

光共重合法によるプラスチック GRIN ロッドの 屈折率分布制御*

大塚 保治・小池 康博

慶応義塾大学理工学部応用化学科 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1

(1983年8月15日受理)

The Plastic GRIN Rod Prepared by the Photocopolymerization Process—Control of the Refractive-Index Distribution

Yasuji OHTSUKA and Yasuhiro KOIKE

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University,
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

Plastic GRIN (Gradient-Index) rods with various profiles of refractive-index distributions were successfully obtained by the photocopolymerization process. We propose a mechanism to form radial GRIN by photocopolymerization in multimonomer systems. By developing the computer program which calculates the physical constants of polymers from the chemical structure, and which predicts the index-profile of the GRIN rod on the basis of the above mechanism, the index profiles of the GRIN rods fabricated were tightly controlled.

1. 緒 言

屈折率分布が(1)式で表わされる Gradient-Index (GRIN) 型ファイバーおよびロッドは、広伝送帯域光通信ファイバーとして、また新しい微小光学素子(ロッドレンズ)として多大の注目を浴びている¹⁾。

$$n(r) = n(0) \left(1 - \frac{1}{2} Ar^2 \right) \quad (1)$$

ここで、 $n(0)$ は中心軸の屈折率、 $n(r)$ は中心軸から r の距離における屈折率、 A は屈折率分布定数である。われわれは、“二段階共重合法”²⁾ および特殊な“光共重合法”³⁾ によりプラスチック GRIN ロッドを作製しうることを報告してきた。これらの方法はイオン交換法により得られる“セルフォック”ガラスレンズ⁴⁾ に比べ、温和な条件で、また短時間で作製しうる大きな特徴である。二段階共重合法による GRIN ロッドはポリマーが網目状構造であるため延伸は不可能であるが、光共重合法により得られるロッドはポリマーが線形構造であるため熱延伸することにより容易に GRIN ファイバー⁵⁾ とすることができる。

本論文では、まず光共重合法の概要と原理について述

べる。次にポリマーの種々の物理定数(屈折率、アッペ数、密度など)の予測、光共重合法に適するモノマー群の選択方法、さらにそれらのモノマー群から得られる GRIN ロッドの屈折率分布の予測について説明する。上記シミュレーションに基づき、さまざまな屈折率分布パターンを有する GRIN ロッドを作製することができたので報告する。

2. プラスチック GRIN ロッドの作製

まず、開始剤を含む n 種類のモノマー (M_1, M_2, \dots, M_n) 混合液をガラス管に注入する。そのガラス管を垂直にセットし、軸中心に自転させながら側面から 7cm の幅で紫外線照射を行ないゲル相(共重合相)をガラス管内壁から徐々に析出させる。このとき、気泡を含まない軸方向に均一な GRIN ロッドを得るため、紫外線ランプは一定速度(約 1 mm/min)で上昇させる。したがって、ゲル相は **Fig. 1** のように析出してくる。

ガラス管内のモノマーからポリマーへの転化率 P が P_c (≒ 25 wt%) に達したとき、ポリマー含有率 P_0 のゲル相がガラス管内壁に析出し始める。さらに紫外線照射を続けることによりゲル相の厚みは徐々に増加し、ゲル相が中心軸に達して液体相(残存モノマー相)が消滅したときの転化率を P_f とする。紫外線照射後に熱処理を

