

梯度折射率塑料光纤的研究进展*

张 帆, 张其锦**

(中国科学技术大学, 高分子科学与工程系, 合肥, 230026)

摘要:论述了梯度折射率塑料光纤的研究背景。并对当前梯度折射率塑料光纤的制备方法, 梯度折射率塑料光纤的折射率梯度的形成机理的研究, 及功能梯度折射率塑料光纤的研究状况进行综述。同时展望了梯度折射率塑料光纤的发展趋势。

关键词:梯度折射率; 塑料光纤; 界面凝胶聚合; 自由体积理论; 扩散系数; 稀土

前言

在 21 世纪即将到来之际, 世界正在进入信息化社会, 寻求速率更快、信息传输量更大的信息传输介质也就成为当今世界发展的一个重要研究课题。在信息传输过程中, 可以使用的传输介质是以金属为介质的铜缆, 以石英玻璃为介质的石英光纤和以高分子材料为介质的塑料光纤。以前广泛应用的铜缆由于不能支持传输所要求的较大的带宽需要, 而且抗电磁干扰性能差等缺点, 正逐步地被光纤所取代。长距离信息传输的石英光纤干线已经实用化。然而, 尽管用于替代铜缆作为传输介质的石英光纤, 以其低损耗、高抗电磁干扰性的特点在远距离信息传送中显示了一定的优越性, 但在光纤入户时却遇到因纤芯细($5\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) 而不易连接的困难, 同时安装和维护的费用较高, 不适合局域网(Local Area Nets, LANs) 的需要。而塑料光纤具有纤芯较粗, 易安装和维护和成本低的特点^[1~3]。

塑料光纤(POF) 是由高折射率的聚合物材料为纤芯和低折射率的聚合物为包层所构成的, 适合用于局域网络。纤芯的作用是传输光信号, 包层的作用是使光信号在纤芯和包层界面处发生全反射, 从而得以达到无泄漏传输。塑料光纤比铜缆具有更大的带宽, 更好的柔韧性, 同时还具有石英光纤无可比拟的优点: 容易制做、价格低廉、可塑性强、重量轻和施工方便等; 特别是 POF 口径大(通常可制成 $\Phi=0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$), 连接比较容易。另外 POF 数值孔径大, 与光源和接收器件的耦合效率也较高, 可替代石英光纤用于连接点较多的局域网络。以上所述塑料光纤所特有的性质, 使得以聚合物光纤来构筑信息传输局域网的研究正在全球范围起动, 成为本世纪末和下世纪初, 高分子材料科学领域的一个新热点。

早在 70 年代, 美国杜邦公司与日本三菱人造丝公司分别在塑料光纤的商业化生产上取得了一定的进展。当时 POF 的传输损耗为数千 dB/km, 只限于光显示与灯光监视器等光能传输领域的应用。为了扩大其用途, 很多国家都致力于降低传输损耗。1971 年, 美国首先研制成功重氢化聚甲基丙稀甲酸纤维, 其损耗为 180dB/km (690nm 波长)。1982 年, 日本电气通讯研究所研制的重氢化

作者简介:张帆 男, 1972 年 10 月生于安徽太和。1992 年毕业于中山大学化学系应用化学专业。1997 年又考入中国科学技术大学高分子科学与工程系攻读硕士研究生, 导师为张其锦副教授, 主要研究课题是稀土掺杂聚合物光纤的制备及其性能的表征;

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 59773013;

** 本文联系人

PMMA 光纤, 损耗已达到 20dB/km (680nm 波长)^[1]。正是随着这些聚合物材料的合成工艺等技术的发展, 使得 POF 在纤芯和包层材料的选择、制造工艺方法、性能的改善等方面得以长足发展。

塑料光纤按其折射率分布的不同可以分为多模阶跃型(Step Index Polymer Optical Fiber, SI POF)和多模梯度型(Graded Index Polymer Optical Fiber, GI POF)两种。光纤的散射分为三个部分: 模式散射、材料散射、波导散射。在多模 SI POF 中, 模式散射较大, 以至于其它两种散射可以忽略不计。现在所有的商业用的 POF 都是阶跃型, 而它的信号传输的带宽在 100m 内仅仅是 50MHz 。而在短程信息传输系统中 POF 的应用要求必须是高带宽、低损耗。梯度折射率聚合物光纤(GI POF)的研制成功, 克服了 POF 的模式扩散, 解决了带宽低的问题, 使信号传输的带宽在 100m 范围内达到 2.5Gb/s ^[2], 比传统的商业使用的 SI POF 要高上数十倍^[3]。为全光局域网的实现提供了可实用的传输介质。

