

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2541521

### ЖИДКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММЫ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫШЕУКАЗАННОЙ ПЛЕНКИ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013123700

Приоритет изобретения **23 мая 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **14 января 2015 г.**

Срок действия патента истекает **23 мая 2033 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*





(51) МПК

*G03F 7/028* (2006.01)*G03F 7/027* (2006.01)*G03F 7/07* (2006.01)*G03F 7/033* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013123700/04, 23.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.05.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2014 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 20.02.2015 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2331095 C1 10.08.2008. RU 2325680  
C2 27.05.2008. RU 2458953 C1 20.08.2012. US  
20040146806 A1 29.07.2004

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49,  
НИУ ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Денисюк Игорь Юрьевич (RU),  
Бурункова Юлия Эдуардовна (RU),  
Ворзобова Надежда Дмитриевна (RU),  
Фокина Мария Ивановна (RU),  
Булгакова Вера Геннадьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
национальный исследовательский  
университет информационных технологий,  
механики и оптики" (RU)

## (54) ЖИДКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММЫ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫШЕУКАЗАННОЙ ПЛЕНКИ

(57) Реферат:

Изобретения относятся к жидкой композиции для получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограмм, способу получения такой жидкой композиции и способу получения фотополимеризационноспособной пленки. Предлагаемая фотополимеризационноспособная пленка формирует изображение за счет модуляции показателя преломления при экспозиции активирующим облучением с длиной волны 325-550 нм. Композиция содержит от 30 до 69,45 вес.% жидкого акрилового мономера, имеющего по крайней мере одну кислотную группу COOH и относящегося к карбоновым кислотам, от 30 до 69,45 вес.% олигомеров моно- и диакрилатов, от 0,5 до 25 вес.% наночастиц оксидов цинка, или

кремния, или титана или сульфидов металлов ZnS или CdS, покрытых или не покрытых органическими оболочками и имеющих размер от 2 до 30 нм, от 0,05 до 5 вес.% инициатора фотополимеризации. Технический результат - повышение величины модуляции показателя преломления, повышение дифракционной эффективности до 60% и увеличение толщины до 30 мкм получаемой фотополимеризационноспособной пленки, что обеспечивается благодаря использованию в композиции высокорелактивных наночастиц, фотостимулированная диффузия которых создает модуляцию показателя преломления. 3 н.п. ф-лы, 3 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*G03F 7/028* (2006.01)*G03F 7/027* (2006.01)*G03F 7/07* (2006.01)*G03F 7/033* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013123700/04, 23.05.2013**(24) Effective date for property rights:  
**23.05.2013**

Priority:

(22) Date of filing: **23.05.2013**(43) Application published: **27.11.2014** Bull. № 33(45) Date of publication: **20.02.2015** Bull. № 5

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, NIU  
ITMO, OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Denisjuk Igor' Jur'evich (RU),  
Burunkova Julija Ehduardovna (RU),  
Vorzobova Nadezhda Dmitrievna (RU),  
Fokina Marija Ivanovna (RU),  
Bulgakova Vera Gennad'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsional'nyj  
issledovatel'skij universitet informatsionnykh  
tehnologij, mekhaniki i optiki" (RU)**(54) **LIQUID COMPOSITION FOR PHOTOPOLYMERISATION-ABLE FILM FOR HOLOGRAM RECORDING,  
METHOD OF COMPOSITION OBTAINING, METHOD OF OBTAINING SAID FILM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: inventions relate to liquid composition for obtaining photopolymerisation-able film for recording holograms, method of obtaining said liquid composition and method of obtaining photopolymerisation-able film. Claimed photopolymerisation-able film forms image due to refractive index modulation with exposure to activating irradiation with wavelength 325-550 nm. Composition contains from 30 to 69.45 wt % of liquid acryl monomer, which has at least one acid group COOH and belongs to carboxylic acids, from 30 to 69.45 wt % of oligomers of mono- and diacrylates, from 0.5 to 25 wt

% of nanoparticles of oxides of zinc, or silicon, or titanium or metal sulphides ZnS or CdS, covered or non-covered with organic envelopes and having size from 2 to 30 nm, from 0.05 to 5 wt % of photopolymerisation initiator.

