

聚合反应条件对渐变型塑料光纤预制棒的折射率分布的影响*

甄 珍 唐俊辉 王东君 唐代华 王小兵 王凤奇 刘新厚

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘 要 用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为基质,采用界面-凝胶聚合技术成功地制备了渐变型塑料光纤预制棒,并探讨了掺杂剂浓度及其分子体积以及聚合温度对折射率分布的影响.观察到聚合温度对折射率分布的影响以及掺杂剂分子的分子体积在极端情况下(如溴苯与 MMA 分子的分子体积相似,联苯分子体积比 MMA 则要大的多)对折射率分布的影响,清楚地显示出分子体积在界面-凝胶聚合过程中所起的重要作用.实验结果表明了高温聚合有利于轴心 Δn 值的升高,可得数值孔径 NA 较大的预制棒.低温聚合使得折射率分布趋于平缓化.

关键词 渐变型预制棒,塑料光纤,折射率,界面-凝胶技术

现代通讯正向着高速大容量方向发展,如多媒体通讯.由于其信息内容丰富,频带宽.为此需把“马路拓宽”,即把通讯网络,特别是通讯网络的“瓶颈”——用户网拓宽,使之适合于通讯高速公路的需要.世界上的用户网目前仍是以对绞铜线为主,这种铜线一般带宽很窄.目前已研制成功的突变型(SI)塑料光纤由于存在模色散其传输带宽与对绞铜线相似,不足以完全替代对绞铜线.为此一种新型的渐变型(GI)塑料光纤应运而生.在 GI 型塑料光纤的研制中,为解决输入脉冲被加宽的问题,需控制光纤芯区的折射率是渐变性的且呈抛物线型分布,纤芯轴心的折射率最大.折射率由轴心沿径向逐渐变小,到芯/包层界面时芯子的折射率等于包层的折射率,光线在这种光纤的传播路径近似正弦波.由于光速是反比于折射率的.因此当光沿着正弦途径传输时,其速度大于光沿着中心轴传输的速度.于是较长的光路被较大的光速所补偿,时间脉冲的增宽是十分小的,所以有望在 GI 型塑料光纤中只存在最小的脉冲加宽,因而 GI 型塑料光纤已成为热门研究课题.日本庆应大学 Koike 等介绍了用界面-凝胶聚合技术^[1,2]制造 GI 型塑料光纤.最初是利用单体的竞聚率不同^[3]在界面-凝胶聚合原理上进行共聚合来研制 GI 型塑料光纤.此方法是利用凝胶效应使得不同竞聚率的两种单体沿径向(即从皮层向轴心)生成的共聚体的组成由以一种聚合单体为主向以另一种聚合单体为主而发生渐变,但共聚物容易

产生相分离而导致较大的散射损耗.损耗高达 1000db/km,大约是突变型塑料光纤损耗的 10 倍.Koike 等早期用光共聚合^[4]和热共聚合^[5]的方法制备聚焦型塑料光纤预制棒.随着界面-凝胶聚合技术的发展,他们采用具有高折射率的情性分子作为掺杂剂进行聚合,已使得渐变型塑料光纤的损耗大大的降低.制备 GI 型塑料光纤的关键一步是 GI 型预制棒的制备,得到的预制棒在高温下被拉伸而制成 GI 型塑料光纤.有人利用界面-凝胶聚合技术制备 GI 型预制棒时,发现此技术很易产生气泡及局部不透明,因此提出溶胀-凝胶聚合法^[6]和引发剂扩散技术^[7]来改善这种缺陷的产生.迄今为止,Koike 等对界面-凝胶聚合原理给予了大量的述说,但对其技术细节并没有进行详细的探讨,其中包括气泡及局部不透明问题,尤其是温度对折射率分布的影响.Yang 等^[8]在其文章中探讨了温度对折射率的影响,但由于气泡问题,只能在很窄的低温范围内(57~63℃)进行探讨,结果是温度对折射率的分布没有什么影响,这可能是因为研究的温度范围太小的缘故.

