

梯度型聚合物光纤的制备方法及其研究进展

马素德¹ 丁文² 王朋国¹ 钟力生¹ 徐传骧¹

(1. 西安交通大学电气工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安交通大学电子与信息工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 数字视频信号等的发展对传输介质带宽的要求越来越高, 具有较大带宽的梯度型聚合物光纤(GI-POF)成为世界范围内的研究热点。详细介绍了近 10 年来研究较多的制备 GI-POF 的 3 种方法, 分析了各种方法的优缺点。界面凝胶共聚法已经比较成熟, 现有缺陷是其本身所固有的, 难有大的突破; 多层共挤法适合大规模生产, 近年来取得了较大进展, 工业化生产前景广阔; 离心共聚法的应用有限, 前景不明朗。对未来 GI-POF 制备方法的研究进行了展望, 认为多层共挤法将成为 GI-POF 的主流制造方法。

关键词: 梯度型聚合物光纤; 界面凝胶聚合; 多层共挤; 离心共聚

中图分类号: TQ320.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)10-0015-04

Preparation methods and their development of graded-index polymer optical fibers

MA Su-de¹, DING Wen², WANG Peng-guo¹, ZHONG Li-sheng¹, XU Chuan-xiang¹

(1. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The development of digital video frequency signals *etc.* places a strict requirement to the transmission media, so the graded-index polymer optical fibers (GI-POFs) with a wide bandwidth have been a research topic in the world. Three ways for preparing GI-POFs, which great efforts have been put on for the ten years, are introduced in details and merits and demerits of each one are also analyzed. The interfacial-gel polymerization technique is a mature one and the existing shortcomings are not to be breached easily because they are natural-born. The co-extrusion process is fit for the large-scale production and that has acquired great progress lately, which has a wide foreground of industrialization. The copolymerization in a centrifugal field can only be used limitedly and its foreground maybe unclear. It is expected that the co-extrusion process is likely to be a main way of preparing GI-POFs.

Key words: graded-index polymer optical fibers; interfacial-gel polymerization; co-extrusion process; copolymerization in a centrifugal field

光导纤维是一种由介质材料制成的细丝状传播光功率的传输线, 又称光学纤维, 简称光纤。聚合物光纤是指以聚合物为介质材料制成的光纤, 也称为高聚物光纤、有机光线或塑料光纤。按其横截面上折射率的分布可以分为折射率呈阶跃性变化的阶跃型聚合物光纤(SI-POF)和折射率呈梯度性分布的梯度型聚合物光纤(GI-POF)。GI-POF 与 SI-POF 相比较, 模式色散小得多, 因而带宽远较后者为大。已经制出了每 100 m 距离上传输速率达 3 Gbit/s 的 GI-POF, 并且这一纪录还在不断被打破。随着数字视频信号等的发展对传输介质带宽的要求越来越高, GI-POF 的研究已成为世界范围内的热点问题。

1 界面凝胶共聚法

20 世纪 80 年代末, Koike^[1-4] 提出了界面凝胶

法制备 GI-POF, 之后他及其合作者们不断对这一方法进行了改进^[5-9], 近年来国内也有研究^[10-11]。这种方法的原理是利用了聚合过程中的凝胶效应^[12], 如图 1 所示。

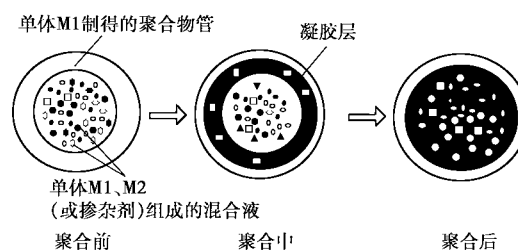


图 1 界面凝胶法制备 GI-POF 原理图

其制备过程为:

(1) 制管。选用高度透明的不定形聚合物, 比如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等制备聚合物管, 管子

收稿日期: 2004-04-21; 修回日期: 2004-07-27

基金项目: 教育部“985”工程和“211”工程二期资助项目

作者简介: 马素德(1976-), 男, 博士生; 徐传骧(1935-), 男, 副教授, 博士生导师, 近年主要从事介电与功能材料方面的研究, 通讯联系人, 029-82664034, xucx@mail.xjtu.edu.cn。

