



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770785 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201080064267. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 03

G02B 1/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 李彬

61/287, 790 2009. 12. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/055249 2010. 11. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/075229 EN 2011. 06. 23

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 T. S. 林 A. 弗洛里 D. B. 津克韦格

J. M. 科根 M. A. 鲁格斯 周伟俊

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

包含环状嵌段共聚物的塑料光学纤维

(57) 摘要

具有良好高温耐光学衰减损耗性的塑料光学纤维或塑料光学纤维芯由特征在于以下的环状嵌段共聚物制备 :A. 35:65 — 10:90 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比 ;B. 40, 000 — 150, 000g/mol 的数均分子量 (Mn) ;和 C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 95% 的氢化水平的氢化水平。

1. 包含环状嵌段共聚物的塑料光学纤维芯,所述共聚物特征在于:
 - A. 35:65 — 10:90 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比;
 - B. 40,000 — 150,000g/mol 的数均分子量 M_n ;和
 - C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 95% 的氢化水平的氢化水平;
 - D. 大于 1380 千帕的拉伸模量,和
 - E. 至少 110 焦耳 / 米的室温无缺口伊佐德冲击韧性;其中所述环状嵌段共聚物是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯五嵌段共聚物。
2. 权利要求 1 的塑料光学纤维芯,其中所述环状嵌段共聚物进一步特征在于至少 120°C 的玻璃化转变温度。
3. 权利要求 2 的塑料光学纤维芯,进一步包含在芯上并且与芯接触的包覆层,所述芯和包覆层各自具有折射率,所述包覆层的折射率不同于所述芯的折射率。
4. 权利要求 3 的塑料光学纤维芯,其中所述包覆层的折射率比所述芯的折射率低至少 0.012。
5. 权利要求 4 的塑料光学纤维芯,其中所述包覆层包含以下的至少一种:含氟烯烃树脂、氟化甲基丙烯酸酯聚合物、硅树脂、聚(4-甲基-1-戊烯)和乙烯-乙酸乙烯酯。
6. 权利要求 4 的塑料光学纤维芯,其中所述包覆层包含以下的至少一种:(i) 用氟改性的基本完全氢化的乙烯基芳族嵌段共聚物,其中“基本完全氢化”是指氢化前乙烯基芳族嵌段中存在的至少 95% 的双键氢化或者饱和,(ii) 环状烯烃聚合物,和(iii) 氟改性的环状烯烃共聚物。
7. 权利要求 1 — 6 任一项的塑料光学纤维芯,其中所述环状嵌段共聚物进一步特征在于在 650nm 波长测量,在 105°C — 25°C 的衰减变化不多于 1dB/m。
8. 权利要求 1 的塑料光学纤维芯,其中在氢化前所述环状嵌段共聚物的聚合的乙烯基芳族含量为 70 — 85wt%,每一重量百分比基于氢化前的嵌段共聚物总重量。
9. 权利要求 8 的塑料光学纤维芯,其中所述环状嵌段共聚物的数均分子量 M_n 为 50,000 — 90,000g/mol。
10. 权利要求 9 的塑料光学纤维芯,其中
 - A. 30:70 — 15:85 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比;
 - B. 60,000 — 90,000g/mol 的数均分子量 M_n ;和
 - C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 98% 的氢化水平的氢化水平。
11. 包含权利要求 10 的塑料光学纤维芯的汽车、工业、医疗或消费系统。
12. 一种包含芯-包覆层结构的塑料光学纤维,其中所述芯包含特征在于以下的环状嵌段共聚物:
 - A. 35:65 — 10:90 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比;
 - B. 40,000 — 150,000g/mol 的数均分子量 M_n ;和

C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 95% 的氢化水平的氢化水平；

D. 大于 1380 千帕的拉伸模量, 和

E. 至少 110 焦耳 / 米的室温无缺口伊佐德冲击韧性；

其中所述环状嵌段共聚物是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯五嵌段共聚物。

包含环状嵌段共聚物的塑料光学纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料光学纤维 (POF)。在一个方面,本发明涉及由环状嵌段共聚物 (CBC) 制备的 POF,而在另一个方面,本发明涉及用于制备 POF 的 CBC 组合物。在仍然另一个方面,本发明涉及这类 POF 在汽车、工业、医学和消费应用中的用途。

背景技术

[0002] 塑料光学纤维已经用于传输光学信号,特别是用于短跨度应用(例如 100 米或更少)。就容易处理、轻质和好的延展性而言,它们优于玻璃纤维。由于它们大的芯直径和高数值的孔,因此 POF 还更容易彼此接合并且与光源接合。此外,在生产中塑料光学纤维通常比玻璃纤维成本低。

