

ALEKSANDRA MALINOWSKA¹⁾, DANUTA ŻUCHOWSKA¹⁾,
TADEUSZ MARTYNKIEN²⁾, WANDA MEISSNER¹⁾

Otrzymywanie preform metodą międzyfazowej polimeryzacji żelowej^{*)}

PREPARATION OF PREFORMS BY INTERFACIAL GEL POLYMERIZATION METHOD

Summary — A method of preparation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) preforms, showing gradient distribution of refractive index difference (Δn), in interfacial gel polymerization of methyl methacrylate (MMA) (Table 2 and 3) was elaborated. The effects of: radical initiator type [2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) or benzoyl peroxide (NB)], its amount (0.001 or 0.002 mol/dm³), amount of chain transfer agent (dodecyl mercaptan — MD, 0.01—0.03 mol/dm³) as well as amount of bromonaphthalene (BN, 5—24 wt. %, being unreactive additive showing higher refractive index than polymer matrix, on the character of the curves illustrating Δn courses in the preforms were investigated (Figs. 1—8). It has been found that the preforms showing Δn courses nearly ideal were obtained when BN concentration was 17 wt. % and AIBN was used as an initiator. Mutual ratio of AIBN and MD concentrations allowing eliminating the bubbles' forming in the preform has been determined. These preforms can be used as precursors for gradient-index polymer optical fibers.

Key words: interfacial gel polymerization, refractive index, gradient distribution, poly(methyl methacrylate) preform, bromonaphthalene addition, gradient-index polymer optical fibers.

Ostatnie dziesięciolecia to nieustanny rozwój technologii elektronicznych oraz elektrooptycznych. Optyczna informacja i transmisja danych stała się integralną częścią wszystkich niemal dziedzin nauki, zwłaszcza ekonomii i bankowości. Pojawiło się zapotrzebowanie na nowoczesne media transmisyjne umożliwiające sprostanie wymaganiom nieustannie rozwijających się technologii oraz ekspansji krajowych i kontynentalnych sieci informatycznych. Nastąpił szybki rozwój wytwarzania szklanych włókien optycznych jako wysoce wydajnych mediów w transmisji danych na dalekie odległości. Pozostał jednak problem tzw. „ostatniej mili”, czyli krótkodystansowego połączenia sieci w budynkach bądź halach produkcyjnych ze światłowodową linią dalekiego zasięgu. Ze względu na ogromne koszty połączeń z włókien szklanych oraz na ich małą odporność na uszkodzenia mechaniczne [1, 2] trwają poszukiwania nowych rozwiązań.

W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku opracowano technikę otrzymywania polimerowych włókien optycznych (POF), które znalazły zastosowanie do przesyłania danych na małe odległości. Są one tanie, łatwe w montażu oraz odporne na uszkodzenia mechaniczne. Szczególnie interesujące właściwości mają gradientowe polimerowe włókna optyczne (GIPOF), w których rozkład współczynnika załamania światła jest ciągły. Przewodzone obecnie badania zmierzają w kierunku znalezienia nowych materiałów optycznych oraz polepszenia właściwości już znanych, zwłaszcza w celu zwiększenia szybkości, a także poszerzenia pasma częstotliwości przesyłania danych [1—3].

Gradientowe polimerowe włókna optyczne otrzymuje się najczęściej metodą ciągnięcia z preformy. Opracowano już kilka metod otrzymywania preform polimerowych.

Metoda odśrodkowa [4] polega na zastosowaniu dwóch monomerów o różniących się, odpowiednio dobranych wartościach gęstości i współczynnika załamania światła, po to aby po przyłożeniu siły odśrodkowej monomer o większej gęstości i mniejszym współczynniku załamania światła znalazł się w części zewnętrznej cylindrycznego reaktora, a monomer o mniejszej gęstości i większym współczynniku załamania światła — wewnątrz reaktora.

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

²⁾ Politechnika Wroclawska, Instytut Fizyki, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

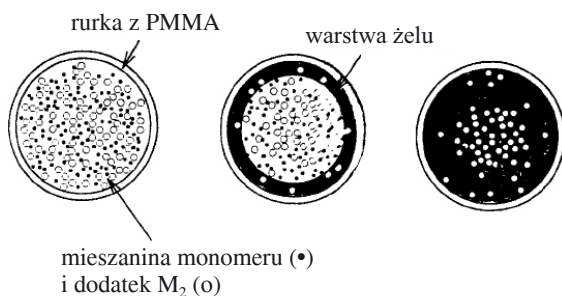
^{*)} Artykuł przedstawia treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.

