

# 提高 MMA-6FBA 梯度折射率系统 折射率差值的研究\*

易佑民<sup>a</sup>, 郭远超<sup>a</sup>, 李欢欢<sup>a</sup>, 常锋<sup>a</sup>, 朱国荣<sup>a</sup>, 章于川<sup>b</sup>

(安徽大学 a. 光电信息获取与控制教育部重点实验室; b. 化学化工学院, 合肥 230039)

**摘要:** 系统地研究了提高含氟高分子梯度折射率系统: 甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸六氟丁酯(6FBA)共聚材料折射率差值的问题. 对不同摩尔比值的两单体混合液, 选择适合的工艺条件(共聚温度 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ , 引发剂过氧化苯甲酰 $0.1\text{wt}\%\sim 0.2\text{wt}\%$ )进行本体共聚反应, 获得各摩尔比值下的匀质聚合物; 并用最小偏向角法分别测量了由系列匀质聚合物制作的三棱镜的折射率. 结果表明: 该体系可在MMA与6FBA两单体广泛的质量配比下进行共聚, 形成透光性能很好的光学材料; 匀质聚合物的折射率与生成该聚合物的单体摩尔比值呈准线性关系. 研究了各摩尔比值匀质聚合物的色散性能, 在可见光区分别测得各试样在汞灯黄、绿、紫谱线处的不同折射率值, 计算了相应科希色散公式的系数.

**关键词:** 梯度折射率; 共聚反应; 最小偏向角法; 色散曲线

**中图分类号:** O435.2

**文献标识码:** A

## 0 引言

梯度折射率 (Gradient-Index, GRIN) 材料一般具有简单的几何形状, 主要依靠介质折射率的非均匀性引发光线传播方向的改变以实现各种光学功能<sup>[1]</sup>, 其应用价值在微型光学系统及光纤通讯系统等领域越来越多的得到体现. 根据光线微分方程, 在介质内任意一点光线轨迹弯曲的剧烈程度总是与该点的折射率梯度成正比; 而GRIN光学器件各点折射率梯度在器件整个尺度上的总累积量可由该器件折射率的总差值来表征, 因而GRIN光学器件的性能与器件折射率总差值的大小密切相关. 理论上已严格证明: 自聚焦透镜数值孔径的平方与其折射率差值呈正比, 折射率差值越大, 自聚焦透镜的数值孔径就越大; GRIN微球透镜的像差也与其折射率差值密切相关, 仅当GRIN微球的折射率差值达到较大的数值时, 该微球透镜的像差才能最小<sup>[2-3]</sup>. 提高GRIN材料的折射率差值是改善GRIN光学器件性能的一个努力方向.

传统的光学器件是用均匀介质制作的(折射率梯度为零), 真正的GRIN光学器件直至上个世纪70年代才出现, 究其原因与GRIN光学材料制备的困难有关. 通过二十多年的努力, 目前已用特种玻璃和特殊聚合物材料制备出具有折射率梯度的光学器件, 发展了离

子扩散法、悬浮扩散共聚法、界面凝胶聚合法等<sup>[4-8]</sup>一系列的工艺方法, 但所制备的GRIN材料折射率差值一般都很小. 根据光信息技术和集成光学发展的趋势, 有必要进行大折射率差值GRIN材料制备的研究. 本课题组曾经选用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸三氟乙酯(3FEA)单体, 通过悬浮扩散共聚法, 成功制作了GRIN聚合物微球透镜<sup>[9-10]</sup>, 但由于受工艺方法的限制, 所得器件的折射率差值仅在0.008左右, 未达理想光学性能. 本工作将选用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和更低折射率值、含氟比例高的丙烯酸六氟丁酯(6FBA)共聚单体配对, 探讨提高所生成的GRIN共聚材料折射率差值的可能. 对于不同质量配比的单体混合液, 选择适合的工艺条件(共聚温度 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ , 引发剂过氧化苯甲酰 $0.1\text{wt}\%\sim 0.2\text{wt}\%$ ), 采用本体共聚的工艺方法, 获得各质量配比下的匀质聚合物; 并用最小偏向角法分别测量了由系列匀质聚合物制作的三棱镜的折射率. 结果表明, 该体系可在MMA、6FBA两单体广泛的质量配比范围内进行共聚, 形成透光性能很好的光学材料; 匀质聚合物的折射率与6FBA在整个生成物中所占的摩尔比值呈准线性关系. 如采用该体系多层、不同摩尔比值的薄层进行凝胶扩散共聚反应, 有望获得折射率差值高达0.06~0.07左右的GRIN材料, 比现有GRIN光学器件的折射率差值提高近一个数量级, 对于提高GRIN光学器件的光学性能具有积极的意义. 本文还附带研究了不同摩尔比值均质聚合物的色散性能, 为进一步研