[0003] 适合用作塑料光学纤维的芯的聚合物材料必须具有一组严格的性能要求,例如优越的透明性和低光学损耗、良好的热稳定性、良好的化学稳定性和弯曲柔性等。另外,聚合物应该可以改善而适用于制备光学纤维的典型纤维纺丝工艺。近年来对于 POF 所研究的各种聚合物的进展可以在题为“Polymers for Lightwave and Integrated Optics”,Marcel Dekker, Inc(1992),Lawrence A. Hornak 的专论中找到。传统上,聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)是用于制造塑料光学纤维芯的材料的主要选择。然而,PMMA 容易吸收水分,这可能使信号强度退化(或增加衰减)。此外,对于超过 85°C 的温度 PMMA 不能提供足够的抵抗性。在高于 85°C 的温度下,PMMA 塑料光学纤维中的光学损耗将增至不希望的水平。

[0004] 许多应用需要对于超过 85°C 的温度具有耐热性的塑料光学纤维,并且一些应用例如汽车应用需要高达 125°C 的耐热性。因此非常希望高热性能 POF。已经有显著量的研究致力于开发在超过 100°C 的温度下适合于塑料光学纤维应用的不同于 PMMA 的新光学材料。例如,USP 5,599,897 教导了使用芳族聚碳酸酯的高温塑料光学纤维组合物。USP 4,798,445 教导了使用用熔纺生产工艺制备的聚碳酸酯的高温塑料光学纤维组合物。USP 4,999,141 和 EP 0,264,818 B1 教导了使用硅橡胶和电子束辐射交联工艺的高温塑料光学纤维组合物。EP 0,171,294 B1 教导了使用暴露于电子束辐射的 PMMA 的高温塑料光学纤维组合物。USP 4,810,055 教导了由脂族 N-取代的马来酰亚胺作为单体单元和甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯单体制备的高温塑料光学纤维组合物。USP 7,512,309 教导了包含 5—100 质量% 内酯化合物的单元 (A) 和 0—95 质量% 甲基丙烯酸酯单元 (B) 作为结构单元的用于具有良好耐热性和透明性的塑料光学纤维的聚合物组合物。

[0005] 特别地,已经建议将聚碳酸酯、无定形环状烯烃聚合物 (COP) 或环状烯烃共聚物 (COC) 和脂族 N-取代的马来酰亚胺用于 POF 应用。然而,这些材料没有一种可以完全符合 POF 的性能要求。如 JP 06-200004 中教导,由于聚合物中密度不均匀和杂质导致的光散射,因此聚碳酸酯具有大的光学损耗。COP 或 COC 在它们的主链中包含脂环族基团并且表现出高耐热性 (JP04-365003),但它们也遭受一些问题例如难以完全除去杂质。另外,环状烯烃材料往往较脆并且缺少弯曲柔性。关于例如描述于 USP 4,810,055 中的脂族 N-取代的马来酰亚胺,发现材料加工成纤维有挑战性。此外,聚碳酸酯和马来酰亚胺的方法潜在地容易

受到水分吸收的影响,这对于信号传输是有害的。

[0006] USP 6,815,475 教导了包含氢化嵌段共聚物的组合物具有大量应用,包括膜、型材、片材、拉挤成型的制品、纤维、涂覆的制品、注塑制品和吹塑或滚塑的制品。所述组合物包含完全或基本完全氢化的硬嵌段共聚物,所述共聚物具有至少两个氢化的聚合的乙烯基芳族单体的不同嵌段和一个氢化的聚合共轭二烯单体的嵌段。氢化二烯嵌段和氢化乙烯基芳族嵌段以 40:60 或更少的重量比存在。

发明内容

[0007] 在一种实施方式中,本发明是一种塑料光学纤维芯,其包含环状嵌段共聚物,优选基本由环状嵌段共聚物组成,所述共聚物特征在于:

[0008] A. 35:65-10:90、优选为 30:70-10:90 并且更优选为 30:70-15:85 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比;

[0009] B. 40,000 — 150,000、优选为 50,000 — 90,000 并且更优选为 60,000 — 90,000 克/摩尔 (g/mol) 的数均分子量 (Mn);和

[0010] C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 95%、优选为至少 98% 并且更优选为至少 99% 的氢化水平的氢化水平。

[0011] 在一种实施方式中,环状嵌段共聚物通过基本完全氢化乙烯基芳族和共轭二烯嵌段共聚物制备。

[0012] 在一种实施方式中,本发明是一种具有芯-包覆层结构的塑料光学纤维,其中所述芯包含特征在于以下的环状嵌段共聚物,优选基本由特征在于以下的环状嵌段共聚物组成:

[0013] A. 35:65 — 10:90、优选为 30:70 — 10:90 并且更优选为 30:70 — 15:85 的氢化共轭二烯聚合物嵌段与氢化乙烯基芳族聚合物嵌段的重量比;

[0014] B. 40,000 — 150,000、优选为 50,000 — 90,000 并且更优选为 60,000 — 90,000g/mol 的数均分子量 (Mn);和

[0015] C. 使得每一氢化乙烯基芳族聚合物嵌段和每一氢化共轭二烯聚合物嵌段具有至少 95%、优选为至少 98% 并且更优选为至少 99% 的氢化水平的氢化水平。