W metodzie warstwowego mieszania ze ścinaniem [5] polimerowy pręt jest zanurzony w reaktorze wypełnionym odpowiednim monomerem (współczynnik załamania światła powstającego polimeru powinien być mniejszy niż współczynnik załamania światła polimeru w przecie). Reaktor i pręt obracają się jednocześnie z różną szybkością, przy czym szybkość obrotowa reaktora znacznie przekracza szybkość obrotową pręta.

T a b e l a 1. Charakterystyka metakrylanu metylu, poli(metakrylanu metylu) oraz opisywanych jako dodatki związków M_2 [2, 6, 7]
T a b l e 1. Characteristics of methyl methacrylate and poly(methyl methacrylate) as well as M_2 compounds used as additives [2, 6, 7]

Związek	Masa molowa g/mol	Objętość cząsteczki \AA^3	Parametr rozpuszczalności $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	n_D
Metakrylan metylu	100	176,4	7,814	1,414
Poli(metakrylan metylu)	—	—	9,327	1,490
Bromobenzen	157	173,8	8,468	1,600
Difenyl	154	258,2	8,796	1,587
Sulfid difenylowy	186	277,8	9,431	1,633
Sulfotlenek difenylowy	202	286,9	11,950	1,606
Benzoesan benzylu	212	314,6	9,641	1,568
Fosforan trifenylowy	326	449,2	9,420	1,563
Fosforan trikrezylowy	368	520,8	8,244	1,557

Metoda międzyfazowej polimeryzacji żelowej [3, 6—8] polega na rodnikowej polimeryzacji w masie zawierającego dodatki monomeru w uprzednio przygotowanej rurce polimerowej zamkniętej z jednej strony. Najczęściej używane są rurki z poli(metakrylanu metylu) (PMMA), w których umieszcza się mieszaninę złożoną z metakrylanu metylu, inicjatora, substancji przenoszącej łańcuch oraz dodatku. Dodatkiem tym jest niezdolny do polimeryzacji związek chemiczny M_2 , o większym współczynniku załamania światła niż monomer. Przykłady opisanych w literaturze związków M_2



Rys. 1. Schemat przebiegu międzyfazowej polimeryzacji żelowej [3]

Fig. 1. Scheme of the course of interfacial gel polymerization [3]

zawiera tabela 1, a schemat przebiegu międzyfazowej polimeryzacji żelowej przedstawia rys. 1.

Na pierwszym etapie procesu monomer powoduje spęcznienie wewnętrznej ścianki rurki i tworzy się tam warstwa żelu, którą penetruje dodany związek M_2 . Jest on w niej dobrze rozpuszczalny ze względu na podobny parametr rozpuszczalności, lecz większa objętość jego cząsteczek utrudnia dyfuzję (tabela 1). Po rozpoczęciu polimeryzacji warstwa żelu przesuwa się w kierunku osi rurki, a część związku M_2 , która nie spenetrowała żelu, gromadzi się w środku. Po zakończonej polimeryzacji stężenie dodatku w przekroju preformy jest więc różne, co powoduje rozkład wartości współczynnika załamania światła [3, 8].

Związki M_2 regulujące gradient współczynnika załamania światła w preformie powinny charakteryzować się następującymi cechami [6, 7]:

- większym współczynnikiem załamania światła niż matryca polimerowa,
- dobrą mieszalnością z matrycą polimerową — zbliżone wartości parametrów rozpuszczalności związku M_2 i polimeru,
- dużą objętością cząsteczki — większą niż objętość cząsteczki monomeru,
- wysoką temperaturą wrzenia (200—240 °C) — wyższą niż temperatura wyciągania włókna.

