h ,搅拌之后分别加入向列相液晶 TEB30A 液晶 ($n_o = 1.5222$, $\Delta n = 0.1703$,由石家庄实力克公司提供) ,并保持液晶浓度为 30% ,继续在暗室中 60℃ 下搅拌 24 h. 图 1 给出了所使用单体及引发剂的化学结构.

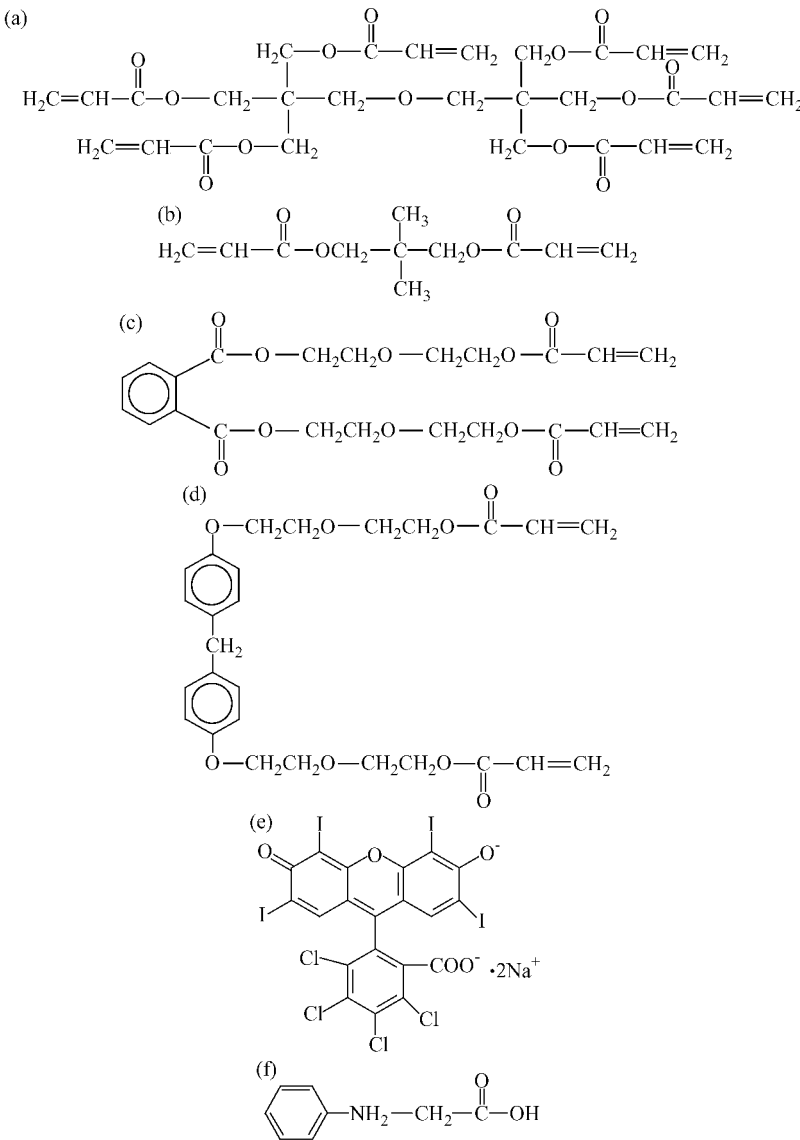
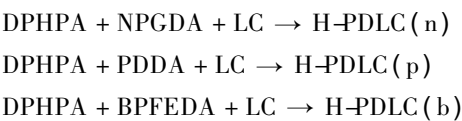


Fig. 1 Chemical strutures of monomers
a) DPHPA; b) NPGDA; c) PDDA; d) BPFEDA; e) RB; f) NPG

将上述材料注入液晶盒内 ,液晶盒厚度 12 μm . 为了避免材料在液晶盒内的缓慢流动对定域相分离造成的影响 ,将灌注好的液晶盒静止放置在暗室中几分钟 ,然后取出. 将样品放置在图 2 所示的实验光路中 ,光源使用 YAG 倍频激光 ($\lambda = 532$ nm) ,扩束之后由分束棱镜 BS 分成光强相等的两束光在样品表面干涉 ,记录下干涉条纹. 实验过程

中的光束夹角为 25° ,单束光功率为 3.6 mW/cm^2 ,曝光时间 15 min.