EFFECT: increased value of refraction index modulation, increase of diffraction efficiency to 60% and increase of obtained photopolymerisation-able film thickness to 30 μm, which is provided due to application in composition of highly-refractive nanoparticles, photostimulated diffusion of which creates refraction index modulation.

3 cl, 3 tbl, 8 ex

Изобретения относятся к органическим светочувствительным регистрирующим средам, а именно к способам получения фотополимеризационноспособных пленок для записи голограмм, а также к композициям и способам их получения для изготовления вышеуказанных пленок. Предлагаемая фотополимеризационноспособная пленка формирует изображение за счет изменения показателя преломления при экспозиции активизирующим облучением ультрафиолетового и видимого света с длиной волны 325-550 нм.

Известны композиции для фотополимеризационноспособной пленки и способы получения фотополимерных пленок для записи голограмм. Их можно разделить на три основные категории: жидкие покрытия, содержащие фотоинициатор и мономеры, составы для сухих пленок, содержащие фотоиницирующую систему, мономер и связующий полимерный компонент, формирующий пленку, и составы для сухих пленок, содержащие сшивающий полимер и фотосенсибилизатор или инициатор.

Известны композиция для фотополимеризационноспособной пленки, способ ее получения и способ изготовления фотополимеризационноспособной пленки для записи голограмм (патент РФ №2325680 от 22.04.2004, МПК G03F 7/031, G03F 7/028, G03F 7/033, G02B 5/32). Композиция фотополимеризующейся регистрирующей среды состоит из ненасыщенного соединения, способного к ион-радикальной фотополимеризации; системы, обеспечивающей фотоактивацию излучением в спектральной области 400-600 нм и состоящей из фотохромного соединения и соинициатора. Композиция содержит фотохромное соединение с большим временем жизни фотоиндуцированной формы или термически необратимое фотохромное соединение и, необязательно, полимерное связующее, пластификатор и неполимеризационноспособную органическую жидкость с большим показателем преломления.

Способ получения композиции заключается в приготовлении раствора твердого фотохромного соединения ФНХ 1 в N-винилпирролидоне и в добавлении в полученный раствор смеси полимеризационноспособных соединений (ОКМ-2 и ТАТМТ), а также соинициатора ДМЭА. Полученный раствор тщательно перемешивали и вакуумировали.

Способ получения фотополимеризационноспособной пленки включает нанесение приготовленного раствора на лавсановую пленку с разделительной прокладкой заданной толщины и покрытие ее сверху второй лавсановой пленкой. В результате получали триплексный материал.

Недостатки известной композиции-аналога для фотополимеризационноспособной пленки: наличие пластификатора и неполимеризационноспособной органической жидкости с большим показателем преломления определяют диффузию после записи и деградацию записанной голограммы, особенно при повышенных температурах. Использование сложной системы фотоактивации, состоящей из фотохромного соединения и соинициатора, и наличие полимерного связующего усложняет технологическую цепочку.

Недостаток способа получения композиции - это использование растворителей, что, несмотря на вакуумирование, определяют наличие в пленках остаточных растворителей, а, значит, их диффузию после записи и деградацию записанной голограммы, особенно при повышенных температурах.

Недостатком известного способа получения фотополимеризационноспособных пленок для записи голограмм являлось то, что фотополимеризующийся слой помещался между двумя лавсановыми пленками, разделенными полимерной прокладкой толщиной 0,5 мм, центральная часть которой была вырезана и заполнена фотополимеризующейся композицией. Подобный способ не гарантирует одинаковой толщины получаемых

пленок. Разнотолщинность нежелательна для голографической пленки, поскольку при разной толщине будет различный набег фазы, и, следовательно, хаотическая модуляция яркости записанной голограммы.

Известная композиция для фотополимеризационноспособной пленки, способ получения композиции и способ получения вышеуказанной пленки выбраны в качестве прототипа (патент РФ № 2331095 от 8.12.2006, МПК G03F 7/028, G03F 7/033).