Ważne jest również, aby temperatura zeszklenia (T_g) rdzenia preformy była zbliżona do T_g PMMA. Stosowane dodatki powinny działać jako plastyfikatory. Istotne jest jednak przy tym dobranie takich związków M_2 , które charakteryzują się stosunkowo małym efektem plastyfikującym (związany z polarnością oraz elastycznością cząsteczki) [9], tak aby nie wpływały na wartość T_g polimeru; jednocześnie efekt ten powinien być dość wyraźny i umożliwić ciągnięcie włókien z preformy. Ponadto omawiane dodatki muszą mieć duży współczynnik załamania światła, aby już ich niewielkie stężenie powodowało w preformie duży gradient współczynnika załamania światła. Przedstawione w tabeli 1 związki chemiczne spełniają wymienione wyżej warunki: mają współczynniki załamania światła większe niż PMMA, a obecność pierścieni aromatycznych utrudnia przemieszczanie się ich w preformie nawet w temperaturze zbliżonej do T_g [4, 7, 9].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie preform przezroczystych i bez wad w postaci pęcherzy oraz zbadanie wpływu rodzaju i stężenia rodnikowego inicjatora na gradient współczynnika załamania światła preformy otrzymanej z poli(metakrylanu metylu) z udziałem bromonaftalenu stanowiącego dodawany związek M_2 regulujący rozkład właściwości optycznych.

Bromonaftalen ma duży współczynnik załamania światła (1,658) oraz wysoką temperaturę wrzenia (281 °C), spełnia więc uprzednio wymienione warunki i z tego względu może być dobrym czynnikiem regulującym rozkład współczynnika załamania światła w cylindrycznym przekroju kształtki polimeru.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Stosowano rurki z PMMA średnicy zew/wew 10/6 (Röhm GMBH, Darmstadt). Monomer stanowił metakrylan metylu (MMA, Fluka), jako inicjatory posłużyły 2,2'-azobisisobutyronitryl (AIBN) i nadtlenek benzoilu (NB). Substancją przenoszącą łańcuch był merkaptan dodecyłu (MD, Koch-Light Laboratories), a dodawanym związkami M_2 — bromonaftalen (BN, POCh).

Polimeryzacja

Polimeryzację MMA prowadzono w masie w temp. 65–85 °C w ciągu 24–50 h. Stosowano zmienne ilości inicjatorów, MD i BN.

Pomiary

Rozkład współczynnika załamania światła w preformie (zależność różnicy współczynnika załamania światła Δn od promienia preformy r) oznaczano nieniszcząco metodą dynamicznej filtracji przestrzennej za pomocą urządzenia wykonanego w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Podczas pomiaru próbkę zanurza się w cieczy imersyjnej i oświetla falą płaską w kierunku prostopadłym do osi symetrii preformy. Następnie preformę przesuwa się wzdłużnie w stosunku do średnicy, a układ optyczny mierzy kąt odchylenia padającego promienia. Rozkład współczynnika załamania światła oblicza się za pomocą odwrotnego przekształcenia Abele'a z funkcji odchylenia promienia [10].

Do pomiarów stosuje się próbki długości 2–3 cm, odcięte z przygotowanej preformy o maksymalnej średnicy 15 mm. Maksymalna liczba punktów pomiarowych wynosi 1000.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Użyty przez nas jako modyfikator współczynnika załamania światła (związek M_2) bromonaftalen nie był wcześniej opisywany w literaturze w charakterze dodatku do międzyfazowej polimeryzacji żelowej. Polimeryzację prowadziliśmy wykorzystując dwa inicjatory różniące się okresami półokowego rozpadu —

Rys. 2. Wpływ zawartości BN na rozkład różnicy współczynnika załamania światła (Δn) w preformach otrzymanych pod wpływem NB. Warunki polimeryzacji wg tabeli 2; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tej tabeli
Fig. 2. Effect of BN amount on refractive index (Δn) distribution in the preforms made with use of NB. Polymerization parameters according to Table 2. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in this Table

T a b e l a 2. Warunki międzyfazowej polimeryzacji żelowej MMA inicjowanej nadtlkiem benzoilu (stężenie NB = 0,002 mol/dm³, stężenie MD = 0,03 mol/dm³)