[0016] 在一种实施方式中,本发明是进一步包含折射率比芯低(例如低至少 0.012)的外包覆层的塑料光学纤维芯。在一种实施方式中,本发明是进一步特征在于以下的塑料光学纤维芯:在 650 纳米 (nm) 波长测量,在 105°C — 25°C 的衰减变化不多于 1 分贝/米 (dB/m)。

[0017] 在一种实施方式中,由其制得塑料光学纤维芯的环状嵌段共聚物进一步特征在于以下的至少一个,优选至少两个,更优选至少三个并且甚至更优选至少四个:(D) 至少 120°C 的玻璃化转变温度,(E) 大于 1380 千帕 (kPa) (200,000 磅/平方英寸 (psi)) 的拉伸模量,和 (F) 至少 110 焦耳/米 (J/m) (2 英尺-磅/英寸 (ft-lb/in.)) 的室温 (23°C) 无缺口伊佐德冲击韧性。

[0018] 在一种实施方式中,本发明是包含如上所述的塑料光学纤维芯的汽车、工业、医疗或消费系统。

[0019] 优选实施方式的详述

[0020] 除非指出,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量,而且所

有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 同族也引入作为参考),特别是关于本领域中的合成技术、产品和加工设计、聚合物、催化剂、定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0021] 本申请中的数值和数值范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量、重量百分比等是 100 至 1,000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如 100、101、102 等,以及所有的子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 0.01、0.1、1.1 等)的范围,适当时将 1 个单位看作 0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10(例如 1 至 5)的个位数的范围,通常将 1 个单位看作 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围提供了尤其是本发明组合物中各个组分的量,以及通过其定义这些组合物的各个特征和性能。

[0022] “包含”、“包括”、“具有”和类似的术语不排除任何另外的组分、步骤或过程的存在,而不管本申请是否特别披露过它们。为消除任何疑问,除非说明,否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括一种或多种另外的组分物质、部分和 / 或材料。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由...组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由...组成”不包括未特别描述或列出的组分、步骤或过程。除非说明,否则术语“或”指列出的单独成员或其任何组合。

[0023] “组合物”和类似的术语是指两种或更多种组分的混合物或共混物。

[0024] “聚合物共混物”和类似的术语是指两种或更多种聚合物的共混物。这样的共混物可以是或可以不是溶混的。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以包含或可以不包含一种或多种微区构造,如由透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的任何其它方法所确定的。

[0025] “聚合物”和类似的术语是指通过使相同或不同类型的单体反应(即聚合)制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和互聚物。

[0026] “互聚物”、“共聚物”和类似的术语是指通过至少两种不同单体聚合制备的聚合物。这些一般性术语包括典型的共聚物(即由两种不同单体制备的聚合物),和由多于两种不同的单体制备的聚合物(例如三元共聚物、四元共聚物等)。

[0027] “基于烯烃的聚合物”和类似的术语是包括大于 50 重量百分比的源自一种或多种烯烃单体(例如,乙烯或丙烯)的单元的聚合物。基于烯烃的聚合物的非限制性实例包括基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物和基于乙烯 / 丙烯的聚合物。

[0028] 如本发明的上下文中使用的“嵌段”是指与结构或组成不同的共聚物的聚合链段表现出微相分离的共聚物的聚合链段。微相分离由于嵌段共聚物内聚合链段的不相容而出现。微相分离和嵌段共聚物在“Block Copolymers-Designer Soft Materials”,PHYSICS TODAY,1999 年 2 月,32-38 页中广泛论述。

[0029] 环状嵌段共聚物

[0030] 环状嵌段共聚物(CBC)由基本完全氢化乙烯基芳族 / 共轭二烯嵌段共聚物而制

备。氢化前,乙烯基芳族/共轭二烯嵌段共聚物可以具有任何已知的结构,包括相异的嵌段、锥形嵌段和径向嵌段。包括交替的乙烯基芳族嵌段和共轭二烯嵌段的相异嵌段结构产生优选的结果,尤其是当该嵌段结构产生三嵌段共聚物或五嵌段共聚物,在每一情形下有乙烯基芳族末端嵌段时。五嵌段共聚物构成特别优选的嵌段共聚物。根据需要,乙烯基芳族嵌段可以具有相同或不同的分子量。类似地,共轭二烯嵌段可以具有相同或不同的分子量。

[0031] 典型的乙烯基芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体(尤其是对-乙烯基甲苯)、乙基苯乙烯的所有异构体、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、乙烯基蒽等,或它们的混合物。嵌段共聚物可以在每一乙烯基芳族嵌段中包含一种或多于一种的聚合的乙烯基芳族单体。乙烯基芳族嵌段优选包含苯乙烯,更优选基本由苯乙烯组成,并且仍然更优选由苯乙烯组成。