1 梯度折射率塑料光纤

梯度型光纤是为了克服阶跃型光纤色散的缺点而设计的一种多模光纤。它的纤芯折射率分布不是均匀的, 而是中心最大, 随着半径的增大而逐渐减小。因此, 这类光纤又称为渐变型光纤, 这种光纤具有聚焦性能, 对进入纤芯内的有效光进行聚焦, 迫使光在纤芯中传播, 逐渐地自动向轴线方向折回靠拢, 形成一个近于正弦曲线的轨迹, 如图 1^[4]。

GI POF 的折射率分布具有抛物线形状, 如图 2。

GI POF 的折射率在轴心最大, 向外随着半径的增大而逐渐变小。通过调整折射率的分布, 带宽可以达到最大化。折射率分布经常用以下方程表示^[5]:

$$n(r) = n_0 [1 - 2(r/R)^g \delta]^{1/2}$$

其中 $n(r)$ 是在半径为 r 时的折射率, n_0 是材料在光学轴上的

折射率, g 为指数因子(the exponent of the power law), R 是光纤的半径。经过理论分析, 当 g 约为 2 时, 带宽达到最大。

2 梯度型塑料光纤的制备方法

制备 GI POF 时, 通常主要有两种方法。其一为直接挤出成纤法, 即将高折射率的芯材聚合物和低折射率的壳层聚合物通过双层喷嘴挤出, 用聚烯烃材料包覆后, 降温, 热处理使芯-壳界面融合同时拉伸至一定的直径, 冷却即得到 GI POF。其二为预制棒拉丝法, 即先制得梯度折射率预制棒, 然后在适当的温度和拉力下, 以一定拉伸速率将预制棒拉伸, 便可得到梯度折射率分布的塑料光纤。

2.1 直接挤出法制备 GI POF

通过具有不同折射率单体在聚合物中的相互扩散, 用封闭的挤压过程来制备 GI POF^[6]。在实验中用的材料为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 单体为(MMA)和甲基丙烯酸苯甲酯(BzMA)。两种单体在光纤内的组成、光学半径 R_0 和分配常数 A 可以通过折射率分布得出。

图 3 是挤压法制备 GI POF 的原理图。其原理如下: 容器 1 中含有聚合物 A 和至少一种单体 B

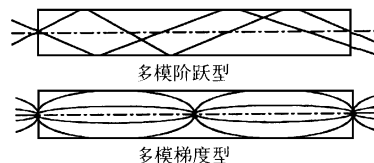


图 1 两种塑料光纤的光传播情况

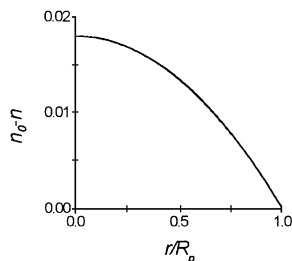


图 2 GI POF 折射率分布示意图

(可能包含有另外一种单体 C) 混合溶液; 容器 2 中含有聚合物 D 和至少另一种单体 E 混合溶液。这两种溶液在 60℃ 加热后, 经转速比为 1:3 的齿轮泵 3 和 4 以不同的体积比 (1:3) 进入 5 中, 然后双层的混合物细丝从模具的喷嘴中挤压出后, 进入保持恒温(80℃) 的封闭扩散区域 6。当经过封闭扩散区域时, 内层的单体 B 和 C 和外层的 E 相互扩散, 在细丝中产生了连续分布的折射率。在扩散区的底部, 细丝从一个很小的喷嘴挤出, 细丝通过固化区 8 经过紫外灯的照射固化后, 即成 GI POF。

2.2 热拉伸预制棒法制 GI POF

热拉伸预制棒法制备 GI POF 过程分为两步, 先是梯度折射率预制棒的制备, 然后进行热拉伸预制棒成纤。

2.2.1 梯度折射率预制棒的制备 制备预制棒通常有光共聚合法^[7]、两步共聚合法^[8]、界面凝胶法^[9,10]等。这些方法大多是基于聚合体系中不同的单体具有不同的竞聚率, 通过共聚反应而造成共聚物组成梯度, 又因各单体形成的均聚物折射率不同, 从而形成折射率梯度。其中, 界面凝胶方法制备预制棒的技术较为成熟, 采用较多^[9,10]。

界面凝胶方法的设计思想是源于高分子聚合过程中的凝胶效应。凝胶效应又称为自加速效应, 是指当自由基聚合达到一定程度时, 聚合速率显著增加的现象。引起这一现象的主要原因一般认为是随着聚合过程的推进, 体系粘度增大, 活性链互相缠结而使链自由运动受到阻碍, 从而引起链终止速率降低。在增长反应速率不变的情况下, 粘度增大对终止反应的影响使得聚合速度出现自动加速现象。界面凝胶的方法是指在聚合物基质和单体相接触的界面上, 若单体或单体混合物与聚合物的溶解参数相近时, 单体或单体混合物会轻微地溶解聚合物, 从而在界面形成一个凝胶薄层, 由于凝胶效应的作用, 凝胶层中的聚合速度大于单体本体中的聚合速度, 在凝胶层的径向方向形成一个聚合物的浓度梯度。利用聚合物的浓度梯度, 通过一定的折射率控制机理, 就可以形成一定的折射率梯度。

