维普资讯 http://www.cqvip.com

# 热老化对 PMMA 塑料光纤损耗的影响

储九荣[1,2]，钟力生[1]，徐传骧[1]
（1. 西安交通大学电气学院绝缘研究中心，陕西 西安 710049；2. 四川汇源光通信股份有限公司，四川 成都 611731）

**摘要**：主要研究了热老化对 PMMA 塑料光纤损耗的影响及其影响机理。发现热物理老化减少了 PMMA 聚合物中的局部取向，使其形成少量的半结晶或结晶区，增加了其散射损耗；而热化学老化导致 PMMA 聚合物的氧化降解，严重增加了其在短波长的电子转移吸收损耗。

**关键词**：PMMA；塑料光纤；热老化；损耗

# Influence of Heat Aging on Attenuation of PMMA Polymer Optical Fiber

CHU Jiu-rong[1,2], ZHONG Li-sheng[1], XU Chuan-xiang[1]
(1. College of Electric Eng., Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Sichuan Huiyuan Optical Communication Co., Ltd., Chengdu 611731, China)

**Abstract**: The influence and influence mechanism of heat aging on the attenuation of PMMA polymer optical fiber (POF) were studied. It was found that scatter loss of POF increased because of the heat-physical-aging, which could reduce the local tropism of polymethyl methacrylate (PMMA) polymer and then a few half-crystal or crystal zone formed; the electron-transfer absorption loss of POF was observably increased because of the heat chemical aging, which led to PMMA polymer oxygenation decomposing.

**Keywords**: PMMA; Polymer Optical Fiber; Heat Aging; Attenuation

塑料光纤，也叫聚合物光纤（POF），是采用高透明的聚合物芯材与包层材料，通过共挤、拉伸、冷却形成的新型传光媒介。由于 POF 具有直径大、柔韧性好、密度小、在可见光区有低损耗窗口、成本及加工费用低等优点，因而在光照明、装饰装潢、传感器、局域网、汽车控制系统等领域逐渐得到广泛应用。按材料种类分，主要有聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚碳酸酯、全氟化聚合物等类 POF[1]。其中由于 PMMA POF 具有损耗低、价格低、耐老化性能好等较好的综合性能而使用最广。

目前低损耗 PMMA POF 生产市场主要为日本 3 家企业所垄断，最低衰减<0.15 dB/m (650 nm)。四川汇源光通信股份有限公司于 2003 年在国内首次实现了低损耗 PMMA POF 的工业化生产，最低衰减<0.25 dB/m (650 nm)，产品填补了国内空白。

POF 的老化性能直接决定 POF 的使用寿命、使用范围，是 POF 的重要性能之一。本文结合有关文献资料，主要探讨热老化对 PMMA/POF 损耗的影响，并讨论其热老化机理。

## 1 PMMA 热老化机理

PMMA POF 的芯材为 PMMA 树脂，皮材为氟树脂。众所周知，氟树脂的抗老化性能非常好，本文不考虑该氟树脂的热老化特性，专门讨论 PMMA 树脂的热老化性能。

PMMA 的热老化作用分为热物理老化（老化温度低于 PMMA 材料的玻璃化转变温度 $T_g$）与热化学老化（老化温度高于 PMMA 材料的 $T_g$）。

当聚合物材料处于玻璃态时，它只是一种热力学平衡，材料的许多性质（体积、焓、熵以及各种机械或电学性质）随材料在 $T_g$ 以下使用和存放时间而发生变化。这是一个由亚稳态向平衡态转变的结构弛豫过程，通常称为热物理老化[2]。如果使聚合物在低于 Tg 的温度下老化一定时间，热焓逐步降低直到平衡态。大量的研究表明，聚合物材料性能的改变与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关，包括光学性

作者简介：储九荣，博士后，主要从事低损耗聚合物光纤理论与实验研究及产业化开发，发表论文 40 余篇。
chujiurong@163.com

维普资讯 http://www.cqvip.com



能。

为了研究 PMMA 热化学老化机理，Takezawa Y 等[3]假设热化学老化后聚合物热分解为具有 C═C 双键的单体，但根据红外光谱的对比分析，未发现聚合物化学结构的明显变化；进一步假设是热氧化后聚合物降解产生了少量的 C═O 和 C═C 双键，通过模型化合物的对比研究证实了这一假设。因此，PMMA的热氧化学老化机理主要是聚合物的氧化降解。为了提高 POF 的使用寿命就必须提高其芯材的抗热化学老化能力。

## 2　热物理老化对 POF 损耗的影响

我们研究了 70 ℃下热物理老化对 PMMA POF（约 30 m）损耗的影响，如表 1 所示。发现其总损耗有所增加，但增加值很小。我们进一步使用了 15 m 长PMMA/POF 进行 －20～60 ℃高低温循环试验，如图 1，在每个温度点保持 1 h，然后测量其损耗增加值 $\Delta d$，发现损耗有所增加，但随着循环次数的增加，损耗变化减小。