本文利用界面-凝胶聚合原理得到了透明的无气泡的 GI 型塑料光纤预制棒,折射率分布呈抛物线型分布.通过实验我们观察到诸多因素对预制棒的折射率分布是有影响的.关于预制棒拉制成纤的损耗问题将在今后的工作给予讨论.本文的研究重点在于改变聚合条件来观察折射率分布的变化.选择溴苯和联苯作为掺杂剂,是为了利

用它们各自的分子体积与 MMA 分子体积的差别不同来探讨其浓度、分子体积以及聚合反应温度对形成渐变型预制棒芯区的折射率分布的影响。

1 实验部分

1.1 材料

单体甲基丙烯酸甲酯经氢氧化钠水溶液洗涤除去阻聚剂,然后水洗至中性.用无水硫酸钠、氯化钙干燥,经减压蒸出.偶氮二异丁睛(AIBN)经甲醇重结晶后作为引发剂.正丁基硫醇是链转移剂.掺杂剂溴苯经精馏备用.联苯用乙醇重结晶.

纯聚甲基丙烯酸甲酯管(PMMA 管)是本实验室采用离心法^[2]制成的,其外径 11mm,内径 6mm.

1.2 渐变型预制棒的制备

采用界面-凝胶技术制备 GI 型预制棒.首先将 PMMA 管的一端封住,然后将含有偶氮二异丁睛(AIBN)和正丁基硫醇的单体及掺杂剂的混合物灌入(图 1a),放入聚合室中在 80℃ 或 90℃ 下反应 20~24 h.本试验选用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为低折射率的聚合 M_1 单体,溴苯(BB)和联苯(BP)作为高折射率的 M_2 分子,由于 BB

和 BP 分子并不参与聚合反应,只起调节折射率的作用,所以被称为掺杂剂.它们的性质列于表 1,其中分子体积是由分子量和密度估算的.在界面-凝胶聚合反应过程中,首先 PMMA 管的内壁被单体混合物溶胀,这样管的内壁层就变成了凝胶相(图 1b).由于凝胶效应,凝胶相内的聚合反应加速.聚合物优先在凝胶相内形成并逐渐地向管子中心延伸,整个棒的固化过程是从管子内壁向中心推进的.在这样的溶胀聚合过程中,PMMA 首先从管子上溶解到单体液相中,MMA 分子和惰性分子 BB 或 BP 分子逐渐向凝胶相扩散.由于惰性 M_2 分子不参于聚合反应且向凝胶态扩散速度较慢,随着聚合物从管的内壁向中心逐步形成.惰性 M_2 分子被逐渐地浓缩在中心区域如图 1c.这样就得到了折射率呈渐变型的预制棒.

Table 1 Properties of compounds

Material	M_w	Density (g/cm ³)	Molecular volume(A ³)	Refractive index
MMA	100.1	0.94	176	1.42
BB	157.0	1.495	174	1.56
BP	154.2	0.994	257	1.59

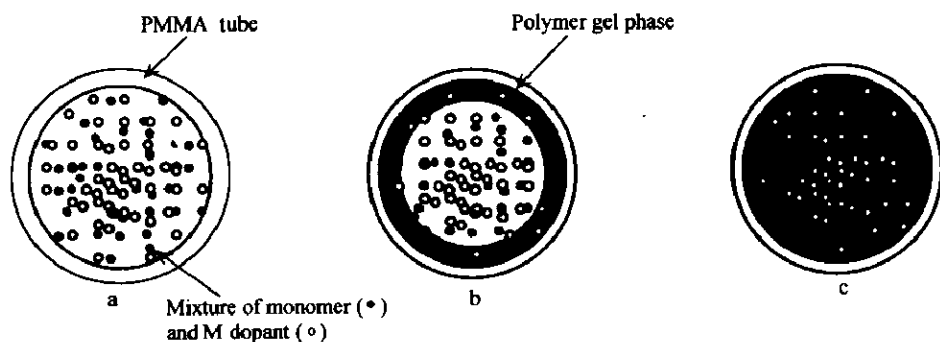


Fig. 1 Schematic representation of the diffusion of monomer and M_2 dopant molecules into polymer gel phase to form the graded-index distribution

折射率分布的测定是由 P101 型 YORK 预制棒分析仪测定的.采用折射率为 1.458 的匹配油为参比.

2 结果和讨论

图 2 是本实验制备的 6 种预制棒的折射率分布图.横坐标 r/R 中 R 代表预制棒的半径, r 代表距棒中心轴的距离.纵坐标表示距中心轴 r 处与包层($n=1.49$)的折射率差(Δn).