[0032] 共轭二烯嵌段可以包含具有两个共轭双键的任何单体。共轭二烯单体的说明性但非限制性实例包括丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、异戊二烯,或它们的混合物。关于乙烯基芳族嵌段,嵌段共聚物可以包含一个(例如丁二烯或异戊二烯)或多于一个(例如丁二烯和异戊二烯两者)。氢化前,嵌段共聚物中优选的共轭二烯聚合物嵌段可以包含聚丁二烯嵌段、聚异戊二烯嵌段或者混合的聚丁二烯/聚异戊二烯嵌段。尽管在氢化前嵌段共聚物可以包括一个聚丁二烯嵌段和一个聚异戊二烯嵌段,但用氢化前具有仅为聚丁二烯嵌段或仅为聚异戊二烯嵌段的共轭二烯嵌段的嵌段共聚物得到优选的结果。单个二烯单体的优先选择主要来源于生产简单。在两种情形下,可以控制引入聚合物主链的二烯烃的微结构以得到基本或完全无定形的 CBC 聚合物。

[0033] 其中每一乙烯基芳族嵌段包含苯乙烯(S)并且每一共轭二烯嵌段包含丁二烯(B)或异戊二烯(I)的说明性优选的乙烯基芳族/共轭二烯嵌段共聚物包括 SBS 和 SIS 三嵌段共聚物以及 SBSBS 和 SISIS 五嵌段共聚物。尽管嵌段共聚物可以是三嵌段共聚物或者更优选为五嵌段共聚物,但嵌段共聚物可以是具有一个或多个另外的乙烯基芳族聚合物嵌段、一个或多个另外的共轭二烯聚合物嵌段或者同时具有一个或多个另外的乙烯基芳族聚合物嵌段和一个或多个另外的共轭二烯聚合物嵌段的多嵌段,或者星形嵌段共聚物(例如通过偶联制备)。如果希望,可以使用两种嵌段共聚物(例如两种三嵌段共聚物、两种五嵌段共聚物或者一种三嵌段共聚物和一种五嵌段共聚物)的共混物。也可以在单个嵌段内使用两种不同的二烯单体,这将提供可以表现为例如 SIBS 的结构。这些代表性结构说明,但不限于,在本发明的实施方式中可以适合用作第一聚合物的嵌段共聚物。

[0034] “基本完全氢化”是指氢化前乙烯基芳族嵌段中存在的至少 95% 的双键氢化或者饱和,和氢化前二烯嵌段中存在的至少 97% 的双键氢化或者饱和。通过改变嵌段的相对长度、总的分子量、嵌段结构(例如二嵌段、三嵌段、五嵌段、多臂放射嵌段等)和工艺条件,各种类型的纳米结构形态可由该嵌段共聚物获得并且因此改变主相的光学性能。具体的非限制性实例包括层状形态、双连续螺旋形态、圆柱形态和球形形态等。嵌段共聚物的形态和微相分离性能是公知的并且可以例如在 *The Physics of Block Copolymers* by Ian Hamley, Oxford University Press, 1998 中找到。特别优选的 CBC 聚合物是在氢化前具有 65wt% 至少于 90wt% 的苯乙烯量和多于 10wt% 至 35wt% 的共轭二烯量的那些。

[0035] 数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)均可用于描述 CBC。由于这些聚合物往往具

有非常窄的分子量多分散性,因此 M_n 与 M_w 的差值最小。 M_w 与 M_n 的比值通常为 1.1 或更小。实际上在一些情形中,数均分子量和重均分子量将基本相同。因此贯穿本申请, M_n 也可当作 M_w 。

[0036] 制备嵌段共聚物的方法是本领域公知的。通常,嵌段共聚物通过阴离子聚合制备,阴离子聚合的实例在 *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, H. L. Hsieh and R. P. Quirk, Marcel Dekker, New York, 1996 中提及。在一种实施方式中,嵌段共聚物通过将单体依次加入碳离子引发剂例如仲丁基锂或正丁基锂中制备。在另一种实施方式中,共聚物通过用二价偶联剂例如 1,2-二溴乙烷、二氯二甲基硅烷或苯甲酸苯酯偶联三嵌段材料制备。在该实施方式中,可以使小的共轭二烯聚合物链(少于 10 个单体重单元)与乙烯基芳族聚合物偶联端反应以促进偶联反应。乙烯基芳族聚合物嵌段通常难以偶联,因此该技术普遍用于实现乙烯基芳族聚合物端的偶联。小的二烯聚合物链不构成相异嵌段,因为没有实现微相分离。论证用于多种阴离子聚合的偶联试剂和策略论述于 Hsieh and Quirk, 12 章, 307-331 页中。在另一种实施方式中,使用二官能阴离子引发剂从嵌段体系的中心引发聚合,其中随后加入单体相等地加在生长的聚合物链的两端。这类二官能引发剂的实例是用有机锂化合物处理的 1,3-双(1-苯基乙烯基)苯,如 USP4,200,718 和 4,196,154 中所述。