Композиция для сухой фотополимеризационноспособной пленки представляет собой жидкий акриловый мономер с одной (мета)акриловой группой; бифункциональный акриловый олигомер с двумя (мета)акриловыми группами; термопластический линейный полимер; фотоинициатор полимеризации при активирующем облучении света с длиной волны 350-400 нм; низкокипящий растворитель; растворитель, растворяющий термопластический полимерсвязующий компонент.

Недостатком композиции прототипа является наличие термопластического линейного полимера, что усложняет технологическую цепочку и понижает термостабильность готовой голограммы.

Способ получения композиции включает приготовление растворов путем добавления компонентов в растворитель и последующее перемешивание магнитной мешалкой до полного растворения.

Недостатком способа получения композиции прототипа является использование растворителей в классических фотополимерах для приготовления пленок из них, что предопределяет наличие в пленках остаточных растворителей, а следовательно, их диффузию после записи и деградацию записанной голограммы, особенно при повышенных температурах.

Способ получения сухой фотополимеризационноспособной пленки заключается в нанесении композита из низкокипящего растворителя с помощью центрифуги. Растворы наносятся на стеклянную подложку при скорости вращения подложки 8 об/мин с использованием аппликатора и ламинирующей установки. Затем пленка сушится под фольгой при комнатной температуре и окончательно - при 70°C.

Недостатком способа получения фотополимерных пленок для записи голограмм методом центрифугирования является ограничение по толщине получаемых пленок, не более 5 мкм.

Группа изобретений решает задачу повышения величины модуляции показателя преломления, повышения дифракционной эффективности и увеличения толщины получаемой фотополимеризационноспособной пленки.

Поставленная задача достигается использованием фотополимеризующейся мономерной композиции, наполненной наночастицами, фотоиндуцированное перемещение которых приводит к значительной величине  $\Delta n$  в результате значительного различия показателя преломления наночастиц и матрицы, а полимеризация - к фиксации записанной голограммы.

Жидкая композиция для получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, которая формирует изображение за счет модуляции показателя преломления при экспозиции активирующим облучением с длиной волны 325-550 нм, содержит смесь от 30 до 69,45 вес.% жидкого акрилового мономера, имеющего, по крайней мере, одну кислотную группу COOH и относящегося к карбоновым кислотам и от 30 до 69,45 вес.% олигомеров моно- и ди-акрилатов, от 0,5 до 25 вес.% одного из видов наночастиц ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnS, CdS, покрытых или не покрытых органическими оболочками и имеющих размер от 2 до 30 нм, а также от 0,05 до 5 вес.% инициатора фотополимеризации, в качестве которого используют 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон

или бис-(5-2,4-циклопентадиен-1 -ил)бис-[2,6-дифтор-3-(1 Н-пиррол-1 -ил)фенил]титан.

Способ получения вышеупомянутой жидкой композиции для получения фотополимеризационноспособной пленки включает смешивание и нагрев вышеуказанной жидкой композиции и постоянное перемешивание 2 часа при  $t=90^{\circ}\text{C}$ ,  
5 затем при постоянном помешивании при  $t=90^{\circ}\text{C}$  в нагретую жидкую композицию порционно вводят указанное количество наночастиц из указанного перечня до получения прозрачного раствора, после полного диспергирования наночастиц в мономерной смеси жидкой композиции проводят постоянное перемешивание в течение 1 часа при  $t=90^{\circ}\text{C}$ , добавляют указанное количество инициатора фотополимеризации, и жидкую  
10 композицию перемешивают в течение 1 час при температуре  $t=90^{\circ}\text{C}$ , полученную композицию сохраняют в термостате при  $t=40^{\circ}\text{C}$ .

Способ получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы включает нанесение вышеуказанной жидкой композиции в виде капли на полимерную полиэстеровую пленку, закрывание ее другой такой же пленкой и прокатывании ее  
15 между вальцами при температуре от  $+20$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ .

Сущность заявляемых изобретений поясняется следующим.

В результате проведенных научных исследований найдены основные факторы, оказывающие влияние на оптические и другие важные эксплуатационные свойства пленки.

20 Первый важный фактор - химическая структура акриловых компонентов. Необходимым условием стабилизации наночастиц является наличие кислотных групп хотя бы у одного из компонентов композиции.