\*安徽省教育厅重点科研课题 (KJ2007A001) 资助  
Tel: 0551-5106689 Email: youmin\_yi@sina.com  
收稿日期: 2008-12-20

制某种性能更加优越的GRIN聚合物光学材料奠定了基础.

### 1 MMA-6FBA均质聚合物研制

#### 1.1 制备过程

本试验的过程为: 选用MMA、6FBA单体不同质量配比的混合液进行本体共聚反应, 其中的不同质量配比选用6FBA在混合液中所占的摩尔比值 [6FBA/(MMA+6FBA)]来表示. 称取不同摩尔比值的MMA和6FBA单体混合液分别放入各自的玻璃模具中, 加入引发剂过氧化苯甲酰(BPO)使之完全溶解, 排出玻璃模具中的空气和水分, 放入恒温水浴锅中进行本体共聚反应. 在一定温度下聚合约3-4小时, 待聚合物基本固化后开始升温, 经二个小时缓慢提高温度到100℃, 恒温1h, 使参与反应的单体充分聚合, 最后真空脱气半小时进行热处理, 再使反应后的聚合物自然冷却到室温. 用此法制备的MMA-6FBA均质聚合物如图1.

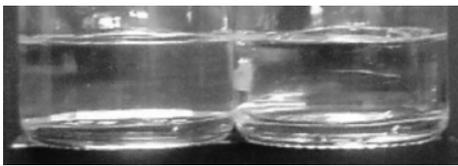


图1 本体共聚法制作的 MMA-6FBA 均质聚合物

Fig.1 Fabricated MMA-6FBA homogeneous polymer by bulk copolymerization

本文在多种质量配比的条件下进行试验, 结果表明该体系可在MMA、6FBA两单体广泛的质量配比范围内进行共聚, 形成透光性能很好的均质光学材料.

#### 1.2 切割、抛光, 制作三棱镜

将样品切割成三棱柱体, 经过粗磨、细磨、精抛光形成光学三棱镜. 把抛光好的三棱镜清洁处理后得到的测试样品如图 2.

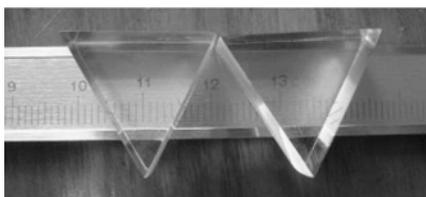


图2 抛光的 MMA-6FBA 均质聚合物三棱镜样品

Fig.2 The sample of triangular prism polished of MMA-6FBA homogeneous polymer

本工作在多种质量配比的条件下进行的试验显示, 尽管该体系可在 MMA、6FBA 两单体广泛的质量配比范围内进行共聚, 形成透光性能很好的均质光学材料, 但当 6FBA 在整个共聚体系中摩尔比值超过 50%时, 生成物的塑性会过大, 刚性不足, 难以满足制作成稳定光学器件的要求.

#### 1.3 折射率测量

在 JJY1 型分光计上用汞灯做光源, 依据最小偏

向角法, 分别测量所得 MMA-6FBA 均质聚合物三棱镜的折射率. 根据最小偏向角法原理, 三棱镜的折射率可由其顶角 A 和最小偏向角  $\delta_m$  按以下关系算得