界面凝胶均聚合法, 是体系由一种反应单体和一种不反应组分所组成。这种体系的反应过程和共聚法类似, 反应从凝胶相开始, 聚合物浓度梯度逐渐在径向形成, 由于折射率控制组分的分布与聚合物浓度梯度的一级分布有关, 因此固化后, 在径向会形成梯度折射率的分布。

2.2.2 预制棒拉制成光纤 梯度折射率预制棒在适当的温度和拉力下, 以一定拉伸速率将预制棒拉伸, 便可得到梯度折射率分布的塑料光纤, 拉纤装置如图 4。

预制棒 2 由加热装置加热后, 由牵拉装置牵引拉伸成纤, 激光光敏计用来测量光纤的直径, 然后反馈信息给供料夹, 以控制供料速度。涂料杯是用来给光纤涂层, 涂层再经紫外烤箱固化。

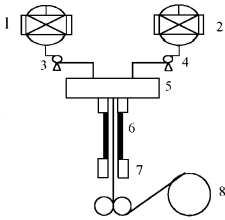


图 3 挤压法制备 GI POF 的实验装置图
1, 2—原料储备器; 3, 4—齿轮泵;
5—同正双层喷嘴; 6—封闭扩散区;
7—固化区; 8—牵拉装置

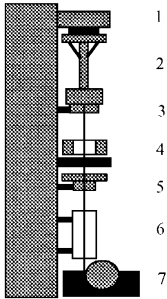


图 4 热拉伸制备 GI POF 实验装置
1—预制棒供料夹; 2—预制棒;
3—电炉; 4—激光光敏计;
5—涂料杯; 6—紫外烤箱; 7—牵拉装置

3 梯度折射率塑料光纤的研究状况

3.1 梯度折射率分布的形成机理研究

3.1.1 自由体积理论模型 自从 80 年代界面凝胶聚合法制备 GI POF 以来,该方法已成为一种较为成熟的技术。然而,在其梯度折射率的形成机理研究方面则刚刚开始,其中以自由体积理论为基础的机理模型,与实验结果有着很好的符合^[5]。该模型认为在界面凝胶聚合中,随凝胶层向中心的移动,小分子通过扩散过程而形成浓度梯度分布,从而导致折射率梯度分布。

例如,为了得到折射率的梯度分布,可在体系中加入一种惰性小分子(如溴苯)。在聚合过程中,其通过扩散而形成梯度分布,由自由体积理论求得其自扩散系数^[11],进而利用平衡态下扩散系数与小分子浓度关系求得其浓度分布^[12]。然后,根据 Lorentz 和 Lorenz 方程,可以得到折射率分布^[13]。

3.1.2 扩散理论模型(mathematical modeling) 在挤压法制备梯度折射率聚合物光纤的梯度折射率形成机理方面,Lin 等提出了用直接解扩散方程的方法来表征梯度折射率的分布^[14]。假设挤压过程是等温的,BzMA 和 MMA 的扩散系数在反应混合物中都只与 PMMA 的质量分数有关;又可假设纤丝的密度在扩散区域中大致不变,而且 MMA 在固化区域不扩散,所以在平衡态时,MMA 和 BzMA 质量分布可以通过边界条件解扩散方程得到。在模型的推导过程中所需要的扩散系数值可以通过热失重分析(TGA)技术来测定^[15]。在得到了各组分的质量分布后,根据 Lorentz 和 Lorenz 方程可以得到 GI POF 的折射率分布。

3.2 功能梯度折射率塑料光纤的研究

用于长距离通讯的石英光纤,由于存在损耗,需在传输过程中将传输信号取出进行放大。早期人类使用中继站,即每隔一段距离后将信号取出,转变为电信号,经已成熟的电信号放大后,再转换成光信号送入光纤进行传输,这给人们带来很多麻烦。近期以来,先进的光纤放大器已被开发出来,用以代替中继站。具体做法是将稀土离子掺杂入石英光纤,利用稀土离子的受激发射与传输信号匹配的特征,将一端掺杂光纤接入光纤线路,即可起到光放大作用^[16]。1985 年,南安普顿大学的一个研究小组研制出掺 Eu^{3+} 的光纤放大器,完成了全光传输系统,同时也克服了按电放大原理运行的中继站所造成的瓶颈效应,不仅给光通讯领域带来一场革命,还开创了稀土掺杂石英玻璃研究领域的一个新的研究分支^[17]。但是传统的掺 Er^{3+} 石英光纤放大器中,由于介电中断在一个非常小的芯径上,例如 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$,增益不能做得很大^[18],而梯度折射率聚合物光纤放大器(Graded-Index Polymer Optical Fiber Amplifier, GI POF),由于其大直径($250\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$)和大的发射重叠区域,为此提供了一个有效的解决方法。在目前功能塑料光纤的研究中,用发光材料进行掺杂制备梯度折射率塑料光纤放大器已经引起了人们的广泛兴趣。