Второй фактор, который влияет на качество пленки, - условия введения наночастиц в композицию, обеспечивающие десорбцию воды с их поверхности и адсорбцию  
25 акрилатов.

Третий фактор, который влияет на качество пленки, - метод иницирования трехмерной радикальной полимеризации акриловых компонентов, определяющий скорость иницирования, концентрацию свободных радикалов, константы скорости процесса полимеризации.

30 Для решения поставленной задачи необходимо осуществить синтез нанокомпозитивов, подходящих для получения фотополимеризационноспособной пленки, создать гомогенную композицию из вышеупомянутых акриловых компонентов и наночастиц, выбрать фотоинициатор радикальной полимеризации вышеупомянутых акриловых компонентов при экспозиции активирующим излучением с длиной волны в области  
35 325-550 нм.

В предлагаемых изобретениях для достижения необходимых свойств вышеупомянутой фотополимеризационноспособной нанокомпозиционной пленки используется композиция полимеризационноспособных компонентов и наночастиц. В общем виде композиция состоит из:

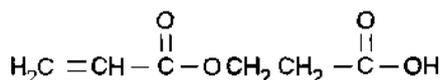
- 40 - смеси мономеров,
- наночастиц ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ),
- инициатора фотополимеризации.

Смесь мономеров выполняет роль матрицы, в которой происходит распределение наночастиц и наблюдается их стабилизация. Карбоновые кислоты (2-  
45 карбоксиэтилакрилат или карбоновая кислота ) активно взаимодействуют с наночастицами и модифицируют их поверхность таким образом, что позволяют улучшить совместимость неорганических наночастиц с органической акриловой матрицей. Наличие в растворе мономера бисфенол А глицеролата позволяет

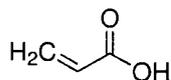
сформировать полимерную сетку. Мономер феноксиэтилакрилат, относящийся к акриловым олигомерам, выступает в роли модификатора смеси акриловых мономеров, позволяющего варьировать вязкость смеси, и, таким образом, можно влиять на скорость фотоиндуцированной диффузии наночастиц при записи. Важно, что феноксиэтилакрилат совместим с бисфенол А глицеролат и карбоновыми кислотами, но не взаимодействует с наночастицами. Показатель преломления наночастиц существенно отличается от показателя преломления мономерной матрицы, что определяет значительную величину модуляции показателя преломления при перераспределении наночастиц.

Для приготовления составов были использованы следующие мономеры:

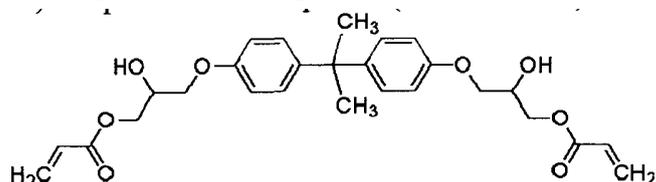
1. 2-карбоксивэтилакрилат (Aldrich № 552348, 2Car)



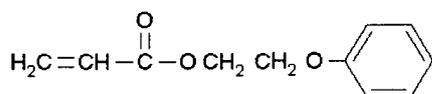
2. Акриловая кислота (Aldrich № 147230, AcAc)



3. Бисфенол А глицеролат (Aldrich №41, 116-7, BisA)



4. Феноксиэтилакрилат (Aldrich №40, 833-6, PEA)



Исследования показали: любой известный инициатор радикальной полимеризации может использоваться для отверждения жидкой фотополимеризационноспособной композиции по данному изобретению. Конкретные инициаторы, обеспечивающие наилучшие характеристики записи для конкретных областей спектра:

1. In2 - 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (Aldrich No.19, 611-8), излучение 320-380 нм.

2. Irgacure 784 (Irg) - бис-(4-циклопентадиен-1-ил)-бис-[2,6-дифтор-3-(1Н-пиррол-1-ил)фенил]титан, излучение 440-532 нм.

Наночастицы:

1. Оксид цинка (ZnO), размер 30 нм. На основе ZnO наночастиц были получены композиты, позволяющие получить элементы с наибольшей дифракционной эффективностью.

