

• 研究简报 •

邻苯二甲酸二烯丙酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物 梯度折射率棒制备过程的研究*

周馨我 葛炳恒

(北京理工大学六系)

关键词 梯度折射率棒、扩散共聚、光自聚焦

梯度折射率棒是折射率沿径向或轴向连续变化的透明圆棒,具有光自聚焦性能。可用于制作自聚焦型光纤纤维和自聚焦透镜。用玻璃制得的梯度棒直径和折射率差都很小。近年来,开始研究高分子梯度棒,据估计其直径可望达到100mm,折射率差也可达0.1^[1]。本文采用二元液体扩散共聚法^[2-3],制得梯度棒,其径向折射率分布接近于抛物线型。

1. 原料

邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP),化学纯,在155—160℃/1mmHg减压蒸馏后使用;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,在55—60℃/40mmHg减压蒸馏后使用;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,用甲醇重结晶,自然干燥10小时,真空干燥24小时。

2. 预聚棒的制备

把含 I_1 wt%引发剂BPO的DAP溶液倒入内径10mm、长120mm的玻璃模具中。在温度 T_1 下,预聚 t_1 小时,脱膜后即得凝胶状预聚棒。切碎少量预聚棒,用丙酮回流,提取其中未反应的DAP和线状分子链,剩余部分即为网状交联结构,其含量 C_n (%)表示预聚程度。

3. 扩散共聚和保温共聚过程

把含 I_2 wt% BPO的MMA溶液倒入扩散槽中。扩散槽置于恒温水浴。截取一定长度预聚棒放入槽中,在温度 T_2 下进行扩散和共聚,经时间 t_2 后,取出预聚棒。再置入充氮保护瓶中,在温度 T_3 下,保温共聚时间 t_3 ,使其完全聚合,即得DAP-MMA共聚物径向梯度棒。

4. 预聚程度的控制

改变 I_1 %、 T_1 、 t_1 可调节预聚程度。图1是 $T_1 = 80^\circ\text{C}$ 时的 C_n - t_1 曲线。从图1中可见,当 $I_1\% = 1.0$ 时, C_n - t_1 接近于直线,且变化较慢,便于调节。表1为不同预聚度的预聚棒脱模后的质量。预聚度 $C_n < 30\%$ 时,预聚棒脱模时易坏。但 $C_n > 40\%$ 后,交联度太大,MMA单体不易向棒中扩散,造成共聚棒折射率差降低。因此DAP预聚棒的 C_n 控制在35—40%为佳。

5. 裂纹产生的原因

在制备大直径的DAP-MMA梯度棒时,技术关键之一是产生裂纹。裂纹有两种:

* 1988年4月6日收到。

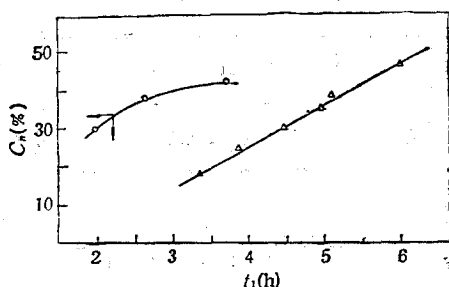


图1 DAP 的 C_p-t_1 曲线
 $\circ I_1\% = 4.0$; $\triangle I_1\% = 1.0$

表1 不同 C_p 的 DAP 预聚棒的脱模情况

预聚程度 $C_p(\%)$	24.8	30.6	34.9	38.4	46.8
脱模后预聚棒质量	损坏严重	部分损坏	完好	完好	完好

表面纵向裂纹和横向中空裂纹。从实验结果分析, DAP-MMA 的扩散共聚过程可分为三个阶段: 阶段 I, 以扩散过程为主; 阶段 II, 以扩散共聚反应为主; 阶段 III, 以棒边缘共聚反应为主。如果在阶段 I 中止反应, 棒边缘未共聚的 MMA 单体比棒中心挥发得多, 引起圆周方向内应力而产生表面纵向裂纹。如果在阶段 III 中止, 由于棒边缘共聚反应生成的共聚物被 MMA 液体溶胀, 使棒中心部分产生轴向内应力, 引起中空横向裂纹。只有在阶段 II 时结束, 才能避免裂纹的产生。