2.1 掺杂剂浓度对折射率分布的影响

图 2a 和 b 分别是溴苯(BB)和联苯(BP)作为掺杂剂与 MMA 分子混合的体系.B 线是 MMA 分子与 BB 分子的混合比例(重量比)是 5/1.C 线是 7/1.聚合温度都是 90℃,可观察到随着惰性分子 BB 浓度的提高整个棒的芯区折射率分布从包层到中心轴不断地增高,尤其是中心轴区的折射率增高.这是由于 B 体系和 C 体系的聚合反应温度相同,则聚合速度也相同,BB 分子扩散速度相

同,因此 BB 分子在体系中的分布趋势相同,所以 BB 分子浓度增加导致折射率分布从包层向轴心普遍增加.图 2b 中的 D 线和 E 线的现象也是如此(反应条件参看表 2),这就证明了掺杂剂浓度对折射率分布的影响只与掺杂剂分子在体系中的原始浓度有关.联苯的折射率和分子体积均大于溴苯(如表 1),所以图 2b 中的折射率分布从中心轴($r/R=0$)到包层($r/R=0.75\sim 1$)普遍高于用溴苯作掺杂剂的体系.

2.2 温度效应对芯区折射率分布的影响

图 2a 的 F 线和 B 线代表着相同浓度的 MMA 与 BB 的混合体系(参看表 2)只是聚合反应温度分别为 80℃ 和 90℃,可明显地观察到二者的折射率分布趋势不同,在低温聚合条件下(F

线)折射率分布在靠近包层区(0.5~0.8)高于高温聚合条件下的折射率分布,而轴心的 Δn 相对于 B 线是低的.图 2b 中的 G 线和 D 线的折射率分布的现象与 2a 图的 F 线和 B 线的现象是一致的.在 0.55~0.75 区域,折射率 Δn 在低温条件下(G 体系)略高于在高温条件下(D 体系),而中心轴的 Δn 恰恰相反(D 体系高于 G 体系).我们认为这种由于聚合温度的差别所引起的折射率分布的不同说明了在溶胀聚合过程中存在着单体分子和掺杂剂分子向凝胶态扩散和聚合反应速率竞争的过程(此处的聚合速率主要是受凝胶态的控制,故也称为凝胶效应).扩散速度和聚合速度的快慢直接影响着折射率的分布状态,在高温聚合条件下,聚合速度增加,即从包层向中心轴的固化速度加快,因而惰性分子 BB 或 BP 从液态向凝胶态扩散的时间被缩短.虽然在高温下小分子的扩散也被加快,但相对于扩散时间的缩短,扩散速度的加快可被忽略.因此在高温聚合条件下可得到较陡的抛物线曲线.凝胶态的形成主要是聚合物分子向单体混合物的溶解和 MMA 分子及掺杂剂分子向聚合物的渗透造成的.在低温聚合条件下从包层到中心轴的固化速度变慢,因而使得惰性分子有较长的时间向凝胶态扩散.因此在低温条件下惰性分子的分布较之高温下的分布更趋向于均匀化,故得到的抛物线较平坦,且中心轴的 Δn 相对较低.

Table 2 Parameters of the preform rods					
No.	Dopant	MMA/dopant	Δn	NA	T(K)
B	BB	5/1	0.0102	0.175	363
C	BB	7/1	0.0094	0.168	363
D	BP	5/1	0.0168	0.225	363
E	BP	7/1	0.0141	0.206	363
F	BB	5/1	0.0087	0.161	353
G	BP	5/1	0.0148	0.220	353

2.3 掺杂剂分子的体积对折射率分布的影响

以上讨论的温度效应造成芯区的折射率分布的现象在图 2a 中更为显著.即在低温聚合条件下惰性分子在靠近包层区的分布比在高温聚合条件下要多,且向包层的渗透也深达 $r/R=0.8$ 处.这充分显示了分子体积因素在扩散中的重要作用.分子体积大的分子向凝胶态的扩散速度远远小于分子体积小的分子.BB 分子与 MMA 分子的体积相差无几,所以扩散速度较大,而联苯 BP 分子的