* 第8回光学シンポジウム(1983年6月20日、東京)において講演

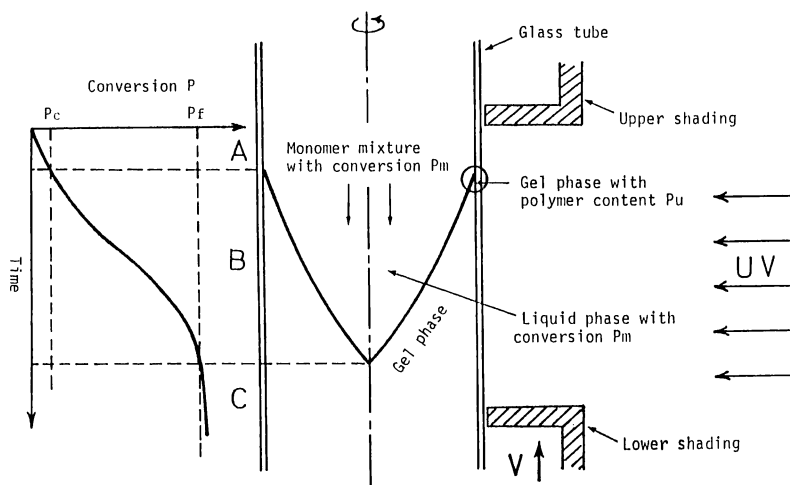


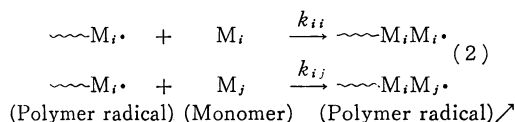
Fig. 1 Schematic representation of the photocopolymerization process at a steady state.

行ない重合を完結させる。

したがって、低転化率のとき ($P > P_c$) に生成する共重合体はガラス管内壁付近に析出し、高転化率になるに従い生成する共重合体は中心軸付近へと析出する。ゆえに、転化率 P の上昇に伴い生成する共重合体の屈折率が増加する場合、周辺から中心軸に向かって徐々に屈折率が增大する。以下に述べる手法により屈折率分布を制御すれば、ロッド全域にわたり (1) 式の分布を有する GRIN ロッドが得られる。

3. 転化率の上昇に伴う共重合体の屈折率変化

異なる M_i と M_j モノマーの共重合反応式を (2) 式に示す。



$$D = \begin{vmatrix} \left([M_1] - \sum_{k=1}^n \frac{[M_k]}{r_{1k}} \right) & \frac{[M_1]}{r_{21}} & \dots & \frac{[M_1]}{r_{n1}} \\ \frac{[M_2]}{r_{12}} & \left([M_2] - \sum_{k=1}^n \frac{[M_k]}{r_{2k}} \right) & \dots & \frac{[M_2]}{r_{n2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{[M_n]}{r_{1n}} & \frac{[M_n]}{r_{2n}} & \dots & \left([M_n] - \sum_{k=1}^n \frac{[M_k]}{r_{nk}} \right) \end{vmatrix} = 0$$

(4) 式の微分方程式を数値計算で解くことにより、モノマーからポリマーへの転化率 P (wt%) の上昇に伴い生成する共重合体の組成がどのように変化するかを算出することができる。このとき、転化率 P における残存モノマー相中の M_k モノマーの重量分率 x_k は (5) 式となる。

k_{ii}, k_{ij} は重合の生長反応速度定数である。ここでモノマー反応性比 r_{ij} は (3) 式で定義される。

$$r_{ij} = k_{ii}/k_{ij} \quad \left(\begin{array}{l} i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n \\ i \neq j \end{array} \right) \quad (3)$$

混合モノマー中のそれぞれのモノマーのモル分率が $[M_1], [M_2], \dots, [M_n]$ のとき生成する共重合体 (ポリマー) において、ある M_i と M_j モノマーユニットのモル比 $d[M_i]/d[M_j]$ は (4) 式となる⁶⁾。

$$\frac{d[M_i]}{d[M_j]} = \left(D_{ii} \sum_{k=1}^n \frac{[M_k]}{r_{ik}} \right) / \left(D_{jj} \sum_{k=1}^n \frac{[M_k]}{r_{jk}} \right) \quad (4)$$