2. Оксид кремния (Aldrich №066K0110, SiO<sub>2</sub>), размер 14 нм. На основе SiO<sub>2</sub> наночастиц были получены композиты, позволяющие получить голограммы с термостабильностью до 150°C.

Соотношение компонентов в фотополимеризационноспособной композиции представлено в таблице составов.

Таблица составов

№	Состав мономеров	Наночастицы	Инициатор In2	Инициатор Irg
1	2Car/BisA=62,69/ 26,86 вес.%	9,95 вес.% ZnO	-	0,50 вес.%
2	2Car/BisA/PEA=49,25/ 22,39/ 17,91 вес.%	9,95 вес.% ZnO	0,50 вес.%	-
3	2Car/BisA/PEA=49,25/ 22,39/ 17,91 вес.%	9,95 вес.% ZnO	-	0,50 вес.%
4	2Car/BisA=65,47/28,06 вес.%	5,97 вес.% SiO <sub>2</sub>	0,50 вес.%	-
5	2Car/BisA/PEA=49,80/ 22,64/ 18,11 вес.%	8,95 вес.% SiO <sub>2</sub>	0,50 вес.%	-
6	2Car/BisA/PEA=49,80/ 22,64/ 18,11 вес.%	8,95 вес.% SiO <sub>2</sub>	-	0,50 вес.%

### Пример 1. Способ приготовления композиции 2Car/BisA/ ZnO

Основные компоненты - 9,95 вес.% ZnO наночастицы, 62,69 вес.% 2Car, 26,86 вес.% BisA, 0,5 вес.% Irgacure 784.

При t=90°C производится постоянное перемешивание композиции 2Car/BisA в течение 2 ч. Затем при постоянном помешивании при t=90°C в смесь небольшими порциями вводятся 9,95 вес.% ZnO до полного растворения в смеси мономеров с образованием прозрачного раствора. Полученный состав с момента полного растворения наночастиц перемешивают 2 ч при температуре t=90°C. Добавляется необходимый инициатор и перемешивается 1 час при t=90°C. Инициатор бис-(4-циклопентадиен-1-ил)-бис-[2,6-дифтор-3-(1Н-пиррол-1-ил)фенил]титан (Irgacure 784) для лучшей растворимости перед введением в смесь можно предварительно растворить в хлористом метиле.

### Пример 2. Приготовление состава 2Car/BisA/PEA/ZnO

Основные компоненты - 9,95 вес.% ZnO наночастицы, 49,25 вес.% 2Car, 22,39 вес.% BisA, 17,91 вес.% PEA, 0,5 вес.% Irgacure 784.

При t=90°C в производится перемешивание 2Car/BisA в течение 2 ч. Затем при постоянном помешивании при t=90°C в смесь небольшими порциями вводятся 9,95 вес.% ZnO до полного растворения в смеси мономеров с образованием прозрачного раствора. Полученный состав с момента полного растворения наночастиц перемешивают 1 ч при температуре t=90°C. Далее добавляется PEA и тщательно перемешивается 1 ч при температуре t=90°C. Далее добавляется инициатор, перемешивается 1 час при t=90°C. Инициатор бис-(4-циклопентадиен-1-ил)-бис-[2,6-дифтор-3-(1Н-пиррол-1-ил)фенил]титан (Irgacure 784) для лучшей растворимости перед введением в смесь можно предварительно растворить в хлористом метиле.

### Пример 3. Приготовление составов 2Car/BisA/PEA/SiO<sub>2</sub>

Основные компоненты - 8,95 вес.% SiO<sub>2</sub> наночастицы, 49,80 вес.% 2Car, 22,64 вес.% BisA, 18,11 вес.% PEA, 0,5 вес.% Irgacure 784.