的制造常采用离心法,即依靠离心力的作用,使单体均匀附着在管状容器的内壁上聚合而成。

(2)制棒。早期的方法是共聚法,即选用 2 种单体 M_1 和 M_2 (对应折射率为 n_1 和 n_2 ,竞聚率为 r_1 和 r_2 ,其中 M_1 与聚合物管所用单体为同种物质,且 $n_1 < n_2$ 、 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$)注入聚合物管中在一定条件下聚合,此时单体将聚合物管内壁溶解形成一个薄的凝胶层。由于凝胶效应及 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$,因此在靠近管壁地方形成的共聚物中 M_1 所占比例高,并沿指向管子中心的方向递减,而 M_2 所占比例相应增大。又由于 $n_1 < n_2$,因此聚合完成时即形成折射率在聚合物棒(称为预制棒)径向的梯度分布。这种方法所选用的单体需满足 $n_1 < n_2$ 、 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$ 的条件,导致可用单体的选择受到限制,同时共聚得到的预制棒中局部存在相分离,所得光纤损耗较大,后来 Ishigure 等提出了一种改进的方法——掺杂法。

掺杂法与共聚法的主要区别在于前者不采用 2 种单体共聚,而是将一种单体、掺杂剂(折射率及分子体积比单体大的惰性物质)、引发剂直接注入聚合物管中。由于凝胶效应,单体在管子内壁较快聚合并逐渐向中心处推进。而掺杂剂不断被已聚合的单体向中心推进。在较靠近管子内壁的位置掺杂剂浓度很小,相应的靠近中心的位置浓度逐渐增大,这样就形成了折射率沿径向的梯度分布。这种方法的适用范围大大增加,所得光纤损耗也较小。

(3)成纤。将制得的预制棒在惰性气体保护下熔融、拉丝,制得光纤。

理论上讲,光纤的折射率分布与预制棒的折射率分布是一致的。通过对掺杂剂(共聚单体 M_2)、链转移剂、引发剂种类和用量的选择,以及对聚合温度等因素的控制就可以控制预制棒折射率的分布。

用这种方法已经成功地制出了在 100 m 距离上传输速率达 Gbit/s 级的 GI-POF,其制备工艺已较成熟。目前,日本、美国等国的商品化 GI-POF 大都用这种方法生产,如日本三菱人造丝公司(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)的产品。

界面凝胶法属于间歇性生产方式,最终所得光纤的长度决定于事先制得的光纤预制棒的长度和直径,欲得到更长的光纤,必须预先制得更长和更粗的光纤预制棒,当预制棒直径较大时,其折射率曲线顶部会变得平坦,即带宽性能变差;欲制得很大长度的没有缺陷的预制棒难度也相当大,这些非常不利于生产效率的提高;在间歇生产过程中,原材料容易受到污染而导致光纤损耗增大;折射率的分布很大程

度上取决于材料,如果单纯从工艺条件来控制其折射率的分布几乎不太可能,而折射率的分布无疑是 GI-POF 最重要的参数,因为它直接决定其带宽。所有这些缺陷都是界面凝胶共聚法本身所固有的,继续研究也很难突破,所以近年来 GI-POF 制备的研究热点已经向其他方向转移。

2 多层共挤法

多层共挤法也称复合成纤法,是在界面凝胶法之后不久出现的制备 GI-POF 的方法。其制备过程为^[13-21]:

(1)挤出。选择至少 2 种具有不同折射率的透明聚合物置于一多层挤出机(各物料出口同心排列)的喂料部分,熔融、挤出,位于模头中心部位的聚合物具有较大的折射率,折射率较小的聚合物沿模头径向依次往外排列,从而形成折射率由内向外的阶梯状分布。通过控制牵引速率来控制所得光纤的直径。

(2)扩散。将上一步制得的光纤在气氛保护下进行热处理,使挤出时完全不同的各层之间相互融合、扩散,折射率分布由原来的阶梯状转化为平滑的曲线。光纤折射率的分布可通过控制构成光纤的各聚合物材料的比例及其折射率的大小而获得,可调整的参数较多,更容易获得理想的折射率分布曲线。

多层共挤法与界面凝胶法相比,最大的优势在于可以连续生产,所制得光纤的长度不受预制棒尺寸大小的限制,易于进行大规模工业化生产。然而这种方法必须经过长时间的热处理,否则无法获得折射率在光纤径向上的连续变化。聚合物材料长时间在高温下进行处理,将不可避免地发生大分子降解,从而导致光纤性能的恶化,因而这种方法在其问世之初并没有引起人们的关注。