ここで $r_{ii} = r_{jj} = 1$ である。また D_{ii} と D_{jj} は次の n 次行列式からそれぞれ i 行 i 列および j 行 j 列を除いた小行列である。

$$x_k = \frac{x_{k0} - \int_0^P y_k dP}{1 - P} \quad (5)$$

$$y_k = m_{kd}[M_k] / \sum_{k=1}^n m_{kd}[M_k]$$

ここで y_k は転化率 P のとき生成する共重合体中の M_k

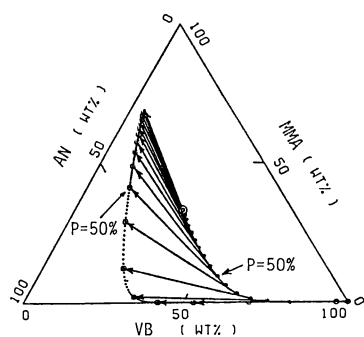


Fig. 2 The change of the remaining monomer composition (tail end of arrow) and the composition of the copolymer formed at each monomer composition, with $P=5k$ wt% ($k=0, 1, 2, \dots$) in MMA-AN-VB system. A double circle expresses the monomer feed composition.

モノマーユニットの重量分率, m_k は M_k モノマーの分子量, x_{k0} は M_k モノマーの仕込み組成(重量分率)を示す. さらに, Lorentz-Lorenz 式を拡張して共重合体の構造単位に対するモル屈折の相加性を仮定すると, 転化率 P で生成する共重合体の屈折率 n は(6)式となる.

$$n = \sqrt{\frac{1+2\varphi}{1-\varphi}} \quad (6)$$

$$\varphi = \frac{\sum_{k=1}^n \left(\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \cdot \frac{m_{kd}[M_k]}{\rho_{pk}} \right)}{\sum_{k=1}^n \left(\frac{m_{kd}[M_k]}{\rho_{pk}} \right)}$$

ここで, n_k および ρ_{pk} は M_k ホモポリマーの屈折率および密度である. こうして, n 元モノマー系に対し, 転化率 P の上昇に伴い生成する共重合体の屈折率変化を算出することができる.

まず三元モノマー系を例に, 転化率 P の上昇に伴う生成共重合体の組成変化の計算結果を **Fig. 2** に示す.

モノマー系はメタクリル酸メチル (MMA)-アクリロニトリル (AN)-安息香酸ビニル (VB) であり, 本モノマー系により, ロッド全域にわたり(1)式の屈折率分布を有する GRIN ロッドが実際に作製された(後述). 三角座標中心の二重丸 (MMA/AN/VB=1/1/1(wt/wt/wt)) は仕込みモノマー組成を示す. 転化率 P が 5 wt% ずつ増加した場合の残存モノマー組成は黒丸(矢印の始点)で, またそれぞれの転化率における瞬間共重合体組成は白丸(矢印の先端)で表わされる. したがって, おのおのの矢印の先端を結んだ点線は, モノマー転化率の上昇に伴い生成する共重合体の組成がどのように変化するかを示している. まず転化率 0% の付近, つまり重合初期

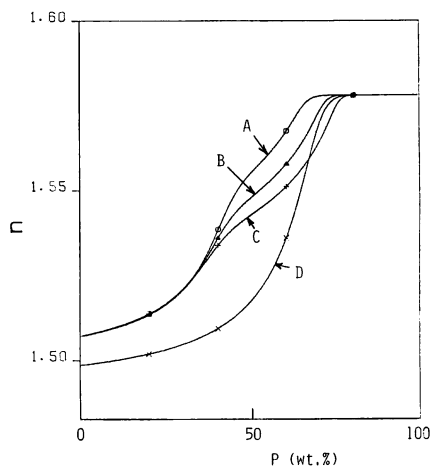


Fig. 3 The calculated values of refractive index of the copolymer formed at conversion P . MMA/AN/VB(wt/wt/wt); A: 1/1/3, B: 1/1.5/3, C: 1/2/3, D: 1/0/1.