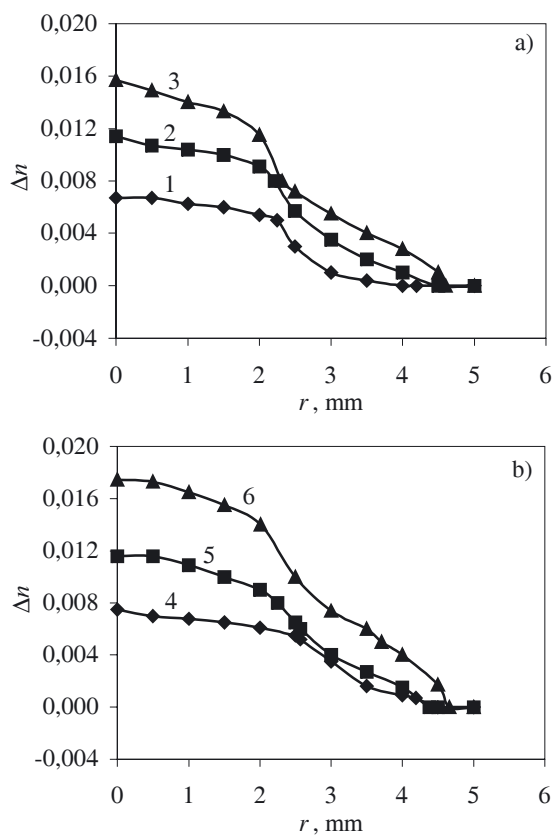
T a b l e 2. Parameters of interfacial gel polymerization of MMA initiated with NB (NB concentration equal 0.002 mol/dm³, MD concentration equal 0.03 mol/dm³)

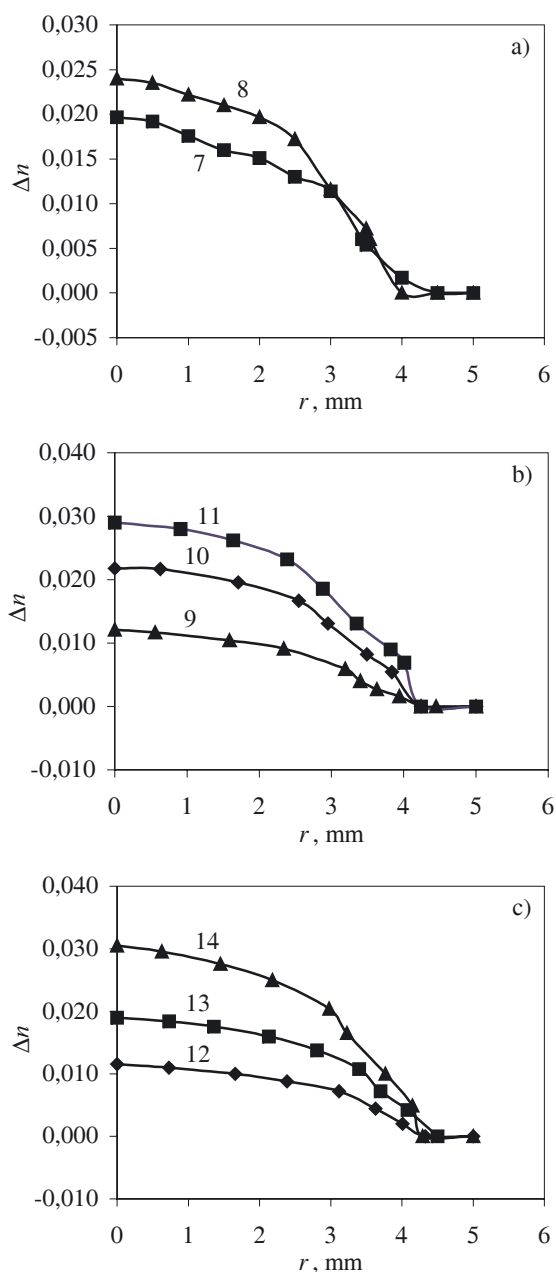
Nr preformy	Zawartość BN w MMA, % mas.	Czas (h) w temp.	
		65 °C	85 °C
1	5	1,5	24
2	9	1,5	24
3	14	1,5	24
4	5	—	25
5	9	—	25
6	17	—	25

T a b e l a 3. Warunki międzyfazowej polimeryzacji żelowej MMA inicjowanej AIBN w temp. 75 °C

T a b l e 3. Parameters of interfacial gel polymerization of MMA initiated with AIBN at temp. 75 °C

Nr preformy	Zawartość BN w MMA % mas.	C_{AIBN} mol/dm ³	C_{MD} mol/dm ³	Czas (h) w temp. 75 °C
7	12	0,001	0,01	50
8	17	0,001	0,01	50
9	9	0,001	0,02	24
10	17	0,001	0,02	24
11	24	0,001	0,02	24
12	9	0,002	0,03	24
13	17	0,002	0,03	24
14	24	0,002	0,03	24