2000 年, Park 等^[22]提出了一种新的多层共挤方法。与传统共挤方法相比,其特点在于直接从模头中挤出的光纤的折射率就是梯度型分布,无须热处理,因而有效克服了大分子降解等缺陷,大大提高了所得光纤的性能。

Park 的工作主要是设计了一台如图 2 所示的特制的挤出机,该机主要由集管 A 和 B、沟槽 C_1 和 C_2 、混合室 D、沟槽 E、锥形喂料部分 F、出料挤出孔 G 等部分构成。

使用时首先将 2 种不同折射率的聚合物 a 和 b(设其折射率分别为 n_a 和 n_b ,且 $n_a > n_b$)分别喂入该挤出机的 2 个集管 A 和 B, A 和 B 通过狭缝状的

沟槽 C 与混合室 D 连接;连接集管 A 和混合室 D 的沟槽 C₁ 并不是等宽度的,而是沿 Z 方向(指向出料挤出孔的方向)逐渐变窄,这样通过 C₁ 进入 D 的聚合物 a 在 Z 方向上连续减少;而对于沟槽 C₂ 和聚合物 b 则刚好相反,通过 C₂ 进入 D 的聚合物 b 在 Z 方向上连续增加;a 和 b 都进入混合室 D,通过搅拌装置 D₁ 的旋转和搅拌,使物料在与 Z 垂直的方向上混匀,由于 D 中 Z 方向的压力很小,故沿 Z 方向物料的扩散可以忽略;这样在 D 中的物料沿 Z 方向就形成了折射率的连续分布,本例中是逐渐变小的。

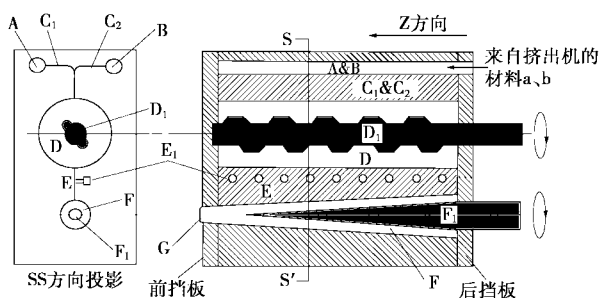


图2 挤出机构造示意图

聚合物在混合室 D 中混合均匀后,通过沟槽 E 进入锥形喂料部分 F, F 中有锥形搅拌装置 F₁, 边旋转边不断将物料沿 Z 方向推动。由于熔融聚合物的黏度很大,通过细管 E 进入的聚合物便随着 F₁ 的旋转均匀地附着在 Z 方向推过来的物料的外层,随着物料向 Z 方向运动,其外表面不断被通过 E 新进来的物料均匀包覆,而整个混合室 D 中的物料沿 Z 方向的折射率是递减的,也就是 F 中物料外表面的物料较其内部物料折射率连续降低,这样在物料到达挤出孔 G 的时候(此处没有 F₁, 也就是物料中间没有孔),已形成了横截面上折射率自内到外连续降低的分布,直接通过挤出孔 G 挤出后就形成 GI-POF,而不必经过热处理通过扩散作用使折射率分布由阶梯状变为平滑曲线。

用这种方法通过调节缝状沟槽 C₁ 和 C₂ 的宽度和流量控制器 E₁ 就可以方便地调节所得光纤折射率的分布,基本不受原材料聚合物中掺杂剂分子体积等的制约,而且不经过热处理,大大降低了光纤的损耗。所得光纤不是由预制棒拉制成的,其长度理论上可以是无限长。这种方法还可以方便地用于制备其他(折射率之外的)某种性质具有梯度型变化的材料,前景广阔。

2001年, Sohn 和 Park^[23] 提出了一种称为协助扩散共挤(diffusion-assisted coextrusion process)的方法来制备 GI-POF,并于2003年进行了改进^[24]。其特点

是直接在挤出模头后面连接一个可以提供恒定温度的装置进行热处理,此时刚刚挤出的聚合物还未完全冷却,因而不必经过剧烈的冷热温差变化,大分子降解较少。

3 离心共聚法

1999年, Van Dujnhoven 和 Bastiaansen^[25] 提出了一种利用离心力形成折射率梯度分布而制备 GI-POF 的方法,在美国专利^[26-27]中也有报道。