段階では MMA ユニートを多く含んだ共重合体が析出し, 重合の進行とともに生成共重合体中の MMA 組成は減少し, 逆に AN 組成が増加する. そして高転化率では VB ホモポリマーに近い共重合体が生成されることがわかる.

次に, やはり MMA-AN-VB 系を例とし, 転化率 P のときに生成する共重合体の屈折率 n の計算結果を **Fig. 3** に示す. つまり, (6)式を用いて, **Fig. 1** で求めた共重合体組成を屈折率に変換したものである. 曲線 D は MMA/VB=1/1 の二元モノマー系共重合の場合である. 低転化率で生成する共重合体の屈折率はあまり変化しないが, $P=60$ wt% 付近から屈折率が急激に高くなる. したがって, **Fig. 1** の光共重合概略図と対応して考えると, 低転化率で生成する共重合体はガラス管内壁付近に析出するため, ロッド周辺部では屈折率分布はなだらかであり, 中心軸付近で急激な屈折率分布を有する GRIN ロッドが得られることになる. 現在までに作製された二元モノマー系 GRIN ロッドはすべて上記の傾向を示す⁵⁾. 一方, AN を加えた三元モノマー系(曲線 A, B, C)の場合, $P=75$ wt% ($\approx P_i$) 付近まで比較的なだらかに屈折率が増加している. これはロッド全域にわたり屈折率分布を(1)式に制御できる可能性を示す¹²⁾.

4. モノマー系の選択

本光共重合法に適するモノマーを選び出すため, ポリマーの密度⁷⁾, 屈折率 n_D , アッペ数^{8,9)}, 溶解性パラメ

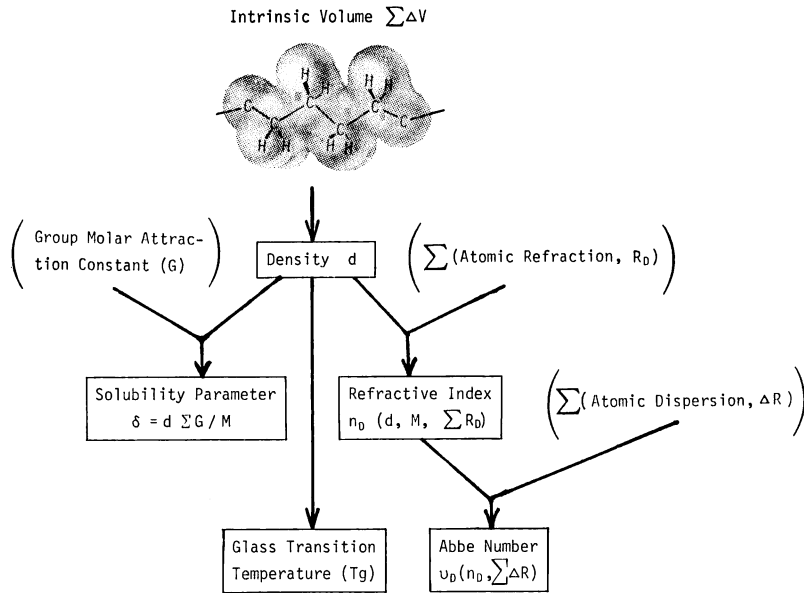


Fig. 4 The summary of the calculation to predict the physical properties of polymer.

Table 1 The calculated values of the physical constants of the selected polymers.

Polymer	n_D	Abbe No.	Density (g/cm^3)	δ [(cal/cm^3) $^{1/2}$]	T_g ($^{\circ}C$)
Poly (MMA)	1.494	55.8	1.17	9.20	118
	(1.492) *	(56.3)	(1.19)	(9.0-9.5)	(105)
Poly (styrene)	1.605	33.9	1.07	9.28	109
	(1.60)	(30.8)	(1.07)	(9.1)	(100)
Poly (ethylene dimethacrylate)	1.508	56.7	1.24	9.62	81
	(1.506)	(53.4)	(1.24)	(—)	(—)

* The values in parentheses are the observed data.