6. 扩散共聚条件的影响

(1) t_2 的影响 表 2 为扩散共聚过程中时间 t_2 对共聚棒裂纹的影响。由表 2 可见, 只有 t_2 适中, 才能使过程在阶段 II 内结束, 而不产生裂纹。

表2 t_2 对共聚棒裂纹的影响*

反应时间 $t_2(\text{min})$	60	130	210
棒的质量	表面纵向裂纹	无裂纹	横向中空裂纹

* 聚合条件: $I_1 = 1\%$, $T_1 = 85^\circ\text{C}$, $t_1 = 11\text{h}10\text{min}$, $I_2 = 0.2\%$, $T_2 = 60^\circ\text{C}$, $T_3 = 85^\circ\text{C}$, $t_3 = 24\text{h}$ 。

(2) T_2 的影响 实验条件与表 2 相同, 取 t_2 为 130min, 改变 T_2 。当 $T_2 > 60^\circ\text{C}$ 时, 产生中空横向裂纹。而 $T_2 < 50^\circ\text{C}$ 时, 易产生表面裂纹。这是因为 T_2 对聚合速度的加速比扩散速度为快。 T_2 太高能使阶段 III 提早到来, T_2 太低, 在 130min 时, 过程尚处于阶段 I。

(3) I_2 的影响 表 3 为改变 I_2 所制得棒的裂纹情况。如表 3 所示, 只有 $I_2 = 0.2\%$ 时, 扩散共聚过程正处于阶段 II 内, 而不产生裂纹。因此, 为了消除棒的裂纹, 同时又得到接近理论的梯度折射率差, 应在 MMA 液相分子扩散到中心处, 即阶段 II 的后期内结束共聚反应。

表 3 I_2 对共聚棒裂纹的影响

$I_2(\text{wt}\%)$	0	0.1	0.2	0.5
棒的质量	表面纵向裂纹	表面纵向裂纹	无 裂 纹	横向中空裂纹

7. DAP-MMA 梯度棒的最佳制备条件和参数

DAP-MMA 梯度棒的最佳制备条件为: $I_1=1\%$ 、 $T_1=85^\circ\text{C}$ 、 $t_1=11\text{h}$ 、 $I_2=0.26\%$ 、 $T_2=60^\circ\text{C}$ 、 $t_2=110\text{min}$ 、 $T_3=85^\circ\text{C}$ 、 $t_3=24\text{h}$ 。梯度棒的主要性能参数为: 直径为 11.38mm、长度为 26.24mm; 焦距为 20mm; 折射率差为 0.037; 分辨率为 92 线对/毫米; 白光透过率为 82%。

致谢 在梯度棒的性能测试过程中, 得到北京理工大学秦秉坤、孙雨南、苏大图和朱秋冬等同志的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Moore, D.T., *Appl. Optics*, **1980**, 19, 1035.
- [2] Ohtsuka, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **1974**, 25, 659.
- [3] 大塚保治, 高分子论文集(日), **1978**, 135, 535.
- [4] Ohtsuka, Y., *Appl. Optics*, **1981**, 20, 2319.
- [5] 大塚保治, 高分子论文集(日), **1981**, 38, 45.

A STUDY ON COPOLYMERIZATION OF GRADIENT REFRACTIVE INDEX ROD PREPARED FROM DIALLYL PHTHALATE-METHYL METHACRYLATE COPOLYMER

ZHOU Xinwo and GE Bingheng

(Beijing Institute of Technology)

ABSTRACT

GRIN rods of DAP-MMA copolymer with long diameter and high difference of refractive index have been prepared by diffusion copolymerization. Conditions of copolymerization are studied. The reason that cracks are brought about is given. The optimum condition in the fabrication of the rods has been found.

Key words GRIN rod, Diffusion copolymerization, Light self-focusing