为了区分不同材料所制备的光栅 ,同时也便于以下的叙述 ,将制备成的光栅做如下编号:



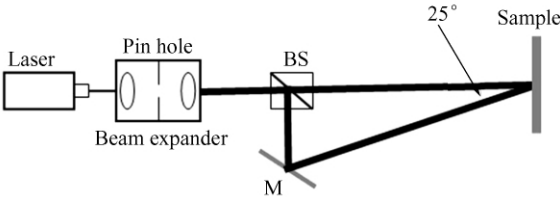


Fig. 2 Experimental setup

使用 He-Ne 激光器 ($\lambda = 633 \text{ nm}$) 进行光栅的衍射特性测定。目前,文献所报道的衍射特性没有统一的衡量标准,本文对此定义为光栅的衍射能力(ξ)可由公式(1)计算出,

$$\xi = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\% \tag{1}$$

其中 I_0 和 I_1 分别表示液晶/聚合物 Bragg 光栅的 0 级透过光强和 1 级衍射光强。

光栅衍射效率(η)和散射损失(σ),

$$\eta = \frac{I_1}{I_{\text{out}} - I_{\text{abs}}} \times 100\% \tag{2}$$

$$\sigma = \frac{I_{\text{out}} - I_{\text{abs}} - I_0 - I_1}{I_{\text{out}} - I_{\text{abs}}} \times 100\% \tag{3}$$

其中 I_{out} 和 I_{abs} 分别为探测光源的输出光强和液晶盒本身的吸收光强。采用信号发生器输出频率为 50 Hz 的正弦交流信号进行电光特性的测试。

为了研究其相分离情况,实验中使用 SEM (Hitachi S-4800) 来观察样品的表面形貌。将烘烤前后的液晶/聚合物光栅剥离导电玻璃,取出 H-PDLC 膜放在乙醇中浸泡 24 h 以上,由于乙醇不溶聚合物,所以其中的液晶分子将被去除,原位置留下空洞,干燥后喷金,在 SEM 下观察。

为了研究上述 3 种光栅的热稳定性进行了如下实验。将样品放入烘箱内在不同的温度下烘烤 10 min。温度范围从室温一直到 250℃,每隔 25℃ 作为一个测试点。将烘烤之后的光栅取出,冷却至室温后进行衍射特性、电光特性的测定。衍射特性和电光特性的测试方法如前所述。烘烤前后的相分离结构采用 SEM 观察。

同时,采用热重分析仪 (PerkinElmer 公司 Pyris Diamond) 对光栅内部聚合物材料的热稳定性进行了测试。将不含有液晶的单体混合材料在激光下曝光形成聚合物。测试之前,将聚合物碾成粉末,使材料在加热过程中受热均匀,并称取 4~5 mg 聚合物置于瓷质坩埚中,氮气保护条件下从室温开始升温至 750℃,同时测出加热过程中粉末质量的变化曲线。升温速率控制在 10 K/min。

2 结果与讨论

2.1 光栅形貌及电光特性的测试

首先对光栅的衍射效率进行了测定,其中样品 H-PDLC(n) 的衍射效率为 83%,而样品 H-PDLC(p) 和 H-PDLC(b) 的衍射效率分别为 93%、95%,相比样品 H-PDLC(n) 高出 10% 左右。为了能够清楚直接的看出光栅在高温烘烤下衍射效率的变化,本文采用了归一化的衍射效率。光栅在不同烘烤温度下衍射效率测试的归一化结果如图 3 所示。很明显,样品 H-PDLC(n) 的热稳定性比较差,其衍射效率随着烘烤温度的上升而不断下降,当 175℃ 烘烤之后,衍射效率下降为室温初始状态的一半左右。相比之下,其他两种样品的热稳定性则好得多,即使温度上升至 200℃ 也没有发现明显的衍射效率变化。

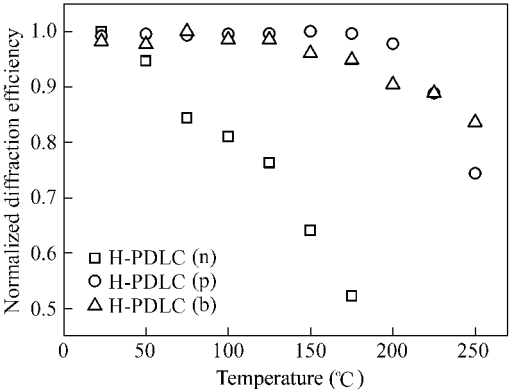


Fig. 3 Relationship between normalized diffraction efficiencies and the baking temperatures