При t=90°C производится перемешивание 2Car/BisA в течение 2 ч. Затем при постоянном помешивании при t=90°C в смесь небольшими порциями вводятся 8,95 вес.% SiO<sub>2</sub> до полного растворения в смеси мономеров с образованием прозрачного раствора. Полученный состав с момента полного растворения наночастиц перемешивают 1 ч при температуре t=90°C. Далее добавляется PEA и тщательно перемешивается 1 ч при температуре t=90°C. Далее добавляется инициатор, перемешивается 1 час при t=90°C. Инициатор бис-(4-циклопентадиен-1-ил)-бис-[2,6-дифтор-3-(1Н-пиррол-1-ил)фенил]титан (Irgacure 784) для лучшей растворимости перед

введением в смесь можно предварительно растворить в хлористом метиле.

Пример получения фотополимеризационноспособной пленки

Наносим вышеуказанную фотополимеризационноспособную композицию (пример 1) в виде капли на полимерную полиэстеровую пленку, закрываем ее другой такой же пленкой и прокатываем ее между вальцами при температуре от +25°C.

Описание голографической записи периодических структур на разработанных нанокompозитах.

Материалы (с инициаторами In2 и Irgacure 784) экспонировали излучением гелий-кадмиевого лазера ГКЛ-40(И) с длинами волн 325 нм 442 нм, выходной мощностью 15 и 50 мВт при плотности энергии  $3 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>, при углах между интерферирующими пучками 3°-45°, длительностях экспозиций 2-700 с, толщинах слоев 20-100 мкм. Получали пропускающие голограммы и дифракционную эффективность определяли отношением интенсивности излучения в первом порядке дифракции к интенсивности падающего излучения на длине волны 633 нм. После записи в интерференционном поле (экспонирование) проводили засветку ртутной лампой в течение пяти минут. Дифракционную эффективность определяли после записи в интерференционном поле или после записи и засветки ртутной лампой. Проверяли стабильность голограмм при термообработке в условиях, характерных для ламинирования (150°C в течение 5 мин).

В нижеуказанных примерах приведены результаты голографической записи, проведенной на разработанных нанокompозитах.

Пример 1

1. Записывались голограммы плоских волн. Для записи материалы (с введением инициатора In2) экспонировали излучением гелий-кадмиевого лазера ГКЛ-40(И) с длиной волны 325 нм, выходной мощностью 15 мВт при плотности энергии  $10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>, при изменении угла между интерферирующими пучками в диапазоне 3°-45°, длительностях экспозиций 2-600 с, толщинах слоя 20-100 мкм. Дифракционную эффективность определяли отношением интенсивности излучения в первом порядке дифракции к интенсивности падающего излучения на длине волны 633 нм.

Пример 2

2. Материалы (с инициатором Irgacure 784) экспонировали излучением гелий-кадмиевого лазера ГКЛ-40(И) с длиной волны 442 нм, выходной мощностью 50 мВт при плотности энергии  $3 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>, при углах между интерферирующими пучками 3°-45°, длительностях экспозиций 2-700 с, толщинах слоев 20-100 мкм. Получали пропускающие голограммы и определяли дифракционную эффективность по п. 1

Пример 3

3. Материалы экспонировали (по п.п. 1, 2), дифракционную эффективность определяли после экспонирования

Пример 4

4. Материалы экспонировали (по пп. 1, 2) и засвечивали УФ-излучением ртутной лампы с длиной волны 365 нм при освещенности 10 Вт/м<sup>2</sup> в течение 5 мин, дифракционную эффективность определяли после засветки.

Пример 5

5. Материалы экспонировали (по пп. 1, 2), засвечивали УФ-излучением (по п. 4), прогревали при температуре 150°C в течение 5 мин, дифракционную эффективность определяли после прогрева.

В таблице 1 приведены максимальные значения дифракционной эффективности для пропускающих голограмм, полученных по пп. 3-5.

В таблице 2 - величины чувствительности материалов при различной длине волны экспонирования и концентрации инициатора.