ータ δ^{10} , ガラス転位温度 T_g^{11} を化学構造式から求めるコンピュータプログラムを作成した. 計算方法の概要を Fig. 4 に示す.

まず, ポリマーを構成する原子の大きさ, 結合距離, 結合様式からポリマー自身の体積を求め, これより密度を計算する. その密度と Σ (原子屈折) から屈折率 n_D を算出する. さらに Σ (原子分散) を求めアッペ数が得られる. 先に求めた密度と group molar attraction 定数 G から, 共重合体の透明性を予測するのに重要な溶解性パラメータ δ が算出される. 計算結果例を Table 1 に示す. 括弧の中の数字は測定値であり, 比較的良好一致することがわかる. さまざまなポリマーに対し Table 1 の予測を行ない光共重合に適するモノマー群を選び出した.

次に選び出されたモノマーのうち, たとえば(1)式の

屈折率分布を有する GRIN ロッドを作製するためには, 三元モノマー系 (M_1 - M_2 - M_3) において以下の条件を満足する系を選び出した. すなわち「(3)式のモノマー反応性比が $r_{12} > 1, r_{21} < 1, r_{13} > 1, r_{31} < 1, r_{23} > 1, r_{32} < 1$ であるとき, $n_1 < n_2 < n_3$ であること」この条件の下では (2), (3)式からわかるように, 低屈折率ポリマーを与えるモノマーより順に重合が進む. 本条件を満足する三元モノマー系としては, MMA-AN-VB 系のほかに MMA-アクリル酸ベンジル(BzA)-VB 系などがあげられる. それらの反応性比とそれぞれのホモポリマー屈折率を Table 2 に示す.

5. GRIN ロッドの屈折率分布の予測

われわれは, 異なる n 種類のモノマーを光共重合した場合, どのような屈折率分布を有する GRIN ロッドが

Table 2 Monomer reactivity ratios, and refractive indices of homopolymers.

M ₁	M ₂	M ₃	r ₁₂	r ₂₁	r ₁₃	r ₃₁	r ₂₃	r ₃₂
MMA (1.49)*	AN (1.52)	VB (1.58)	1.34	0.12	8.52	0.07	5.0	0.05
MMA (1.49)	BzA (1.56)	VB (1.58)	2.66	0.29	8.52	0.07	1.51	0.08

* The values in the parentheses represent the refractive indices n_D of the corresponding homopolymers.

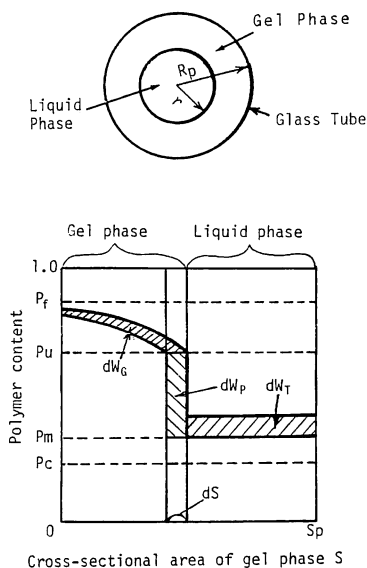


Fig. 5 Formation of the gel phase in the glass tube during the photocopolymerization process.

得られるかを予測するコンピュータプログラムを開発した¹²⁾. 詳細は文献12)を参照されたい. ここではその原理とロッド半径方向の屈折率分布形成機構の概要を述べる.