为了更进一步研究光栅在受热之后是否有结构上的改变(如膨胀或收缩,亦或被破坏)对同种样品的 Bragg 角测定(如图 4)。结果表明,所有样品在温度升高到 125℃ 时 Bragg 角没有明显变化,随着温度继续升高样品 H-PDLC(n) Bragg 角逐渐减小,这说明样品 H-PDLC(n) 光栅结构发生了变化,产生了膨胀现象,而对于样品 HPDLC(p) 和 HPDLC(b),Bragg 角度在 225℃ 以下基本没有很大的变化,这些结论和衍射能力测试的结果是对应的。

光栅在 250℃ 的温度下烘烤 10 min 之后进行驱动特性测定(图 5)和相分离结构(图 6)的 SEM 观察发现,样品 H-PDLC(n) 的电场驱动特性已经消失,而其它两样品的驱动特性基本保持不变。同时,SEM 结果也发现(图 6 和图 7),样品 H-PDLC(n) 的相分离结构也完全被破坏。相比之下其他两

种样品不但电驱动特性没有明显的变化,而且相分离结构经高温烘烤之后也没有明显的被破坏现象.

对热稳定性测试的实验结果说明,H-PDLC 光栅的热稳定性与制备材料的化学结构具有很大的关联.由图 1 可以发现,样品 H-PDLC (n) 的单体材料全部是烷基柔性链分子结构,刚性较弱.相分离过程中链之间缠绕在一起,分子结构彼此之间的相互作用小,在样品光栅受热情况下分子间的相对运动明显,容易产生链伸缩,因此导致受热后光栅产生了膨胀现象,相分离结构变形,光栅 Bragg 角变小,衍射能力降为原来的一半左右,且电场驱动特性消失.而样品 H-PDLC (p) 和 H-PDLC (b) 中含带