Таблица 1

№	Состав композиции	Длина волны записи, нм.	ДЭ <sub>max</sub> , %		
			Экспонирование (п.3)	Засветка (п.4)	Прогрев (п.5)
1	2Car/BisA 62,69/ 26,86 вес.%, ZnO 9,95 вес.%	325 (0,5 вес.%In2) 442(0,5 вес.% Irg )	80 80	8 10	4 4
2	2Car/BisA/PEA 49,25/ 22,39/ 17,91 вес.%, ZnO 9,95 вес.%	325 (0,5 вес.%In2) 442 (0,5 вес.% Irg )	60 85	70 10	3 3
3	2Car/BisA 65,471/ 28,059 вес.%, SiO <sub>2</sub> , 5,97 вес.%	325 (0,5 вес.%In2) 442 (0,5 вес.% Irg )	25 82	25 82	25 80
4	2Car/BisA/PEA 49,80/ 22,64/ 18,11 вес.%, SiO <sub>2</sub> , 8,95 вес.%	325 (0,5 вес.%In2)	77	25	25

Таблица 2. Энергетическая чувствительность фотоотверждаемых материалов, инициатор Irgacure 784

№	Концентрация инициатора, вес.%	Длина волны, нм	Энергетическая чувствительность Дж/см <sup>2</sup>
1	0,5	532	$1.1 \cdot 10^{-1}$
2	2,0	532	$2.9 \cdot 10^{-2}$
3	0,5	442	$4.0 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, заявляемый способ получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, композиция для получения вышеуказанной пленки и способ получения этой композиции обеспечивают запись голограммы, не требующей обработки после экспонирования, обладающей большой величиной  $\Delta n$  и, следовательно, обеспечивающей достаточно высокое значение дифракционной эффективности до 60% при толщине 30 мкм.

Фотополимеризационная пленка и записанные на ней голограммы имеют ряд дополнительных преимуществ по сравнению с известными материалами - высокая термостойкость, необходимая для ламинирования. Записанная голограмма выдерживает нагрев до 150°C в течение 5 минут без потери дифракционной эффективности. Это достигается отсутствием термопластических компонентов в композиции и необратимым фотоиндуцированным перемещением наночастиц, фиксируемых при поперечной сшивке материала.

Влагостойкость композиции существенно выше, чем у известных голографических полимеров, по причине отсутствия в составе композиции гидрофильных и наличия неорганических наночастиц, химически связанных с полимером.

#### Формула изобретения

1. Жидкая композиция для получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, которая формирует изображение за счет модуляции показателя преломления при экспозиции активирующим облучением с длиной волны 325-550 нм, содержащая смесь жидкого акрилового мономера и акрилового олигомера, а также инициатор фотополимеризации, отличающаяся тем, что содержит от 30 до 69,45 вес. % жидкого акрилового мономера, имеющего по крайней мере одну кислотную группу

COOH и относящегося к карбоновым кислотам, от 30 до 69,45 вес. % олигомеров моно- и диакрилатов, от 0,5 до 25 вес.% наночастиц оксидов ZnO, или SiO<sub>2</sub>, или TiO<sub>2</sub> или сульфидов металлов ZnS или CdS, покрытых или не покрытых органическими оболочками и имеющих размер от 2 до 30 нм, от 0,05 до 5 вес.% инициатора фотополимеризации, в качестве которого используют 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон или бис-(5-2,4-циклопентадиен-1-ил)бис-[2,6-дифтор-3-(1H-пиррол-1-ил)фенил]титан.

2. Способ получения жидкой композиции для получения фотополимеризационноспособной пленки по п.1, включающий смешивание вышеуказанных компонентов, отличающийся тем, что производят нагрев вышеуказанной жидкой композиции и постоянное перемешивание 2 часа при t=90°C, затем при постоянном помешивании при t=90°C в нагретую жидкую композицию порционно вводят указанное количество наночастиц из указанного перечня до получения прозрачного раствора, после полного диспергирования наночастиц в мономерной смеси жидкой композиции проводят постоянное перемешивание в течение 1 часа при t=90°C, добавляют указанное количество инициатора фотополимеризации, и жидкую композицию перемешивают в течение 1 часа при температуре t=90°C.

3. Способ получения фотополимеризационноспособной пленки для записи голограммы, включающий нанесение на подложку жидкой композиции и прокатку между вальцами, отличающийся тем, что жидкую композицию по п.1 наносят в виде капли на полимерную полиэстеровую пленку, закрывают ее другой такой же пленкой, а между вальцами прокатывают при температуре от +20 до +60°C.

25

30

35

40

45