Rys. 3. Wpływ zawartości BN na rozkład Δn w preformach otrzymanych pod wpływem AIBN. Warunki polimeryzacji wg tabeli 3; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tej tabeli

Fig. 3. Effect of BN amount on Δn distribution in the preforms made with use of AIBN. Polymerization parameters according to Table 3. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in this Table

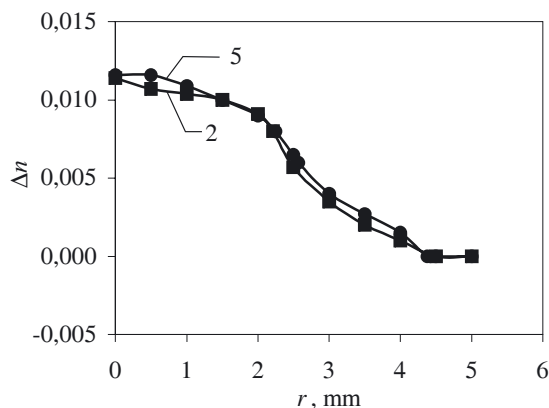
NB (2 h/ 85 °C) i AIBN (1,5 h/80 °C), w temperaturze 85 °C (NB) lub 75 °C (AIBN). Stężenia inicjatorów i merkaptanu dodecyłu (MD) oraz temperaturę reakcji dobraliśmy przy tym tak, aby w wyniku polimeryzacji otrzymać preformy bez wad w postaci pęcherzy. Składy mieszanin reakcyjnych i warunki polimeryzacji inicjowanej stałą ilością nadtlenku benzoilu w obecności stałej ilości merkaptanu dodecyłu przedstawiono w tabeli 2, a inicjowanej zmiennymi ilościami 2,2'-azo-

bisizobutyronitrylu wobec zmiennych ilości MD — w tabeli 3.

Rysunki 2 i 3 przedstawiają rozkład współczynnika załamania światła w preformach otrzymanych w warunkach opisanych, odpowiednio, w tabelach 2 i 3. Kształty krzywych świadczą o tym, że podczas polimeryzacji bromonaftalen penetruje warstwę żelu i zmienia współczynnik załamania światła na długości promienia preformy (gradient). Preformy, do których otrzymania użyto większej ilości bromonaftalenu wykazują większy maksymalny współczynnik załamania światła, niezależnie od rodzaju użytego inicjatora (krzywe 3 i 6 na rys. 2 oraz krzywe 8, 11 i 14 na rys. 3).

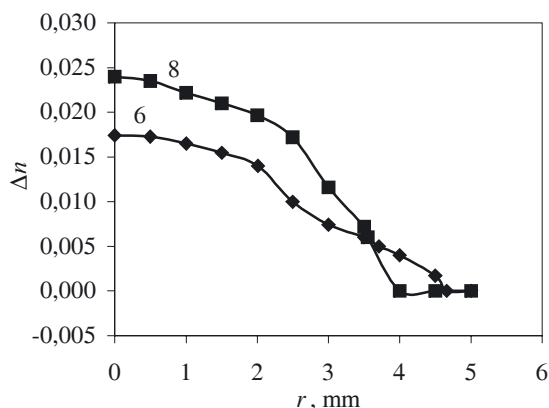
Rozkład współczynnika załamania światła w preformach, w których przypadku początkowy etap polimeryzacji zachodził w temp. 65 °C (rys. 4, krzywa 2) jest taki sam jak w preformach otrzymanych w temp. 85 °C (rys. 4, krzywa 5). Można zatem wnioskować, że szybkość etapu inicjowania nie wpływa na czas dyfuzji bromonaftalenu do żelu.

Na rysunku 5 przedstawiono gradienty Δn w preformach, które mają taką samą zawartość bromonaftalenu (17%), lecz zostały otrzymane przy użyciu różnych inicjatorów. W preformie 6 (inicjator NB) monomer i dodatek bardzo głęboko spęczniły ściankę wewnętrzną rurki z PMMA (1,5 mm w obszarze 5—3,5 mm na osi r), ale niewiele BN spenetrowało żel. W preformie 8 (inicjator AIBN) spęczniony został 1mm rurki (w obszarze 5—4 mm na osi r), lecz do powstałego żelu dostało się dużo bromonaftalenu i nastąpił skok w gradientie współczynnika załamania światła. Maksymalna wartość współczynnika załamania światła w preformie 6 jest mniejsza niż w preformie 8, ponieważ w tej pierwszej preformie dodatek rozłożył się na większej powierzchni i w środku preformy skupiło się go mniej.