[0037] 在嵌段共聚物制备后,将共聚物氢化以除去共聚物的共轭二烯聚合物嵌段和乙烯基芳族聚合物嵌段链段中的不饱和位点。可以使用任何氢化方法并且这些方法通常包括使用担载在无机基材上的金属催化剂,例如 BaSO_4 上的 Pd (USP 5,352,744) 和硅藻土上的 Ni (USP 3,333,024)。另外,可溶的均相催化剂例如由 2-乙基己酸的过渡金属盐和烷基锂的组合制备的那些可用于使嵌段共聚物完全饱和,如 *Die Makromolekulare Chemie*, 160 卷, 291 页, 1972 中所述。共聚物氢化也可以使用氢和非均相催化剂,例如描述于 USP 5,352,744、5,612,422 和 5,645,253 中的那些实现。

[0038] 氢化反应可以在没有溶剂的存在下进行,但优选地在其中聚合物可溶并且不会阻碍氢化反应的烃溶剂中进行。优选地,溶剂是饱和溶剂例如环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、环辛烷、环庚烷、十二烷、二噁烷、二甘醇二甲醚、四氢呋喃、异戊烷、十氢化萘或者两种或更多种这些溶剂的混合物,其中最优选环己烷。

[0039] 典型的氢化温度为从 40°C、优选从 100°C、更优选从 200°C、并且最优选从 120°C 到 250°C、优选到 200°C、更优选到 180°C、并且最优选到 170°C。氢化反应的压力并不关键,但是氢化率随着压力的增加而增加。典型的压力为从大气压到 70MPa,优选为 0.7 – 10.3MPa。

[0040] 反应容器用惰性气体吹洗以从反应区除去氧。惰性气体包括但不限于氮气、氩气和氦气,优选氮气。

[0041] 氢化剂可以是有效氢化不饱和聚合物的任何产生氢的化合物。氢化剂包括但不限于氢气、肼和硼氢化钠。在优选实施方式中,氢化剂是氢气。

[0042] “氢化水平”和类似的术语是指当氢化时变得饱和的原始不饱和键的百分比。氢化乙烯基芳族聚合物中的氢化水平使用 UV-VIS 分光光度法测量,而氢化二烯聚合物中的氢化水平使用质子 NMR 测量。

[0043] 在一种实施方式中,组合物包含乙烯基芳族和共轭二烯的氢化嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物是包含三个氢化乙烯基芳族聚合物的嵌段和两个共轭二烯聚合物的嵌段

的五嵌段共聚物。基于氢化嵌段共聚物的总重量,该氢化五嵌段共聚物包含少于 90 重量 % 的氢化乙烯基芳族聚合物嵌段,并且具有至少 95% 的芳族和二烯氢化水平。

[0044] 塑料光学纤维

[0045] 塑料光学纤维具有芯-包覆层结构,芯材料(例如具有较高折射率和较好光传输性能的聚合物)被包覆材料(例如具有较低折射率的透明聚合物)覆盖。在一种实施方式中,包覆层包含以下的至少一种:(i) 氟改性的基本完全氢化的乙烯基芳族嵌段共聚物,(ii) 环状烯烃聚合物,和(iii) 氟改性的环状烯烃共聚物。提供在芯外围上的包覆材料不限于单层,并且其可以包括两个或多个层。结构可以包括其中中心轴状芯被具有比芯低的折射率的包覆层包围的芯/包覆层结构;或者其可以是具有海-岛结构的多个芯,其中包括多个芯或者芯/包覆层结构的岛部分散布在包括包覆层的海部分中。结构不限于这些实例。塑料光学纤维的其他结构包括多芯阶跃纤维、微结构纤维、Bragg 纤维、孔辅助纤维和渐变纤维。这些结构可以在 O. Ziemann, J. Krauser, P. E. Zamzow, 和 W. Daum 的书籍“POF Handbook: Optical Short Range Transmission Systems,” 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2008 中找到。

[0046] 光学纤维的包覆层组分可以适宜地选自含氟烯烃树脂、氟化甲基丙烯酸酯聚合物、硅树脂、聚(4-甲基-1-戊烯)、乙烯-乙酸乙烯酯等。这类树脂的实例包括四氟乙烯/六氟丙烯共聚物,四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物,乙烯/四氟乙烯,由 E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc 生产的 Teflon® AF, 由 Asahi Glass Co., Ltd. 生产的 CYTOP, 以及由 Dyneon 生产的 THVP 2030G、THV 220A 和 THV 500G。包覆层也可以通过用氟化 CBC 涂覆 CBC 芯形成。此外,包覆层也可以通过直接氟化用 CBC 制成的芯的表面形成。