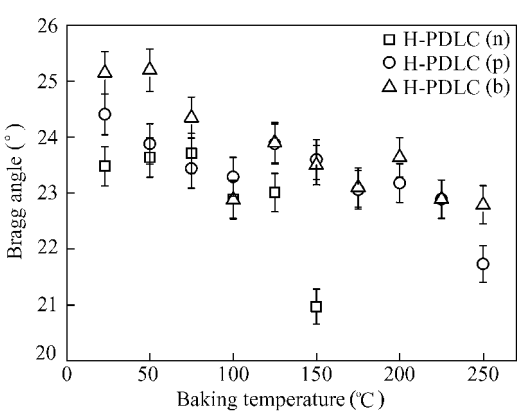


Fig. 4 Relationship between Bragg angles and the baking temperatures

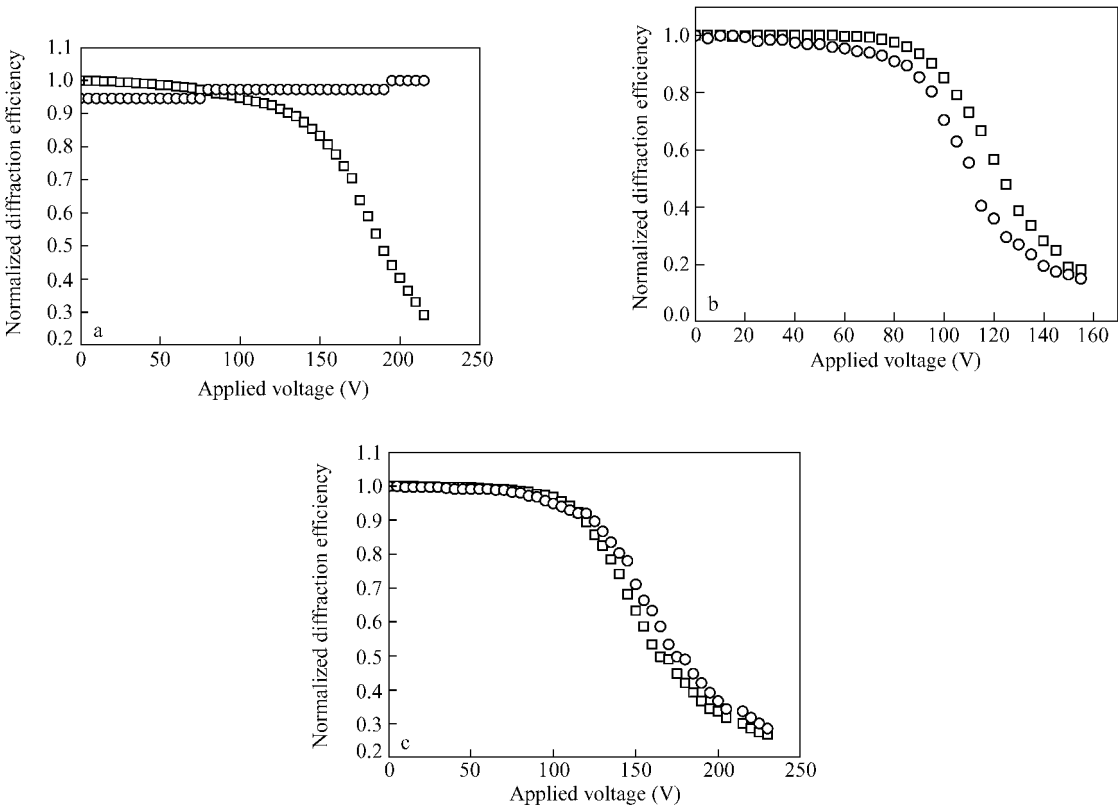


Fig. 5 Electro-optical response of H-PDLC (n) (a), H-PDLC (p) (b) and H-PDLC (b) (c)
The x-axis in the figure is the applied voltage; y-axis is normalized diffraction efficiency; Squares in the figure represents E-O curve before baking; Circles represent that baked at 175 °C (for figure a) and 250 °C (for figures b and c)

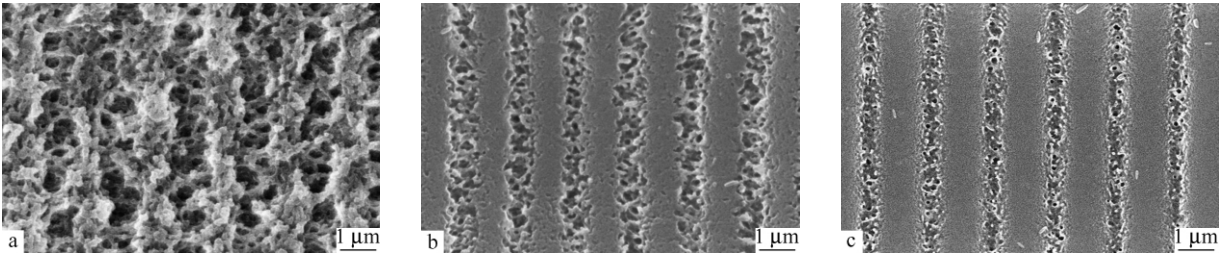


Fig. 6 SEM microscopic photographs of H-PDLC (n) (a), H-PDLC (p) (b) and H-PDLC (b) (c) after baking at 250 °C for 10 min

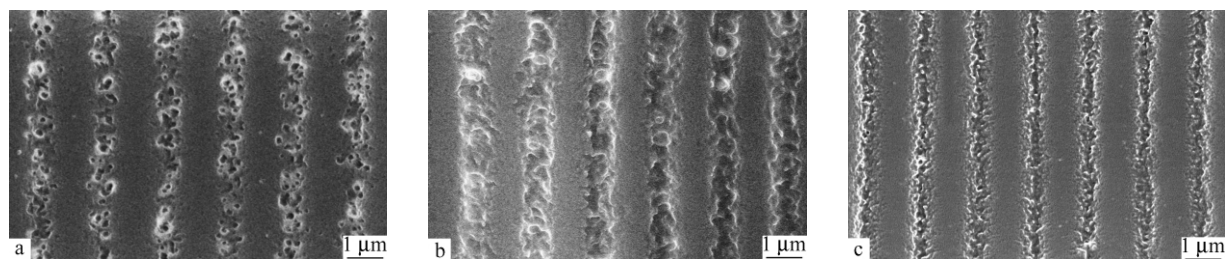


Fig. 7 SEM microscopic photographs of H-PDLC(n) (a), H-PDLC(p) (b) and H-PDLC(b) (c) before baking

有刚性结构的 PDDA 和 BPFEDA (图 1), 由于刚性结构的存在, 光聚合过程中的分子链不易缠结, 分子结构彼此之间的相互作用比较大, 在受热情况下分子之间的相对运动不会很明显, 受热时不易产生链伸缩, 因此光栅在 250℃ 烘烤之后的相分离结构、电场驱动特性基本保持不变, Bragg 角及光栅衍射能力相对于样品 H-PDLC(n) 有了很大的提高. 因此增加制备材料的分子刚性程度能有效的改善光栅的热稳定性.