$$n = \sin \frac{A + \delta_m}{2} / \sin \frac{A}{2} \tag{1}$$

本工作对多批试样的折射率进行了测量, 部分结果如图 3、图 4. 其中: 所选用试样的 6FBA (在共聚

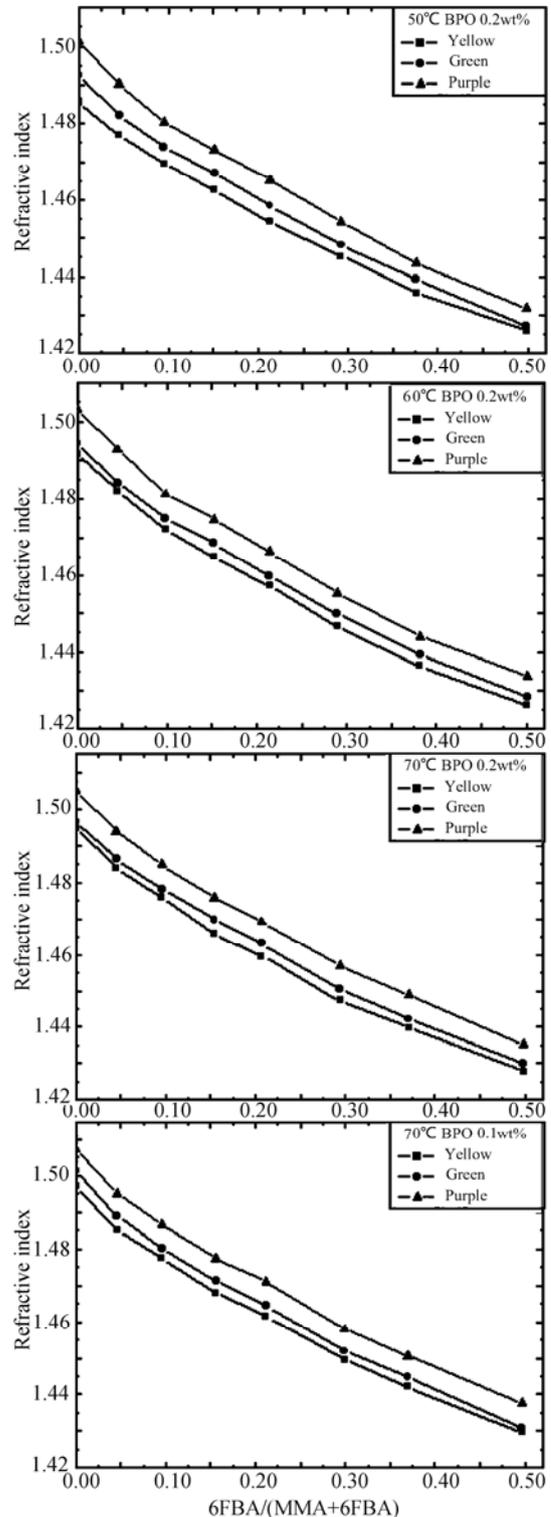


图3 MMA-6FBA 均质聚合物三种谱线折射率分布

Fig.3 The refractive index distribution curve of three spectra of MMA-6FBA homogeneous polymer