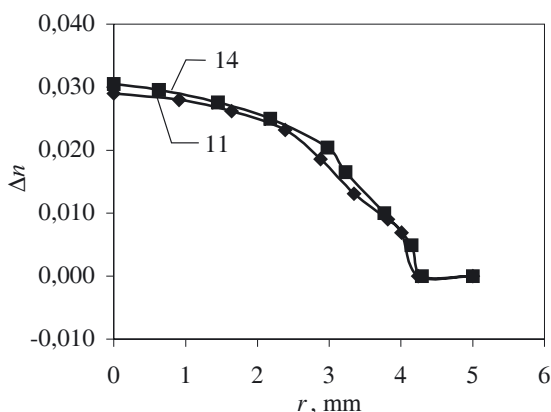
Rys. 4. Wpływ temperatury inicjowania polimeryzacji MMA pod wpływem NB na rozkład Δn w preformach; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tabeli 2

Fig. 4. Effect of initiation temperature of MMA polymerization with use of NB on Δn distribution in the preforms. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in the Table 2



Rys. 5. Rozkład Δn w preformach o jednakowej zawartości BN, lecz otrzymanych w odmiennych pozostałych warunkach polimeryzacji (różnice w rodzaju i stężeniu inicjatora oraz stężeniu MD); numery krzywych odpowiadają numerom preform w tabelach 2 i 3

Fig. 5. Δn distribution in the preforms containing the same amount of BN but polymerized in different other parameters of reaction (different types and concentrations of initiators as well as MD concentrations). The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in the Table 2 and 3

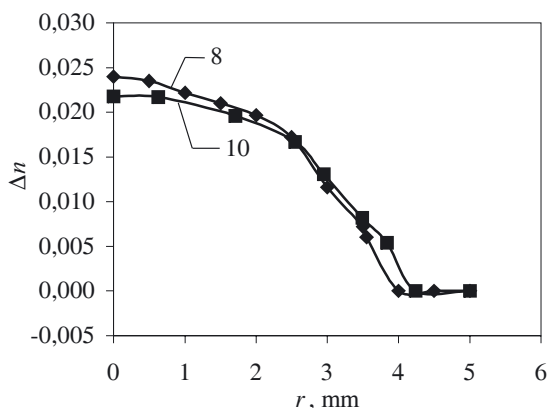


Rys. 6. Wpływ jednoczesnej zmiany stężenia AIBN i MD w polimeryzacji MMA na rozkład Δn w preformach; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tabeli 3

Fig. 6. Effects of simultaneous changes of AIBN and MD concentrations in MMA polymerization on Δn distribution in the preforms. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in the Table 3

Rysunek 6 przedstawia rozkłady współczynnika załamania światła w dwóch preformach zawierających 24 % BN, lecz otrzymanych w warunkach różnych stężeń AIBN i MD (por. tabela 3). Obie krzywe mają taki sam kształt, co świadczy o tym, że w badanych warunkach polimeryzacja i dyfuzja przebiegają podobnie.

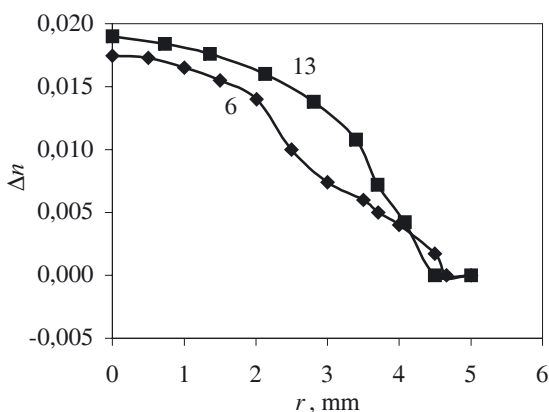
Porównanie gradientów Δn preform, które różniły się ilością merkaptanu dodecyłu, ilustruje rys. 7. Przenośnik reguluje ciężar cząsteczkowy polimeru zakończając wzrost rosnącej makrocząsteczki i przenosząc łańcuch kinetyczny na inną cząsteczkę monomeru; sprawia