2.2 光栅中聚合物材料的热稳定性研究

光栅结构的主要组成部分是聚合物, 它的热稳定程度直接影响器件的热稳定性, 以上分析的都是温度对光栅器件各项性能的影响实验结构以及对单体结构不同的光栅热稳定性存在差异原因的推论, 但是并不知道单体结构对光栅器件热稳定性影响的机理, 因此我们采用 TGA 对光栅中聚合物材料的热分解温度进行了实验, 并采用 Freeman-Carroll 微商法计算出上述聚合物的分解活化能, 借此来分析单体结构影响光栅热稳定性的机制. 实验结果如图 8 所示.

图 8 中显示 H-PDLC(n) 样品中聚合物的热分解温度约 197℃, 比样品 H-PDLC(p) 和 H-PDLC(b) 低 80 ~ 100℃. 较高的热分解温度与样品的刚性结构关系密切. 此外, 刚性环的存在也增加了分子结构中的键能使材料的热分解温度上升. 通过 Freeman-Carroll 微商法可以计算出上述聚合物的分解活化能, 如以下方程所述,

$$\frac{\Delta \lg \left(-\frac{1}{m_0 - m_\infty} \frac{dm}{dt} \right)}{\Delta \lg \left(\frac{m - m_\infty}{m_0 - m_\infty} \right)} = \frac{-E}{2.303R} \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg \left(\frac{m - m_\infty}{m_0 - m_\infty} \right)} + n \quad (4)$$

上式 m_0 和 m_∞ 分别是聚合物在测试之前和测试之后的重量, 方程左边的 dm/dt 为材料的即时热

分解速率, 可以通过微商热重曲线得到. 方程右边的 R 和 T 为摩尔气体常数和绝对温度. E 和 n 分别代表热分解活化能和分解反应级数. 方程中的 Δ 为减法算符.

从以上方程中可以发现, 方程左边和方程右

边的 $\frac{1}{2.303R} \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg \left(\frac{m - m_\infty}{m_0 - m_\infty} \right)}$ 呈线性关系. 这样,

热分解活化能 E 和分解反应级数 n 就可以通过计算直线的斜率和截距来获得. 如图 8 通过计算得到样品 H-PDLC(n) 的聚合物分解活化能 $E_n = 73.9 \text{ kJ/mol}$, 分解反应级数为 1.217. 同理对于 H-PDLC(p) 和 H-PDLC(b), 分别为 $E_p = 142.5 \text{ kJ/mol}$, $n = 2.802$; $E_b = 151.6 \text{ kJ/mol}$, $n = 4.770$. 由计算结果可以看出, 样品 H-PDLC(n) 的聚合物分解活化能最小, 反应级数最低, 说明了样品 H-PDLC(n) 比样品 H-PDLC(p) 和 H-PDLC(b) 的热稳定性差. 这一计算结果与热分解温度的测试结果取得了一致的结论, 即材料中刚性结构的添加有助于提高光栅的热稳定性; 同时 H-PDLC(n) 中所含聚合物的分解反应级数最低, 这一点也证实了此材料在受热条件下比较容易发生分解, 因此热稳定性不好. 因此通过在制备材料中引入刚性结构来改善材料本身的热稳定性, 可以达到提高全息聚合物液晶光栅热稳定性的目的.