まず, **Fig. 1**においてガラス管内にモノマー混合液1gの円筒を考える. ガラス管内壁から析出したゲル相のドーナツ状断面積が S のとき, それぞれの位置におけるポリマー含有率を**Fig. 5**に示す. dW_T , dW_P , dW_G は, 新たな重合によりそれぞれの位置で増加したポリマー量の微分, dS は新たに生成したゲル相断面積の微分である. ここで以下のことを仮定する. 「液体相(中心部に残存するモノマー相)のポリマー含有率 P_m はゲル相の厚みが増すにつれ徐々に増加する. 系内の重合による体積収縮部分には, 常にポリマー含有率 P_m のモノマー混合液が上部より補給される.」ゲル相が中心軸まで析出したら熱処理により重合が完結した後の殻 dS の体積 dV は(7)式で, その殻内の共重合体中の M_k モ

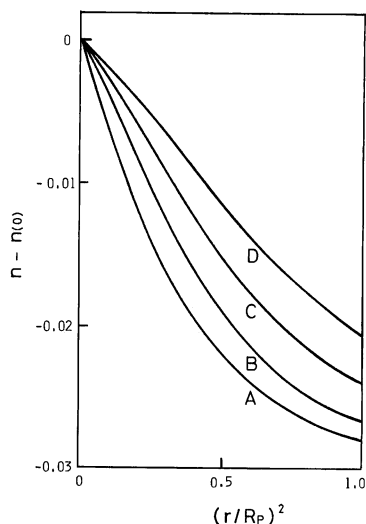


Fig. 6 The calculated refractive-index distributions for MMA-BzA-VB monomer system. MMA/BzA/VB (wt/wt/wt); A: 3/0/1, B: 2.5/0.5/1, C: 2/1/1, D: 1.5/1.5/1.

ノマーユニットの組成(重量分率) Y_k は(8)式で与えられる.

$$dV = \frac{dW_P}{P_u - P_m} \left\{ (1 - P_u) \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{\rho_{pk}} + \sum_{k=1}^n \int_{P_c}^{P_m} \frac{y_k}{\rho_{pk}} dP_m + \sum_{k=1}^n \frac{x_{k0} - (1 - P_c)x_{kc}}{\rho_{pk}} \right\} + dW_P \sum_{k=1}^n \frac{y_k}{\rho_{pk}} \quad (7)$$

$$Y_k = (1 - P_u)x_k + (x_{k0} - x_{kc} + x_{kc}P_c) + \int_{P_c}^{P_m} y_k dP_m + (P_u - P_m)y_k \quad (8)$$

ここで x_{kc} は系内の転化率 P が P_c に達したときの, 残存モノマー中の M_k モノマー重量分率である. GRINロッドの中心軸からの距離 r は(7)式と次の関係にある.

$$(r/R_p)^2 = 1 - S/S_p = 1 - V/V_P \quad (9)$$

R_p , S_p はロッドの半径および断面積, V_P は**Fig. 5**の

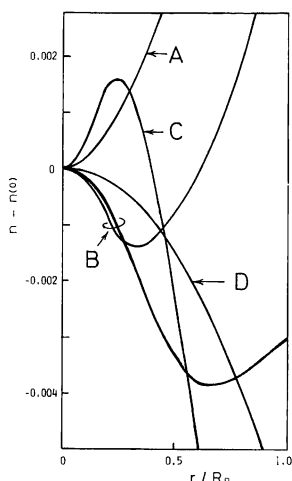


Fig. 7 Representative index-distributions of the GRIN rods fabricated by the photopolymerization.

説明で定義した円筒の全体積である。したがって、(7)~(9)式より、中心軸から r の距離における共重合体組成が算出される。屈折率に変換して、 n 元モノマー系 GRIN ロッドの屈折率分布が最終的に得られる。

MMA-BzA-VB 系 GRIN ロッドの屈折率分布計算結果を Fig. 6 に示す。横軸は $(r/R_p)^2$ であるので、(1)式に従う分布は直線となる。MMA-VB の二元モノマー系 (曲線 A) に BzA を徐々に加えることにより、屈折率分布が徐々に(1)式に近づいていくことがわかる。これらの傾向は実験結果とかなりよく一致した。