表 1　PMMA POF 在 70 ℃下老化的总损耗

| 老化时间/h | 试样 1　$\alpha_1$/dB | 试样 2　$\alpha_1$/dB |
|---|---|---|
| 0 | 2.40 | 3.70 |
| 18 | 2.63 | 3.82 |
| 70 | 2.50 | |
| 100 | | 3.76 |

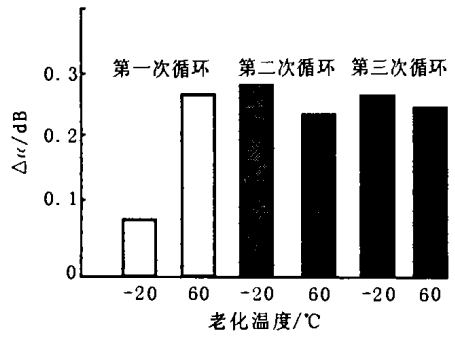



图 1　高低温循环时 PMMA POF 损耗的变化

Sato M 等[4,5]也研究发现，PMMA GI POF 损耗随老化时间延长而增大，如图 2 所示。同时研究发现，未老化前 PMMA 密度为1.491 g/cm$^3$，老化 70 d 后密度增大为1.493 g/cm$^3$。

表 2　PMMA 聚合物在 90 ℃下的散射损耗

| 老化时间/d | $\Delta H$/ J·g$^{-1}$ | $\alpha_1^{iso}$/ $10^{-3}$dB·m$^{-1}$ | $\alpha_2^{iso}$/ $10^{-3}$dB·m$^{-1}$ | $\alpha^{aniso}$/ $10^{-3}$dB·m$^{-1}$ | $\alpha_R$/ $10^{-3}$dB·m$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 9.7 | 0 | 2.8 | 12.6 |
| 7 | 2.5 | 8.7 | 0 | 2.6 | 11.3 |
| 28 | 3.1 | 9.3 | 0 | 2.6 | 12.0 |
| 70 | 3.8 | 9.6 | 0 | 2.7 | 12.3 |

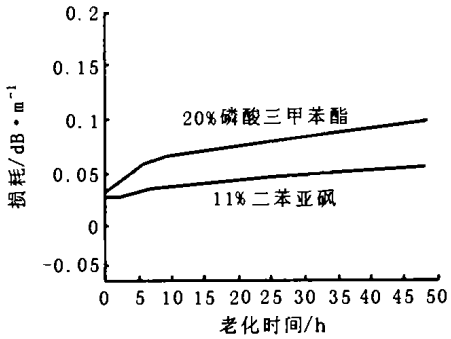



图 2　70 ℃下 PMMA GI POF 损耗变化

Tanio N 等[6]研究了 PMMA 聚合物的热物理老化作用，老化温度小于其 $T_g$（104 ℃），结果如表 2，$\alpha_R=\alpha_1^{iso}+\alpha_2^{iso}+\alpha^{aniso}$，$\alpha_1^{iso}$ 损耗是由与散射角度无关的 $V_{v_1}^{iso}$散射引起的；$\alpha_2^{iso}$ 是由与散射角度有关的 $Vv_2$ 引起的；$\alpha^{aniso}$是由去偏散射强度 $H_v$ 引起的。从表 2 可见，随着热物理老化时间的增加，热焓松弛（$\Delta H$）增大，但总散射损耗 $\alpha_R$ 无明显变化。这说明热物理老化对 PMMA 聚合物本身的散射损耗影响不大。

可以说，热物理老化对 PMMA 聚合物的散射损耗无影响，而对 PMMA POF 的损耗有一定的影响，但影响不大。

根据以上试验现象分析，其原因可能是，POF 是 PMMA 聚合物通过加热定向拉伸形成的，高分子链形成一定的局部取向；在一定的热作用下，POF 生产中形成的少量局部取向的 PMMA 取向松弛、收缩，形成结晶区或半结晶区，导致密度增加，产生额外的散射损耗，从而导致总损耗增加。而 PMMA 聚合物本身不存在拉伸取向的现象，因此热物理老化对该材料的散射损耗无影响。