在这种方法中,首先将一种聚合物(比如 PM-MA)溶解在另一种单体中,后者具有较高折射率和较低密度,要求后者对前者溶解性能良好;然后向该溶液中加入适量引发剂和链转移剂,灌入一管状反应器(如一端封闭的不锈钢管或者石英玻璃管)中,并将反应器安放在一特制的夹具上;将反应器置于一可控温度场内,升温至一定值,令反应器在夹具上绕其轴高速旋转,在离心力作用下,溶液紧贴在反应器壁上同时单体开始发生聚合反应;由于离心力的作用,具有较大密度的聚合物将被甩到距离管状反应器中心较远的位置,而密度较小(折射率较大)的单体则离中心较近,这样形成折射率的梯度型分布。

由于单体聚合后所得聚合物体积远较单体为小,这样如果一次加料,那么聚合结束后在反应器中心将不可避免地形成空位。为了避免这种情况,不得不在反应进行到一定程度时多次补加具有一定折射率的某种单体和聚合物的溶液,工艺控制烦琐,而且满足这些条件的聚合物及单体也不是很多。

4 结语

GI-POF 出现近 30 年来,其研究获得了长足的进步。现在其研究方向已由最初的两步共聚法^[28-29]过渡为界面凝胶共聚法,并正在向多层共挤法方向发展,这方面的研究进展很快。综合 10 余年来世界范围内的研究工作,认为未来 GI-POF 的研究趋势是:①提高带宽,减小损耗,降低生产成本,便于工业化;②界面凝胶法经过 10 余年的发展,已属于比较成熟的技术,现有缺陷是这种方法本身固有的,很难克服,在这种方法范围内继续研究难以有大的突破;③多层共挤法是近年来的研究热点,如能有效地克服因为扩散导致的光纤性能变坏的缺点,将是非常有工业化前途的一种方法,有可能成为生产 GI-POF 的主流方法;④离心共聚法需要不断添加原材料以填补聚合后产生的空位,控制烦琐且不精确,而且这种方法也是预先制得预制棒后拉制

成纤,所得光纤长度受到限制,工业化前景不看好。

参考文献

- [1] Koike Y. [J]. Polymer, 1991, 32(10): 1737 - 1745.
- [2] Koike Y, Nippon Petrochemicals Company Limited. Method of manufacturing a graded optical transmission medium made of synthesis resin [P]. US 5253323, 1993 - 12 - 12.
- [3] Koike Y, Nippon Petrochemicals Company Limited. Method of manufacturing optical transmission medium from synthesis resin [P]. US 5382448, 1995 - 01 - 17.
- [4] Koike Y, Ishigure T, Nihel E. [J]. J Lightwave Technology, 1995, 13(7): 1475 - 1487.
- [5] Ishigure T, Nihel E, Koike Y. [J]. Applied Optics, 1994, 33(19): 4261 - 4266.
- [6] Ishigure T, Nihel E, Koike Y. [J]. Polymer J, 1996, 28(2): 272 - 277.
- [7] Ishigure T, Saton M, Takanashi O, et al. [J]. J Lightwave Technology, 1997, 15(8): 2095 - 2011.
- [8] Ishigure T, Saton M, Nihel E, et al. [J]. J Appl Physics, 1998, 37(11): 3986 - 3991.
- [9] Ishigure T, Hirai M, Sato M, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(1): 404 - 416.
- [10] Ding Wen, Xu Chuanxiang, Xu Sihua, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(3): 817 - 820.
- [11] Chu Jiurong, Xu Chuanxiang, Wen Xuming, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(14): 3387 - 3390.
- [12] 复旦大学高分子科学系. 高分子化学[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1995. 158.
- [13] Ho B C, Chen W C, Chang Y H, et al. [J]. Polym J, 1995, 27(2): 310 - 314.
- [14] Peachtree Fiberoptics Inc. Graded polymer optical fibers and process for the manufacture thereof[P]. US 5235660, 1993 - 08 - 10.
- [15] Koike Y, Nihei R. Method of manufacturing plastic optical transmission medium[P]. US 5593621, 1997 - 01 - 14.
- [16] Liu B T, Chen W C, Hsu J P. [J]. Polymer, 1999, 40(6): 1451 - 1457.
- [17] Liu B T, Hsieh M Y, Chen W C. [J]. Polym J, 1999, 31(2): 233 - 237.
- [18] The Dow Chemical Company. Plastic optical fiber for in vivo use having a bio-compatible polyureasiloxane copolymer, polyurethane-siloxane copolymer, or polyurethaneureasiloxane copolymer cladding [P]. US 4836646, 1989 - 06 - 06.
- [19] The Dow Chemical Company. Plastic optical fiber for in vivo use having a biocompatible polysiloxane cladding [P]. US 4867531, 1989 - 09 - 19.
- [20] The Trustees of the University of Pennsylvania. Graded index optical fibers [P]. US 5729645, 1998 - 03 - 17.
- [21] The Trustees of the University of Pennsylvania. Method for the preparation of optical fibers [P]. US 5911025, 1999 - 06 - 08.
- [22] Park C W, Lee B S, Walker J K, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(1): 79 - 83.
- [23] Sohn I S, Park C W. [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(17): 3740 - 3748.
- [24] Sohn I S, Park C W. [J]. AIChE J, 2003, 49(10): 2499 - 2509.
- [25] Van Duijnhoven F G H, Bastiaansen C W M. [J]. Applied Optics, 1999, 38(6): 1008 - 1014.
- [26] The Regents of the University of California. Centrifugal synthesis and processing of functionally graded materials [P]. US 6136452, 2000 - 10 - 24.
- [27] Boston Optical Fiber Inc. Method for producing a graded index plastic optical material [P]. US 6086999, 2000 - 07 - 11.
- [28] Ohtsuka Y. [J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(5): 247 - 248.
- [29] Iga K, Yokomori K, Sakayori T. [J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(10): 578 - 579. ■