3 结论

对不同的单体材料结构制备了全息聚合物分散液晶光栅, 并从光栅的形貌、Bragg 角、衍射能力、驱动特性等方面进行了光栅热稳定性的实验研究. 通过对实验结果分析, 可以得到以下结论: 单体材料体系中含有刚性结构光栅的热稳定性好, 在加热到 200℃ 的情况下, 光栅的相分离结构、Bragg 角、衍射能力、驱动特性等都保持不变, 说明材料体系中含有刚性结构对光栅的热稳定性

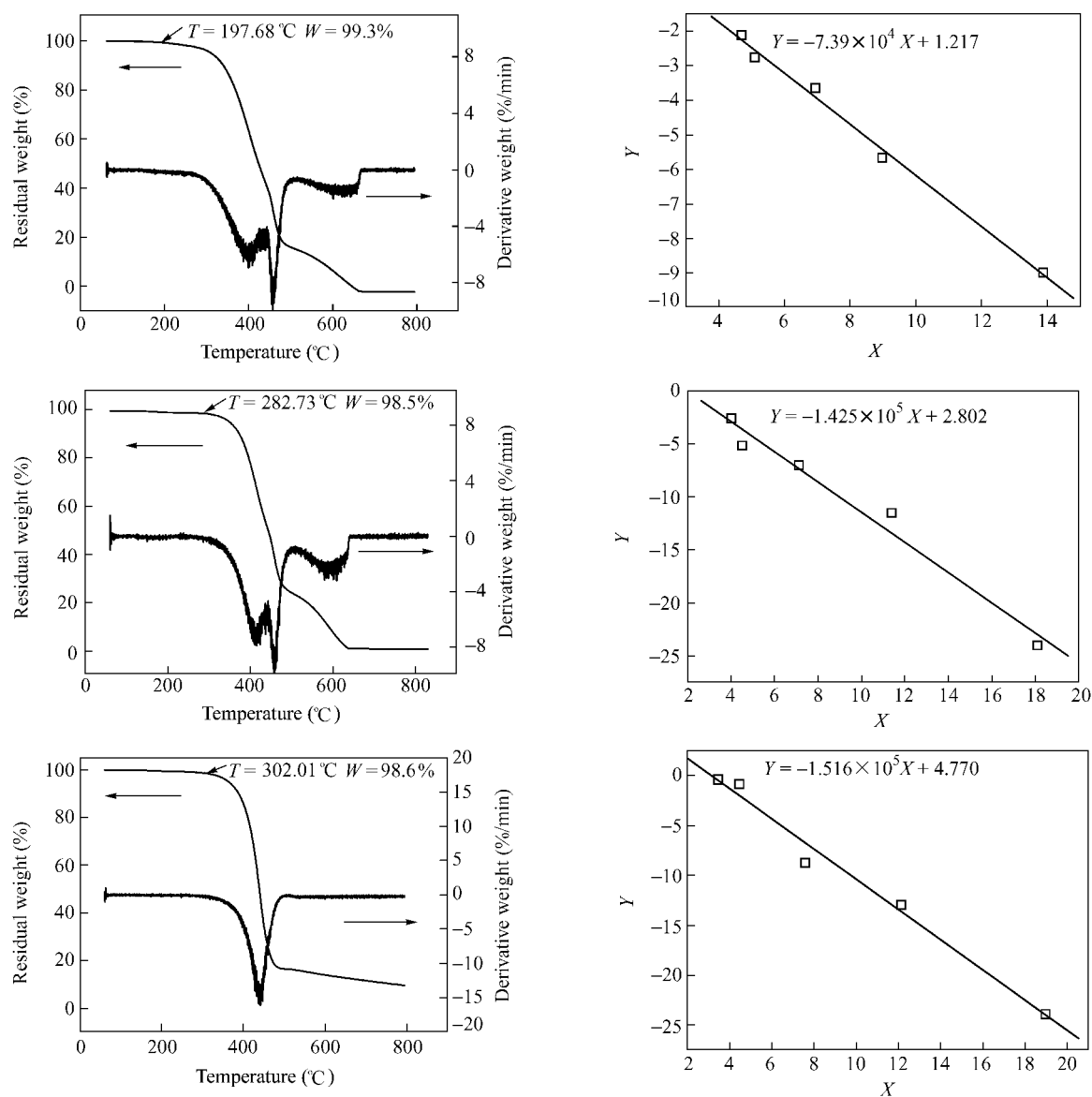


Fig. 8 Thermo-gravimetry analysis of polymers H-PDLC(n) (a) , H-PDLC(p) (b) and H-PDLC(b) (c)
The left column is TG and the corresponding DTG curves; The right column is analytical lines for decomposition activation energy through
Freeman-Carroll methods; The x-axes in figures of right column are $X = \frac{1}{2.303R} \frac{\Delta(T^{-1})}{\Delta \lg\left(\frac{m - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}}\right)} \times 10^{-5}$, y-axes are $Y =$

$\frac{\Delta \lg\left(-\frac{1}{m_0 - m_{\infty}} \frac{dm}{dt}\right)}{\Delta \lg\left(\frac{m - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}}\right)}$, and the black square dots denote the calculated results from the TG and DTG curves. These dots are fitted as a line

and the functions of the line are given in these figures.