[0047] 用于包覆层的含氟烯烃树脂优选包括四氟乙烯(TFE)单元。这种含氟烯烃树脂的实例可以包括:由 10-60 质量% 偏二氟乙烯(VdF)单元、20-70 质量% TFE 单元,和 5-35 质量% 六氟丙烯(HFP)单元组成的三元共聚物;由 5-25 质量% VdF 单元、50-80 质量% TFE 单元和 5-25 质量% 全氟(氟)烷基乙烯基醚单元组成的三元共聚物;由 10-30 质量% VdF 单元、40-80 质量% TFE 单元、5-40 质量% HFP 单元和 0.1-15 质量% 全氟(氟)烷基乙烯基醚单元组成的四元共聚物;由 40-90 质量% TFE 单元和 10-60 质量% 全氟(氟)烷基乙烯基醚单元组成的二聚物;由 30-75 质量% TFE 单元和 25-70 质量% HFP 单元组成的二聚物;等等。

[0048] 塑料光学纤维可以包括在其外围上的保护层。用于保护层的材料的实例不受限制地包括,用于上述包覆材料的材料,例如 VdF 和 TFE 的共聚物;VdF、TFE 和 HFP 的共聚物;VdF、TFE、HFP 和全氟(氟)烷基乙烯基醚的共聚物;VdF、TFE 和全氟(氟)烷基乙烯基醚的共聚物;乙烯、TFE 和 HFP 的共聚物;TFE 和 HFP 的共聚物;或者 VdF、TFE 和六氟丙酮的共聚物。保护层可以通过涂覆方法或者浸渍方法形成于芯/包覆层结构上。保护层也可以通过用复合纤维纺丝喷嘴挤出而与芯和包覆层组合形成。

[0049] 芯和包覆材料都可以包含一种或多种掺杂剂,例如纳米尺寸二氧化钛、ZrO₂、CuO 或 SiO₂ 颗粒,或者有机染料例如溴苯、邻苯二甲酸苄基正丁酯、硫酸二苯酯、磷酸三苯酯、苯甲酸苄酯等以调节其折射率。芯和包覆材料也都可以包含一种或多种其他添加剂,例如抗氧剂、UV 稳定剂等。掺杂剂和添加剂以已知的量和已知的方式使用。

[0050] 制备塑料光学纤维的方法的一个实例是形成芯并且然后通过任何常规的涂覆或

浸渍技术施涂包覆材料的溶液。该溶液通常包含溶于溶剂例如乙酸乙酯、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中的包覆材料。制备光学纤维的方法的另一个实例是通过复合纺丝方法用复合纤维纺丝喷嘴挤出,以形成其中芯被其包覆材料覆盖的光学纤维。基于描述于 O. Ziemann, J. Krauser, P. E. Zamzow 和 W. Daum 的书籍“POF Handbook: Optical Short Range Transmission Systems, ”2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2008 中的公知技术,塑料光学纤维也可以通过共挤出工艺用一个芯挤出机和一个包覆层挤出机制备。如果希望,可以将 CBC 芯暴露于辐射下以使 CBC 交联,进一步增加其耐热性。

[0051] 外涂覆层可以提供在塑料光学纤维的包覆层的外围或者在保护层的外围,以改进光学纤维的耐磨性、耐热性、耐湿性和阻燃性。例如取决于其中使用光学纤维的环境,涂覆层可以是选自以下的一种材料或者两种或更多种材料的混合物:聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、湿气交联的聚乙烯树脂、湿气交联的聚丙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、氯化聚乙烯树脂、聚氨酯树脂、偏二氯乙烯树脂和各种 UV 或紫外固化树脂。涂覆层不与芯直接接触。该外涂覆材料也可以包含各种成分,例如抗氧剂、加工助剂、UV 稳定剂、阻燃剂等。

[0052] 通过以下实施例更完全地描述本发明。除非另外说明,所有份和百分比均以重量计。

具体实施方式

[0053] 材料

[0054] 树脂 A-1、A-2、CR-1 和 CR-2 是 CBC 材料。它们通过苯乙烯和共轭二烯在作为溶剂的环己烷中顺次阴离子聚合制备。顺次聚合通过以下方式进行:制备完成第一聚合物嵌段所需的第一纯化单体(例如苯乙烯)的环己烷溶液,将溶液加热至聚合温度,并且加入烷基锂引发剂。聚合进行直到单体耗尽,该时间后加入第二纯化单体(例如共轭二烯)并且继续聚合直到第二单体耗尽。通过以下方式重复该过程:使第一和第二单体交替直到实现嵌段共聚物序列(例如三嵌段或五嵌段),之后用酸性物类例如醇终止聚合,有效地将嵌段共聚物序列的活性端或者链端质子化,并且产生锂盐作为副产物。

[0055] A-1 是具有氢化前 85wt% 苯乙烯含量和 15wt% 丁二烯含量,75,000g/mol 的氢化前数均分子量(M_n),10wt% 的氢化前 1,2-乙烯基含量的五嵌段共聚物。

[0056] A-2 是具有氢化前 70wt% 苯乙烯含量和 30wt% 丁二烯含量,75,000g/mol 的氢化前数均分子量(M_n),8wt% 的氢化前 1,2-乙烯基含量的五嵌段共聚物。

[0057] CR-1 是具有氢化前 90wt% 苯乙烯含量和 10wt% 异戊二烯含量,65,000g/mol 的氢化前数均分子量(M_n),10wt% 的氢化前 1,2-乙烯基含量的五嵌段共聚物。