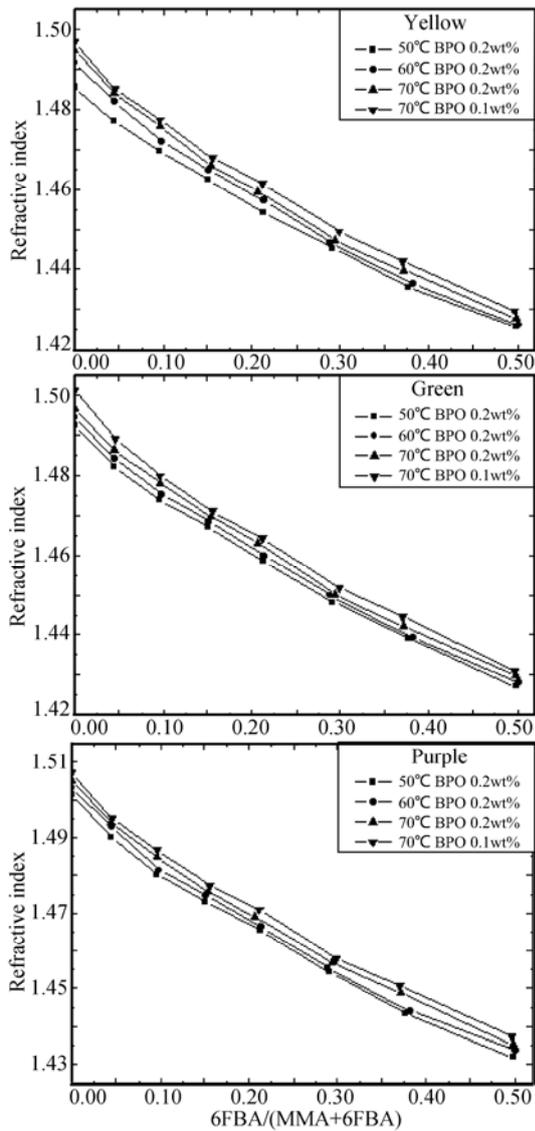


图4 MMA-6FBA 均质聚合物每一种光谱线折射率分布  
Fig.4 The refractive index distribution curve of each spectrum of MMA-6FBA homogeneous polymer

物中所占的)理论摩尔比值分别为 0、0.045、0.096、0.154、0.220、0.298、0.389、0.497 等八种,实际试样摩尔比值接近理论摩尔比值;制备均质聚合物样品的本体共聚反应条件选择了反应效果较好的四种(当 50°C 时、BPO 为 0.2wt%,当 60°C 时、BPO 为 0.2wt%,当 70°C 时、BPO 为 0.2wt%,当 70°C 时、BPO 为 0.1wt%);选用汞灯的三种谱线(黄光 576.96 nm、绿光 546.07 nm、紫光 404.66 nm)进行测量。

#### 1.4 测量误差分析

实验中需要对 A 和  $\delta_m$  进行误差分析,由式(1)得

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial A} \Delta A + \frac{\partial n}{\partial \delta_m} \Delta \delta_m$$

$$\leq \left| \frac{-\sin(\delta_m/2)}{2\sin^2(A/2)} \right| \Delta A + \left| \frac{\cos((A+\delta_m)/2)}{2\sin(A/2)} \right| \Delta \delta_m$$

分光计的测角精度为 1,取  $\Delta A = \Delta \delta_m \sim 1$ ,将各试验数值代入,分光计测角读数误差引起折射率的最大不确定度为  $4.07e-04$ ,适合研制工作的要求。

#### 1.5 色散曲线

由测量可知,试验所得聚合物都存在色散现象。根据科希(A L Cauchy)色散公式  $n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$  (式中  $\lambda$  是波长),仅列出 70°C 时 BPO 为 0.1wt% 时的色散曲线和色散系数 A、B、C 如图 5 及表 1。

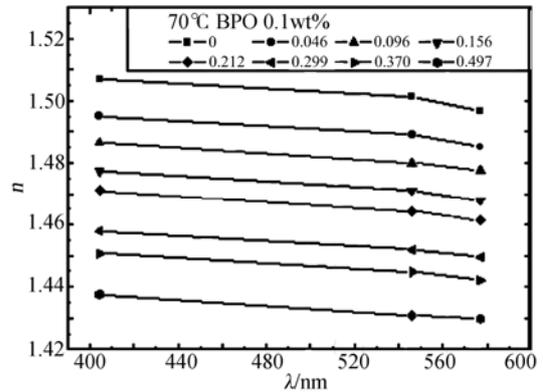


图 5 MMA-6FBA 均质聚合物的色散曲线  
Fig.5 Dispersive curve of MMA-6FBA homogeneous polymer

表 1 色散系数

实际摩尔比例	A	B	C
0	1.409	41834.700	-4.222e+9
0.046	1.421	30259.100	-2.963e+9
0.096	1.439	17685.400	-1.614e+9
0.156	1.408	28465.300	-2.793e+9
0.212	1.404	27066.900	-2.662e+9
0.299	1.411	18134.600	-1.709e+9
0.370	1.387	26010.300	-2.545e+9
0.497	1.401	12090.500	-1.051e+9

## 2 结果和讨论

1) 反复试验发现:6FBA 在 MMA-6FBA 体系可在两单体广泛的质量配比范围内进行共聚,形成透光性能很好的均质光学材料。但当逐渐增加 6FBA 在 MMA-6FBA 共聚体中的比例,使其所占的摩尔比值超过 0.5 时,均质聚合物塑性过强、刚性不足,不能满足实际应用的要求,因此推荐共聚物中 6FBA 的摩尔比值在 0~0.5 范围为宜。