有利. 同时利用 TGA 对光栅中聚合物材料的热分解温度测定结果发现, 含有刚性结构的聚合物材料其热分解温度高于柔性链结构材料 80 ~ 100℃; 利用 Freeman-Carroll 微分法计算出了上述聚合物的分解活化能和分解反应级数, 同样发现含有刚性结构的聚合物材料的分解活化能和分解反应级数都

高于柔性链结构材料. 反应活化能的计算和热分解温度的测试结果说明, 刚性分子结构彼此之间的相互作用比较大, 在受热情况下分子之间的相对运动不会很明显, 相比之下柔性材料的链交缠很明显, 受热时容易产生链伸缩, 导致结构的变化, 热稳定性低.

通过以上实验及计算结果表明 ,H-PDLC 光栅 但是过度增加单体刚性 ,会对相分离、驱动电压方的热稳定性与单体材料的化学结构密切相关 ,单体 面具有负面影响 ,关于这方面的研究正在进行当中 ,并将在另一篇文章中详述。材料中含有刚性结构有助于光栅热稳定性的提高。

REFERENCES

1 Liu Y J ,Sun X W ,Liu J H ,Dai H T ,Xu K S. Appl Phys Lett 2005 86:0411151 ~ 3

2 Bowley C C ,Fontecchio A K ,Crawford G P ,Lin J J ,Li L ,Faris S. Appl Phys Lett 2000 76:523 ~ 525

3 Massenot S ,Kaiser J L ,Perez M C ,Chevallier R ,Tocnaye J L. Appl Opt 2005 44:5273 ~ 5280

4 Gorkhali S P ,Qi J ,Crawford G P. Appl Phys Lett 2005 86:0111101 ~ 3

5 Zheng Z ,Song J ,Liu Y ,Guo F ,Ma J ,Xuan L. Liq Cryst 2008 35:489 ~ 499

6 Sun X ,Tao X ,Ye T ,Xue P ,Szeto Y S. Appl Phys B 2007 87:267 ~ 271

7 Bunning T J ,Natarajan L V ,Tondiglia V P ,Dougherty G ,Sutherland R L. J Polym Sci B 1997 35:2825 ~ 2828

8 Sutherland R L ,Natarajan L V ,Tondiglia V P ,Bunning T J ,Adams W W. Appl Phys Lett 1994 64:1074 ~ 1076

9 Shih H F ,Tsai C Y. Jpn J Appl Phys 2005 44:7491 ~ 7493

10 Tanaka K ,Kato K ,Date M. Jpn J Appl Phys 1999 38:L277 ~ L287

11 Schulte M D ,Clarson S J ,Natarajan L V ,Tomlin D W ,Bunning T J. Liq Cryst 2000 27:467 ~ 475

12 Sarkar M D ,Qi J ,Crawford G P. Polymer 2002 43:7335 ~ 7344

13 Veltri A ,Caputo R ,Umeton C ,Sukhov A V. Appl Phys Lett 2004 84:3492 ~ 3494

14 Caputo R ,Sio L D ,Veltri A ,Umeton C ,Sukhov A V. Opt Lett 2004 29:1261 ~ 1263

15 Jazbinsek M ,Olenik I D ,Zgonik M ,Fontecchio A K ,Crawford G P. J Appl Phys 2001 90:3831 ~ 3837

16 Colvin V L ,Larson R G ,Harris A L ,Schilling M L. J Appl Phys 1997 81:5913 ~ 5923

17 Vardanyan K K ,Qi J ,Eakin J N ,Sarkar M D ,Crawford G P. Appl Phys Lett 2002 81:4736 ~ 4738

18 Sutherland R L ,Tondiglia V P ,Natarajan L V ,Bunning T J. J Appl Phys 2004 96:951 ~ 956

19 Sutherland R L ,Tondiglia V P ,Natarajan L V ,Lloyd P F ,Bunning T J. J Appl Phys 2006 99:123104 ~ 123112

20 Sutherland R L. J Opt Soc Am B 2002 19:2995 ~ 3003

21 Zhang Bin(张斌) ,Liu Yanjun(刘言军) ,Jia Yu(贾瑜) ,Xu Kesu(徐克璠) . Acta Physica Sinica(物理学报) 2003 52(1) :91 ~ 95

22 Zhang Bin(张斌) ,Liu Yanjun(刘言军) ,Xu Kesu(徐克璠) . Acta Physica Sinica(物理学报) 2004 53(6) :1850 ~ 1856

23 Song Jing(宋静) ,Zheng Zhigang(郑致刚) ,LiuYonggang(刘永刚) . Liq Cryst Display(液晶与显示) 2006 21(5) :443 ~ 446

24 Ma Ji(马骥) ,Liu Yonggang(刘永刚) ,Hu Lifa(胡立发) . Liq Cryst Display(液晶与显示) 2005 20(4) :273 ~ 277

25 Liu Yonggang(刘永刚) ,Ma Ji(马骥) ,Song Jing(宋静) . Liq Cryst Display(液晶与显示) 2005 20(3) :210 ~ 214

26 Wu S T ,Mo T S ,Guey A Y. Jpn J Appl Phys 2001 40 (11) :6441 ~ 6445

27 Zheng Z ,Song J ,Liu Y ,Guo F ,Ma J ,Xuan L. Liq Cryst 2008 35:489 ~ 499