节能和新能源关键技术国家重大产业技术开发专项

1 高耗能工业生产过程集成优化节能技术和新工艺

重点开发内容: 冶炼、煅烧、熔融、石化化工生产过程综合优化节能技术, 包括熔融还原、电解铝、铜(镍)闪速冶金、高岭土煅烧、大型高耗能设备等。

预期目标: 重点解决高耗能生产过程综合优化节能技术等工业生产过程综合优化节能关键技术和新工艺, 使企业主要单位产品平均能耗达到或接近国际先进水平、能源综合利用效率提高 10% 以上, 较大幅度提高综合自动化水平和劳动生产率。

2 工业炉窑节能新技术

重点开发内容: 高温空气燃烧技术, 纯氧或富氧燃烧节能技术, 高固气比悬浮预热分解水泥生产技术, 余热(废气)资源综合利用技术(包括大型高炉炉顶煤气压差发电综合节能技术, 焦炉煤气和转炉煤气干法回收利用技术, 化工与炼油工业可燃废气加收利用技术等)。

预期目标: 解决蓄热式高温空气燃烧和脉冲燃烧关键技术, 熔炼炉和烧成窑的余热高效利用技术, 炉窑长寿化等关键工艺技术等一批工业炉窑关键节能技术, 炉窑热效率提高 10% 以上。

3 低耗能建筑节能技术(略)

4 节约和替代石油关键技术

重点开发内容: 单线 50 万 t 水煤浆生产关键技术, 低阶煤制备关键技术, 高效水煤浆燃烧及应用技术; 工业规模生物柴油生产及过程控制关键技术, 利用油脂类废料和野生植物生产生物柴油关键技术; 开发一步法生产二甲醚生产关键技术和工艺; 开发煤层气地面垂直-水平定向钻进关键技术, 煤层气高效排采关键技术, 井下大直径长钻孔钻进关键技术和稳定控制技术; 开发燃料油、煤制醇醚燃料高效添加剂技术; 开发重油燃烧添加剂和稠油、超稠油燃烧添加剂技术等。

预期目标: 形成单线 50 万 t 水煤浆生产工艺, 喷嘴寿命 2 000 h 以上, 吨浆综合成本降低 20% 左右; 形成生物柴油规模化生产工艺, 一次甲酯化转化率大于 95%; 形成实现煤层气产业化规模的垂直-水平定向钻进抽放、排采技术, 年产煤层气(纯甲烷)稳定在 $3 \times 10^8 \text{ m}^3$; 开发并研制钻深 1 000 m 井下大直径抽放钻机及钻进工艺, 平均钻进时效达 25 m/h 以上; 提高节油率 8% 以上, 改善燃烧和尾气排放, 综合成本保持基本不变。

5 大型风力发电技术(略)

(详情见国家发改委发改办高技[2004]1224 号文)