## 3　热化学老化对 POF 损耗的影响

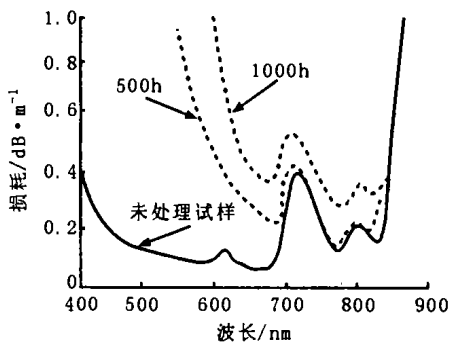



图 3　PMMA POF 热化学老化前后的损耗图

在高于 PMMA $T_g$ 的环境温度下，PMMA 容易发生热化学老化，导致 PMMA POF 损耗增加。图 3 表示了 PMMA

（下转第 195 页）

维普资讯 http://www.cqvip.com



从表 3 可以看出，掺杂试样的透光率在 42.5%～45.3%范围内，未掺杂试样的透光率为 50.3%；其中掺杂试样中，用方法 1 制作的试样最低，而方法 3 的最高。造成这种情况的原因：一方面，掺杂试样的透光率偏低的原因纳米碳管为黑色，而且成颗粒状分布，对可见光有吸收和散射作用；另一方面，用方法 3 制作的试样的透光率高于其它 2 个，是由于方法 3 制作的 PAn 材料的溶解性好，涂层中存在颗粒状的物质少，对可见光具有较少散射作用。从图 4 的 SEM 照片上可以看出，未掺杂的 PAn 的表面较为平整，而用方法 3 制作的掺杂态的 PAn 的表面有较多的纤维和颗粒状物质，这种不平整的表面对可见光形成较大的散射作用。

## 3　结论

1) 在聚苯胺的合成过程中掺杂纳米碳管，可以提高聚苯胺的电性能。

2) 掺杂降低了聚苯胺的透光率。

致谢：感谢中科院金属所白朔博士的支持，并为本项目提供纳米碳管。

(上接第 191 页)

表 3　热化学老化前后的 POF 在不同波长的损耗（单位：$10^{-3}$dB/m）

| 波长/nm | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 660 | 700 | 800 | 900 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_e$(老化前) | 3.13 | 1.19 | 0.55 | 0.29 | 0.17 | 0.1 | 0.07 | 0.04 | 0.02 |
| $\alpha_e$(150 ℃, 500 h) | 276 | 66.8 | 21.4 | 8.46 | 3.9 | 1.8 | 1.15 | 0.46 | 0.23 |
| $\alpha_e$的变化 | 273 | 65.6 | 20.9 | 8.17 | 3.73 | 1.7 | 1.08 | 0.42 | 0.21 |
| $\alpha_T$的变化 | — | — | — | 8.23 | 3.64 | 1.83 | 0.92 | 0.17 | — |

POF 在 150 ℃的空气中分别热老化 500 h 和 1 000 h 的损耗谱图。从图 3 可以发现，在近紫外区的光损耗显著增加，同时发现芯材变黄。

为了研究 POF 热化学老化损耗的内在机理，Takezawa Y 等人详细研究了 POF 的各个损耗因素[3]。POF 的总损耗 $\alpha=\alpha_v+\alpha_R+\alpha_e+\alpha_i$，其中 $\alpha_v$ 为 C－H 的谐波吸收损耗，$\alpha_R$ 为瑞利散射损耗，$\alpha_e$ 为电子转移吸收损耗，$\alpha_i$ 为杂质、缺陷等外因引起的损耗。由于热化学老化对 $\alpha_R$ 和 $\alpha_i$ 影响不大，可以假设热化学老化前后它们不变。研究发现热化学老化后引起 POF 的 $\alpha_e$ 在近紫外区的变化很大，而 $\alpha_v$ 变化很小，见表 3，因此可以说，$\alpha_e$ 是引起 POF 热氧老化后损耗增加的主要原因。产生电子转移吸收损耗 $\alpha_e$ 的主要是由于聚合物中 C═C 双键产生的（$\pi\rightarrow\pi^*$ 转移和 C═O 双键的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 转移。

Takezawa Y 等[3]研究发现电子密度较小的氟化丙烯酸酯 POF 经过一定时间的热氧老化之后，其损耗的增加值只有 PMMA POF 的 1/10，这说明氟化丙烯酸酯树脂具有较好的抗热化学老化能力。

## 4　结论

1) 热物理老化减少了 PMMA 聚合物中的局部取向，使其形成少量的半结晶或结晶区，增加了其散射损耗，使 PMMA POF 损耗有所增加。

2) 热化学老化导致 PMMA 聚合物的氧化降解，严重增加了其在短波长的电子转移吸收损耗，从而导致 PMMA POF 在短波长范围的损耗急剧增加。

因此，PMMA POF 的使用温度不能高于其 Tg；如果要求 POF 的损耗变化的稳定性，使用前可进行一定时间的热物理老化。

## 参 考 文 献

1　储九荣．化工新型材料，1998，(8)：20
2　Davis William J. Polymer, 1998, 39 (2): 255
3　Takezawa Y, Tanno S. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 2811
4　Sato M, Hirai M. J Lightwave Technol, 2000, 18 (12): 2139
5　Sato M, Hirai M. J Lightwave Technol, 2000, 18 (7): 952
6　Tanio N, Kato H. Polymer , 1998, 30 (1): 56