28 Zheng Z ,Ma J ,Li W ,Song J ,Liu Y ,Xuan L. Liq Cryst 2008 35:885 ~ 893

29 Murai H ,Gotoh T. Mol Cryst Liq Cryst 1993 226:13 ~ 23

30 Snively C ,Chen P Y ,Palmer R A ,Koenig J L. Mol Cryst Liq Cryst 1996 289:11 ~ 23

31 Im S J ,Park K S ,Noh C H ,Jung J E ,Lee S J ,Sakong D S. Mol Cryst Liq Cryst 1997 295:109 ~ 112

32 Cairns D R ,Bowley C C ,Danworaphong S ,Fontecchio A K ,Crawford G P ,Li L ,Faris S M. Appl Phys Lett 2000 77:2677 ~ 2679

33 Qi J ,Sarkar M D ,Warren G T ,Crawford G P. J Appl Phys 2002 91:4795 ~ 4800

34 Park M S ,Kim B K ,Kim J C. Polymer 2003 44:1595 ~ 1602

35 Zheng Zhigang(郑志刚) ,Ma Ji(马骥) ,Song Jing(宋静) ,LiuYonggang(刘永刚) ,Hu Lifa(胡立发) ,Xuan Li(宣丽) . Acta Physica Sinica(物理学报) 2007 56(1) :15 ~ 24

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF MONOMERS ON
THERMO-STABILITY OF HOLOGRAPHIC POLYMER
DISPERSED LIQUID CRYSTAL GRATINGS

LIU Yonggang¹, ZHENG Zhigang^{1 2}, PENG Zenghui¹, LI Wencui^{1 2},
DENG Shupeng^{1 2}, HU Lifa¹, CAO Zhaoliang¹, XUAN Li¹

(¹ State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Science, Changchun 130033)

(² Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract The thermo-stability of acrylate based holographic polymer dispersed liquid crystal (H-PDLC) gratings has been evaluated with regard to their morphology, diffraction efficiency, remained almost unchanged up to Bragg angle and electro-optical tunable performance. These experimental results showed that the morphology, diffraction efficiency, Bragg angle and electro-optical tunable performance of two H-PDLC gratings containing rigid rings in the polymer structure remained almost unchanged up to 200°C. The studies indicate that the chemical structure of the monomers plays an important role in the thermo-stability performance of H-PDLC gratings. Normally, a rigid molecular structure forms a hard polymer network which is very stable at high temperatures, subsequently, enhances the thermo-stability of H-PDLC gratings. Thermo-gravimetry (TG) was used to analyze the decomposition temperature of three kinds of polymer materials. The decomposition activation energies and the corresponding reaction orders of the polymers have been calculated by the Freeman-Carroll differential method. The tested results showed that the decomposition temperature, the decomposition activation energy and the corresponding reaction order of polymers which contained rigid ring structure were all higher than those of a polymer with flexible chain structure. In addition, the ring rigidity increases interactions between molecules and restricts the motion between them, thus enhances the thermo-stability.

Keywords Holographic polymer dispersed liquid crystal, Thermo-stability, Diffraction efficiencies