Rys. 7. Wpływ stężenia MD w polimeryzacji MMA (w warunkach jednakowego stężenia AIBN) na rozkład Δn w preformach; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tabeli 3

Fig. 7. Effects of MD concentration in MMA polymerization (at equal AIBN concentration) on Δn distribution in the preforms. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in the Table 3

to, że na początkowym etapie procesu w mieszaninie reakcyjnej znajduje się dużo krótkich łańcuchów PMMA. Mieszanina taka jest łatwiej penetrowana przez monomer oraz dodatek, a jednocześnie przedłużony zostaje czas pęcznienia ścianki wewnętrznej rurki z PMMA. Preforma o większym stężeniu MD (krzywa 10) ma cieńszy płaszcz (0,8 mm) niż preforma o mniejszym jego stężeniu (krzywa 8, 1 mm), czyli proces dyfuzji zachodził tam dłużej. Jednak ze względu na to, że dodatek rozłożył się na większej powierzchni preformy 10, maksymalny współczynnik załamania światła w jej środku (współrzędna 0 mm) jest mniejszy niż w preformie 8.



Rys. 8. Wpływ temperatury polimeryzacji (zależnej od rodzaju użytego inicjatora) na rozkład Δn w preformach o jednakowej zawartości BN; numery krzywych odpowiadają numerom preform w tabelach 2 i 3

Fig. 8. Effect of polymerization temperature (dependent on initiator type) on Δn distribution in the preforms of identical BN concentration. The numbers of curves correspond to the numbers of preforms in the Table 2 and 3

Rysunek 8 pokazuje krzywe rozkładu współczynnika załamania światła w preformach zawierających 17 % bromonaftalenu, otrzymanych pod wpływem NB w temp. 85 °C (preforma 6 w tabeli 2) lub AIBN w temp. 75 °C (preforma 13 w tabeli 3) użytych w takim samym stężeniu. Jak widać, kształt krzywej odpowiadającej preformie 13 jest bardziej zbliżony do paraboli, czyli do idealnego gradientowego rozkładu współczynnika załamania światła, niż w przypadku preformy 6. Wyniki te obrazują więc wpływ rodzaju inicjatora, a tym samym temperatury polimeryzacji, na gradient właściwości optycznych.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych przez nas badań wynika, że:

— Rozkład współczynnika załamania światła w preformach PMMA zależy od zawartości bromonaftalenu, rodzaju i stężenia inicjatora oraz stężenia substancji przenoszącej łańcuch, natomiast w niewielkim stopniu od temperatury inicjowania polimeryzacji MMA.

— Preformy o najbardziej zbliżonym do idealnego gradientu współczynnika załamania światła otrzymuje się wówczas, gdy zawartość bromonaftalenu wynosi 17 %, a inicjator polimeryzacji stanowi azobisisobutyronitryl, a nie nadtlenek benzoilu.

— Istnieje współzależność wpływu na przebieg polimeryzacji między stężeniem inicjatora (AIBN) a stężeniem merkaptanu dodecyłu. Z tego względu, aby otrzy-

mać preformy bez wad w postaci pęcherzy, wraz ze zwiększeniem stężenia AIBN (z 0,001 M do 0,002 M) należy zwiększyć udział MD (z 0,02 M do 0,03 M).

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego KBN 7 T08E 035 20.

LITERATURA

1. Daum W., Krausner J., Zamzow P. E., Ziemann O.: „POF — Polymer Optical Fiber for Data Communication”, Springer, 2002.
2. Zubia J., Arrue J.: *Opt. Fiber Technol.* 2001, **7**, 101.
3. Koike Y., Ishigure T., Nihei E.: *J. Light. Technol.* 1995, **13**, 1475.
4. Liu J. H., Liu H. T.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 3285.
5. Park O. O., Cho H. S., Lee E. G.: Proc. International Conference POF'2001, 341.
6. Sato M., Ishigure T., Koike Y.: *J. Light. Technol.* 2000, **18**, 952.
7. Sato M., Hirai M., Ishigure T., Koike Y.: *J. Light. Technol.* 2000, **18**, 2139.
8. Zhang O., Wang P., Zhai Y.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7874.
9. Pielichowski J., Puszyński A.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT Warszawa 1998.
10. Urbańczyk W., Pietraszkiewicz K., Woźniak W. A.: *Opt. Eng.* 1992, **31**, 491.