2) 从图 3 看到,在相同温度和 BPO 质量比条件下制备的 MMA-6FBA 均质聚合物,每一条谱线折射率值变化趋势随 6FBA 在共聚物中的摩尔比值增大而呈准线性下降;波长最小的紫光折射率值最大,波长最大的黄光折射率值最小。

3) 从图 4 看到:相同摩尔比值 MMA-6FBA 随着温度的升高反应后得到的折射率值随之提高,但是在 70°C 时 BPO 为 0.2wt% 时,聚合反应速度太快,聚合不均匀影响了折射率的提高,当在 70°C 时 BPO 改为 0.1wt% 时,聚合反应速度达到最佳,反应平稳进行而得到了折射率最大值;由图 4 表明, MMA-6FBA 均质聚合物中 6FBA 摩尔比值从 0 到 0.5 时最大折射率差值是 0.06 到 0.07,这提示使用 MMA-6FBA 聚合物构成的 GRIN 光学材料可利用的折射率差值范围

较大, 在现实中有积极意义.

4) 试验生成物普遍存在色散现象. 各试样在汞灯黄、绿、紫谱线处的不同折射率, 及相应科希色散公式的色散曲线及系数(例如 70°C 时 BPO 为 0.1wt% 时如图 5、表 1), 对于实际应用可能有参考价值.

5) 图 6 列举了在 70°C 时 BPO 为 0.1wt% 的条件下, 不同 6FBA 摩尔比值的聚合后随着温度的升高共聚单体在液态变为固态时折射率值明显提升. 6FBA 摩尔比值从 0 到 0.497 时折射率差值液态为 0.04094, 而聚合后固态为: 黄色光谱线达到 0.06720, 绿色光谱线达到 0.07052, 紫色光谱线达到 0.06966, 可利用的折射率差值范围相应变大了.

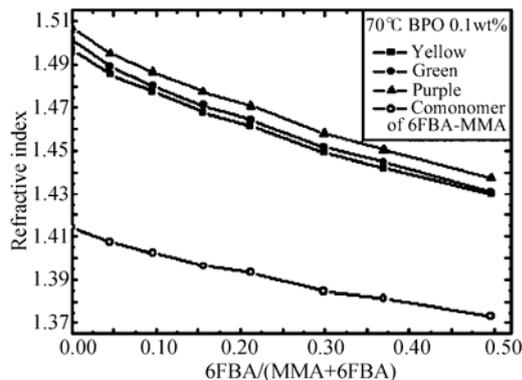


图 6 MMA-6FBA 共聚单体的液态与固态折射率分布比较  
Fig.6 Comparison of the refractive index distribution curve on liquid and solid of MMA-6FBA comonomer

6) 经过试验探索, 考虑到 BPO 的热分解温度为 60°C~80°C, 结合 2.2~2.3 的分析表明, 不同摩尔比值的 MMA-6FBA 进行本体共聚的适合条件是温度为 60°C~70°C, BPO 为 0.1wt%~0.2wt%.

### 3 结论

对于含氟高分子 GRIN 系统(MMA-6FBA)共聚材料, 将该系统中不同摩尔比值的 MMA-6FBA 共聚单体进行本体共聚反应, 已成功研制出一种透明、无气泡的不同摩尔比值均质聚合物. 结果表明, 适合的共聚条件是温度为 60°C~70°C, BPO 为 0.1wt%~0.2wt%; 不同摩尔比值均质聚合物与其折射率值呈准线性关系; 这些结果如采用多层不同摩尔比值的薄层进行凝

胶扩散共聚反应, 有望获得折射率差值高达 0.06~0.07 左右的 GRIN 材料, 比现有 GRIN 光学器件的折射率差值提高约一个数量级, 对于提高 GRIN 光学器件的光学性能具有积极的意义.