[0058] CR-2 是具有氢化前 60wt% 苯乙烯含量和 40wt% 丁二烯含量,68,000g/mol 的氢化前数均分子量(M_n),8wt% 的氢化前 1,2-乙烯基含量的五嵌段共聚物。

[0059] CR-3 是可在 TOPASTM 5013 商业牌号下从 Ticona 商购获得的环状烯烃共聚物。

[0060] CR-4 是可在 Plexiglas V825 商业牌号下从 Arkema 商购获得的聚甲基丙烯酸甲酯树脂。

[0061] 环状嵌段共聚物(A-1、A-2、CR-1 和 CR-2)和环状烯烃共聚物(材料 CR-3)的玻璃化转变温度(T_g)通过差示扫描量热法(DSC)在 10°C/min 的扫描速率下测量并且使用二次热扫描报导数值。

[0062] 氢化后完全氢化的乙烯基芳族-共轭二烯嵌段共聚物的分子量分析使用装有差示折射率检测仪 (PL210 DRI)、粘度计 (Viscotek™ 型号 PL210-R) 和双角度激光散射检测仪 (Precision Detectors, Inc. 型号 PD2020) 的高温 GPC 仪器 (Polymer Laboratories, Inc. 型号 PL210) 测量。使用 Polymer Laboratories Plgel Olexis 柱进行 GPC 分离。柱使用窄分子量分布聚苯乙烯标准物 (Polymer Laboratories, Inc.) 校正。仪器在 145℃ 的设置点温度下工作, 并且使用 1, 2, 4- 三氯苯作为载体溶剂, 所述溶剂用约 100 重量份 / 每百万重量份 1, 2, 4- 三氯苯 (ppm) 的 2, 6- 二叔丁基 -4- 甲酚稳定。样品在 1, 2, 4- 三氯苯 (用 200ppm 2, 6- 二叔丁基 -4- 甲酚稳定) 中以 1.0mg/mL 的浓度制备。通过在 160℃ 的设置点温度下工作的炉中加热 1 小时而溶解样品。每 20 分钟用手搅拌样品瓶。一旦溶解, 通过热的玻璃移液管将 1.8mL 样品溶液等分试样转移到用于 PL210 系统的注射小瓶。由每一样品瓶装满两个注射小瓶。从每一小瓶进行注射 200 微升 (μL) 到色谱系统上。氢化嵌段共聚物 (氢化后) 的数均分子量 (M_n) 或重均分子量 (M_w) 作为聚苯乙烯当量值报导。

[0063] 室温下无缺口伊佐德冲击根据 ASTM D-256 测量。110J/m (2ft-lb/in) 或更大的无缺口伊佐德 (UNI) 等于良好。用于无缺口伊佐德冲击试验的样品从 0.125 英寸 (0.3cm) 厚的注塑拉伸棒上以 2.5 英寸 (6.4cm) 长度和 0.5 英寸 (1.3cm) 宽度切割。

[0064] 拉伸模量在室温下根据 ASTM D-638 使用 0.125 英寸 (0.3cm) 厚拉伸棒测量。拉伸样品在 250℃ 的熔融温度和 38℃ 的模具温度下注塑。

[0065] 聚合物的熔体粘度在 250℃ 使用平行板流变计, 例如由 TA Instruments 生产的 ARES 流变计测量。复数剪切粘度 (η^*) 在 1rad/s 的振荡频率下测量。使用 25mm 直径和约 2mm 厚的压塑圆盘测量复数剪切粘度 η^* 。用于测量复数剪切粘度的实验步骤是本领域公知的并且可以在专著例如 Rheology: Principles, Measurements, and Applications, by Christopher W. Macosko (VCH, 1994) 中找到。

[0066] 材料的折射率在约 150 微米 (μm) 厚的压塑膜上使用 ABBE 折射计 (Atago D2) 测量。折射率在钠 D 管 (sodium D line) 在 25℃ 测量。

[0067] 每一芯材料的折射率为 1.51, 并且每一芯用具有比芯材料低的折射率的含氟聚合物涂覆。作为对照, 还由可从 Arkema 获得的 PMMA Plexiglas V825 制备光学纤维芯, 并且该 PMMA 具有 1.49 的折射率。A-E 聚合物的关键性能示于表 1 中。

[0068] 表 1

[0069] 材料和性能

[0070]

CBC	Mn (g/mol)	苯乙烯 (wt%)	二烯	Tg (°C)	粘度 (Pa-s)	模量 (kpsi)	UNI (J/m)
A-1	75,000	85	丁二烯	127.3	1.6×10^3	348	123
A-2	75,000	70	丁二烯	122.8	7.1×10^3	246	208
CR-1	65,000	90	异戊二烯	112.3	80	369	75
CR-2	68,000	60	丁二烯	121.7	1.6×10^5	176	667
CR-3	nm	n/a	n/a	130	nm	nm	80
CR-4	nm	n/a	n/a	118	nm	nm	nm