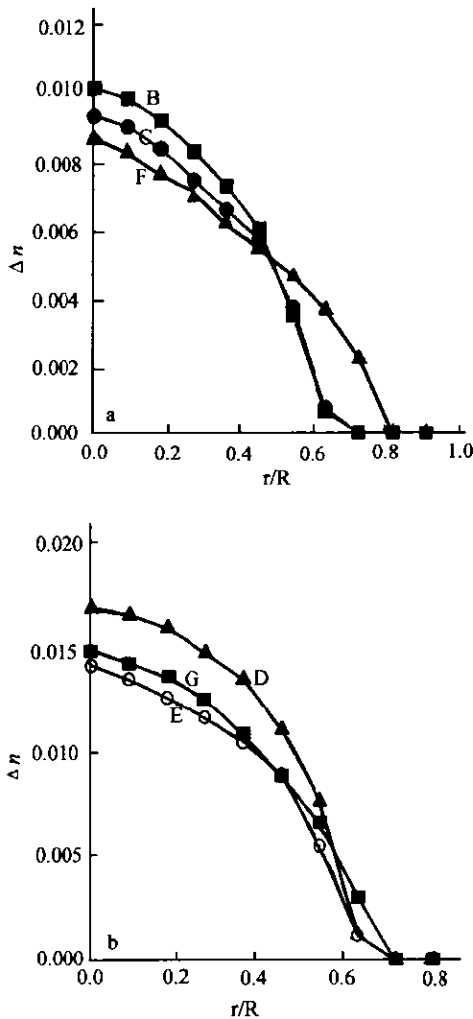


Fig. 2 Refractive-index distribution of the MMA-M₂ dopant system GI preform
a) MMA-BB (phenylbromide) system; b) MMA-BP (biphenyl) system

分子体积远大于 MMA 分子体积,所以联苯分子向凝胶态的扩散较慢.因而在低温聚合条件下 BB 分子表现出扩散因素起得作用远大于 BP 分子,即使得折射率分布趋势于均匀化在图 2a 中要比在图 2b 中更明显.

由本实验制得的 GI 型预制棒的光学特性也列于表 2. Δn 是棒的中心轴和包层间的折射率差. NA 是数值孔径可从式(1)计算得到.

$$NA = \sqrt{n_0^2 - n_c^2} \quad (1)$$

其中 n_0 和 n_c 分别是中心轴和包层的折射率.从表 2 中 Δn 的数据更直观地显示出掺杂剂的折射率越大浓度越高则中心轴的折射率越高,数值孔

径 NA 也就越大.从聚合温度的变化来观察 Δn 值的变化.有意思的是若近似地将 0.0094 看作为 BB 分子在体系中的浓度(重量比)为 1/7 时的 Δn 值,将 0.0141 近似为 BP 分子在体系中的浓度(重量比)为 1/7 时的 Δn 值(数值来自于表 2),则可观察到在低温下(80℃)BB/MMA 体系中(F)在中心轴的 BB 分子的浓度低于 1/7,在 BP/MMA 体系中(G),BP 分子在中心轴的浓度是高于 1/7 的.由于它们的初始浓度在二体系中是一样的,这只能说明分子体积大的分子向凝胶态扩散速度慢,造成有较多的 BP 分子被保留在单体液相中,导致被固定在中心轴的量较多.

REFERENCES

- 1 Ohtsuka Y, Koike Y. Appl Opt, 1985, 24: 4316~4320
- 2 Koike Y, Ishigure T, Nihei E. J Lightwave Tech, 1995, 13(7): 1475~1489
- 3 Koike Y, Takezawa Y, Ohtsuka Y. Appl Opt, 1988, 27: 485
- 4 Koike Y, Kimoto Y, Ohtsuka Y. Appl Opt, 1982, 21(6): 1057~1062
- 5 Koike Y. Polymer, 1991, 32(10): 1737~1745
- 6 Liu J H, Liu H T. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 849~854
- 7 Yang S Y, Chang Y H, Ho B C, Chen W C, Tseng T W. Polymer Bulletin, 1995, 34: 87~91
- 8 Yang S Y, Chang Y H, Ho B C, Chen W C, Tseng T W. J Appl Poly Sci, 1995, 56: 1179~1182

THE EFFECTS OF POLYMERIZATION CONDITIONS ON THE REFRACTIVE INDEX PROFILE OF THE PREFORM ROD

ZHEN Zhen, TANG Junhui, WANG Dongjun, TANG Daihua, WANG Xiaobing,
WANG Fengqi, LIU Xinhou

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract Plastic rods with gradient refractive index were successfully fabricated by the interfacial-gel polymerization technique, in which two kinds of dopants were used for their higher refractive index and different molecular volume. The effects of dopant concentration, the molecular volume and the temperature of polymerization on the refractive index profile of the preform rods were investigated in detail. Experimental results showed that the difference of the refractive index between the center and the periphery of the preform rod increased with increasing temperature due to the increase of the gel effect and polymerization rate at a higher temperature. The parabolic refractive index distribution was slightly flattened at lower temperature mainly due to decreasing rate of polymerization, therefore there is more time for the dopants to diffuse into the gel.

Key words Gradient index preform rod, Plastic optical fiber, Refractive index, Interfacial-gel technology