6. 屈折率分布特性

光共重合法では、(1)式の分布以外にさまざまな分布パターンを有するロッドを作製することができる。それらの分布パターンに適するモノマー系の選択方法および屈折率分布の予測については改めて報告する予定である。上記シミュレーションを基に 4 元モノマー系までのさまざまな GRIN ロッドを作製し、その屈折率分布を横方向干渉法¹³⁾により測定した結果を Fig. 7 に示す。

曲線 A は周辺まで屈折率が単調増加し凹レンズ作用を示すのに対し、曲線 B, C のロッドはいわゆる W 型および逆 W 型の分布を有する。B のロッドは熱延伸して容易に W 型 GRIN ファイバーとすることができる。中心付近の二次分布領域から外れた迷光はすべて周辺へ発散される。新たにクラッド層を付ける必要がなく、またコアとクラッドの境界での構造不斉が存在しないため、新しい GRIN 型通信ファイバーとして使用できる可能

性がある。

曲線 D は MMA-AN-VB 系ロッドの屈折率分布であり、1/4 ピッチに切断研磨したロッドレンズは健全域にわたり球面収差の少ない凸レンズ特性を示した¹²⁾。ロッドレンズとしての理想分布は、厳密には(10)式において $h_4=2/3$, $h_6=-17/45$ のときに与えられる。

$$n^2(r) = n^2(0) \{1 - (gr)^2 + h_4(gr)^4 + h_6(gr)^6 + \dots\} \quad (10)$$

曲線 D のロッドは屈折率分布定数 $g=0.08 \text{ mm}^{-1}$, $h_4=-2.8$ であった。シミュレーションの例に用いた MMA-BzA-VB 三元モノマー系においても、ロッド全域にわたり球面収差の少ない凸レンズ特性を有する GRIN ロッドが得られた。

7. 結 論

n 元モノマー系光共重合の屈折率分布形成機構を明らかにし、プラスチック GRIN ロッドの屈折率分布を広い範囲にわたり制御することを試みた。まず、ポリマーの諸物性を予測し、光共重合に適する n 元モノマー系を選び出し、その系から得られる GRIN ロッドの屈折率分布を予測する一連のコンピュータシステムを開発した。その予測に基づき、現在までに、大きく四つの屈折率分布パターン (Fig. 7) を有する GRIN ロッドが実験的に得られた。

文 献

- 1) 4th Topical Meeting on Gradient-Index Optical Imaging System, Kobe, July (1983).
- 2) Y. Ohtsuka and T. Sugano: Appl. Opt., **22** (1983) 413.
- 3) Y. Koike and Y. Ohtsuka: Appl. Opt., **22** (1983) 418.
- 4) I. Kitano, K. Nishizawa and A. Momokita: Appl. Opt., **21** (1982) 1017.
- 5) Y. Koike, Y. Kimoto and Y. Ohtsuka: Appl. Opt., **21** (1982) 1057.
- 6) C. Walling and E.R. Briggs: J. Am. Chem. Soc., **67** (1945) 1774.
- 7) G.L. Slonimskii, A.A. Askadskii and A.I. Kitagorodskii: Vysokomol. Soedin. Ser. A, **12**, 3 (1970) 494.
- 8) 大塚保治: 高分子, **27** (1978) 90.
- 9) 大塚保治: 光学材料・部品の加工技術(総合技術センター, 1983) p. 183.
- 10) J. Brandrup and E.H. Immergut: *Polymer Handbook* (Wiley-Interscience, New York, 1975) Chap. IV, p. 339.
- 11) A.A. Askadskii and G.L. Slonimskii: Vysokomol. Soedin. Ser. A, **13**, 8 (1971) 1917.
- 12) Y. Ohtsuka and Y. Koike: Appl. Opt., **23** (GRIN 4 Special Issue) (1984) to be published.
- 13) Y. Ohtsuka and Y. Koike: Appl. Opt., **19** (1980) 2866.