[0071] (nm- 未测量 ;n/a :不适用)

[0072] 对于两个芯和包覆材料, 光学纤维在共挤出工艺中使用具有 3/4 英寸、24:1 长宽比螺杆的两个挤出机制备。两个挤出机都封闭在 Class 1000 净化室中。聚合物(包覆层/芯)在具有设计的独立温度控制的模块(die block)相遇, 以在双组分壳-芯结构中形成聚合物熔体。光学纤维具有 1mm 直径与 25 微米包覆层厚度。A-1、CR-1 和 CR-3 光学纤维在 233°C 模头温度下挤出。A-2 和 CR-2 光学纤维在 244°C 模头温度下挤出。Plexiglas V825(CR-4) 光学纤维在 214°C 挤出。

[0073] 衰减的测量需要已知波长的光传输通过纤维, 同时测量强度随着距离的变化。称为“缩减方法(cutback method)”的传统方法涉及将纤维连接在光源并且在另一端测量功率输出。然后在光源附近切割测试纤维并且重新测量功率。通过获知在光源处和在纤维末端的功率以及纤维的长度, 可以使用以下方程通过计算测定衰减系数。对于长度 L 的纤维, 以分贝(dB)计的光学损耗由以下给出:

$$[0074] \quad a(\text{dB}) = -\frac{10}{L} \log(I/I_0)$$

[0075] 其中 I_0 和 I 分别是输入和输出光的功率。该“缩减方法”用于测量纤维的衰减。例如, 测量由 6 米(m) 长度的 POF 传输的光强度, 记录数值, 然后切割至 2m 长度, 同样测量。然后将 6m 与 2m 数值的差值除以长度差值、或 4m, 得到最终每米的损耗。用于测量光学衰减的仪器是 Fotec Mini Test Kit701, 其由光源(S760)和检测仪(M702A)组成。M702A 使用硅光电二极管检测仪, S760 在 665 纳米(nm)具有 LED。光检测仪设置成在 650nm 读出测量值。

[0076] 在光学纤维芯在炉的设置温度下平衡 10 分钟后, 光学纤维芯的每米的光学损耗或者衰减(dB/m)在室温(约 25°C)、85°C、95°C、105°C 和 125°C 测量。通过获得在设置温度下测量的衰减与在室温测量的衰减之间的差值, 评价芯的衰减的温度稳定性。表 2 报导了每一塑料光学纤维样品在升高温度下相对于在室温下的衰减差值($\Delta \alpha$)。结果说明 A-1 和 A-2 的衰减变化显著小于 CR-4 直到 125°C。A-1 也表现出优于 A-2 的非常好的衰减稳定性直到 105°C。

[0077] 表 2

[0078] 衰减差值 $\Delta\alpha$ (dB/m)

[0079]

实施例/比较例	材料	纤维纺丝工艺	$\Delta\alpha$ (85-25°C)	$\Delta\alpha$ (95-25°C)	$\Delta\alpha$ (105-25°C)	$\Delta\alpha$ (125-25°C)
I	A-1	良好	-0.11	-0.09	0.07	1.74
2	A-2	良好	0.08	0.13	0.60	1.00

[0080]

实施例/比较例	材料	纤维纺丝工艺	$\Delta\alpha$ (85-25°C)	$\Delta\alpha$ (95-25°C)	$\Delta\alpha$ (105-25°C)	$\Delta\alpha$ (125-25°C)
A	CR-1	纤维易于断裂	nm	nm	nm	nm
B	CR-2	难以加工, 纤维不完全透明	nm	nm	nm	nm
C	CR-3	纤维易于断裂	nm	nm	nm	nm
D	CR-4	良好	0.33	0.83	1.18	2.11

[0081] 表 2 中的结果表明只有优选范围的 CBC 组合物适合于制备高温塑料光学纤维。当例如在比较例 A 中那样 CBC 的模量过高时, 材料非常脆。纤维纺丝工艺困难并且纤维过脆而不具有实际用途。当例如在比较例 B 中那样 CBC 的模量过低时, 材料通常具有过高的粘度, 这使得难以纤维纺丝。实际上, 由于塑料光学纤维芯表面上与挤出相关的缺陷, 因此由 CR-2 材料制备的纤维甚至不完全透明。

[0082] 通过比较实施例 1 和 2 以及比较例 C, 对于塑料光学纤维应用, 嵌段共聚物设计相对于无规共聚物 (即环状烯烃共聚物 CR-3) 的优点明显。

[0083] 表 2 中的结果还说明就改善耐热性而言, CBC 塑料光学纤维 (实施例 1 和 2) 相对于 PMMA 光学纤维 (比较例 D) 的较优性能。

[0084] 尽管通过前面的具体实施方案用一定的细节描述了本发明, 但该细节主要是针对说明的目的。在不背离所附权利要求所述本发明的精神和范围的情况下, 本领域技术人员可以作出很多变型和改进。