#### 参考文献

- [1] LIU De-shen, GAO Ying-jun. The physical basis of the medium of variable refractive index[M]. Beijing: Publishing House of Defence Industry, 1991: 261-283.  
刘德森, 高应俊. 变折射率介质的物理基础[M]. 北京: 国防工业出版社, 1991: 261-283.
- [2] YI You-min, ZHANG Pu-yang. Compound structure of Maxwell fisheye sphere lens[J]. *Optical Technique*, 1995, 4: 38-43.  
易佑民, 张濮扬. 麦克斯韦鱼眼透镜的一种复合结构[J]. 光学技术, 1995, 4: 38-43.
- [3] TAGANTSEV D K, LIPOVSKII A A, SCHULTZ P C C, et al. Phosphate glasses for GRIN structures by ion exchange[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(12/13): 1142-1145.
- [4] LÜ Hao, SHI Bang-ren, WU Ji-jiang, et al. Fabrication of gradient refractive index ball lenses[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2008, 46(3): 252-256.
- [5] ZHANG Yu, LIU De-shen. Manufacture of hexagon aperture plane micro-lens array and its basic characteristics[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, 37(8): 1639-1642.  
张玉, 刘德森. 六角形孔径平面微透镜阵列的制作及基本特性研究[J]. 光子学报, 2008, 37(8): 1639-1642.
- [6] LIPOVSKII A A, SVISTUNOV D, TAGANTSEV D, et al. Aluminum-boro-silicate glasses for ion exchange: Characterization and influence of diffusion non-linearity[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(12/13): 1164-1168.
- [7] KOIKE Y, KANEMITSU A, SHIODA Y, et al. Spherical gradient-index polymer lens with low spherical aberration[J]. *Appl Opt*, 1994, 33(16): 3394-3400.
- [8] KAILASNATH M, SREEJAYA T S, KUMAR R, et al. Fluorescence characterization and gain studies on a dye-doped graded index polymer optical-fiber perform[J]. *Optics & Laser Technology*, 2008, 40(5): 687-691.
- [9] YI You-min, ZHANG Yu-chuan, XIA Ru, et al. The manufacture of polymer gradient refractive index spherical microlens[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(4): 425-428.  
易佑民, 章于川, 夏茹, 等. 聚合物梯度折射率微球透镜的研制[J]. 光子学报, 2003, 32(4): 425-428.
- [10] XIA Ru, ZHANG Yu-chuan, YI You-min, et al. Studies on the preparation of polymer spherical symmetry GRIN sphere and controlling its gradient index distribution[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2004, 15(5): 555-558.

## Improvement of Refractive Index Difference of MMA-6FBA Gradient Refractive Index System

YI You-min<sup>a</sup>, GUO Yuan-chao<sup>a</sup>, LI Huan-huan<sup>a</sup>, CHANG Feng<sup>a</sup>, ZHU Guo-rong<sup>a</sup>, ZHANG Yu-chuan<sup>b</sup>  
(a. *Key Laboratory of Opto-electronic Information acquisition and Manipulation, Ministry of Education*; b. *Chemistry and Chemical Engineering College, Anhui University, Hefei 230039, China*)

Received date: 2008-12-20

**Abstract:** To improve fluoropolymer GRIN (gradient refractive index) system of refractive index difference of copolymerization material of Methyl methacrylate and Hexafluorobutyl acrylate (MMA-6FBA) has been systematically studied. For the different molar ratio of two monomers mixtures, the different molar ratio of homogeneous polymer was obtained by choosing the proper condition (the reaction temperature is 60°C~70°C, initiator benzoyl peroxide (BPO) is 0.1wt%~0.2wt% from carrying out bulk copolymerization and its refractive index was measured respectively by the method of minimum deviation angle. The experimental results demonstrate that MMA-6FBA system is carried out copolymerization at a wide mass ratio of two monomers and formed optical materials of high transparent property. Its refractive index is a prelinear relation with molar ratio of homogeneous polymer changed. Dispersion characteristics of the different molar ratio of homogeneous polymer were studied. Various index of each sample was measured respectively to yellow line, green line and purple line of mercury lamps in the visible light region, and the coefficients of the relevant cauchy dispersive empirical formula was calculated.

**Key words:** GRIN; Copolymerization; Method of minimum deviation angle; Dispersion curve



**YI You-min** was born in 1944. He is a professor in physics at Anhui University, and his research interests focus on condensed matter & optics.