以前的塑料光纤中掺杂的主要是有机染料,如若丹明(rhodamine)。日本 Keio 大学通过掺杂若丹明,在 1992 年首次用界面凝胶聚合的方法成功地制成多模 GI POFA,其增益达 $27\text{ dB}^{[19]}$ 。作为用于 POFA 的掺杂染料必须满足以下 5 个条件:(1)染料在取胜中要有相当的荧光量子产率;(2)它必须有高的光化学稳定性;(3)在染料的荧光光谱和吸收光谱之间要有尽可能小的重叠;(4)染料必须能吸收泵浦光,并保持受激发射所需的布居数反转;(5)染料要在聚合物本体中有足够的溶解性和热稳定性。按照上述条件,相对于有机染料掺杂 POF 而言,如果将含稀土聚合物制成光纤,得到的稀土掺杂 POF 会具有自己的特点:吸收与发射光谱重叠小,稀土离子与聚合物介质有相互配位

作用,造成高的使用温度和低的迁移速度,等等,这使得稀土掺杂 POF 的研究得以建立和开展。

一般掺稀土光纤多是以石英玻璃等无机材料作为基质,这主要是由于稀土离子与无机材料有较好相容性的原因。低分子量的有机物与稀土金属的络合物在溶液中光谱性质已得到了广泛的研究,并被用于痕量稀土元素的检出,50~50年代,曾试图以此作为激光材料,但由于溶液状态时激发阈值较高,溶液中又存在着络合物的解离现象,从而影响了其荧光效率,该液态材料未有重大发展。将稀土金属引入高分子体系中,其中稀土离子与高分子链直接键合或通过偶极而相互作用,却是近年来较新的研究课题^[20,21],因稀土离子与有机物质的相容性较差,所以为改善其相容性,通常可采用两种方法:(1)把稀土离子螯合物掺入聚合物中^[22];(2)先制成含有单体的稀土盐,然后再聚合得到聚合物^[23]。将稀土离子的发光性质与光学材料的波导特性相结合,利用第一种方法首次成功研制出掺 Nd^{3+} 有源聚合物光纤^[24],可望研制成宽带的聚合物光纤放大器和可见光波段的调谐激光器。

最近,日本 Keil 大学 T·Kobayashi 等研究了 Eu 络合物掺杂 GI POF 的制备和超荧光^[19]。他们合成出 $\text{Eu}(\text{TFAA})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{HFAA})_3$,通过掺杂络合物和小分子的掺杂剂制备出 GI POF。经过对 Eu 络合物掺杂的 GI POF 的超荧光的研究,得出了稀土络合物掺杂 GI POF 可以用于短程通讯中光纤放大器的制备的结论。

进行稀土离子掺杂聚合物光纤研究,不仅为制备该种光纤的光通信放大器,而且还有将稀土离子的荧光性质与聚合物纤维波导的耐曲挠和易加工等特点相结合的特点,是一项在稀土应用,聚合物科学和光纤器件领域的交叉点上进行新型纤维波导功能材料的开发和研究。从科学角度看,开发这项研究首次提出在室温条件下研究含稀土聚合物光纤的频率转换现象;从应用角度看,其可为进一步制备含稀土聚合物光纤器件。如光纤放大器,光纤光源等,提供必需的实验基础和可供参考的数据。这一新的研究领域仍在不断深入,正在成为一个具有产业前景的研究与发展体系。

4 展望

塑料光纤材料及塑料光纤局域网的研制和开发,将会成为未来信息社会中一新型产业,这一点也越来越得到各国的广泛共识。为了开发塑料光纤,世界上许多制造厂商、研究所纷纷组成了横向联合组织,从事研究开发工作。都相继投入了大量的人力、物力和财力进行塑料光纤的研制及实际应用研究,并取得了可喜的成果。而且很多公司正在联合制定 POF 的标准,使其桌面化(Fiber-to-the-desk,FTTD)和家庭应用化(Fiber-to-the-home,FTTH)。在1997年2月,波士顿光纤制造公司(Boston Optical Fiber, Inc., BOF)预言到2000年工业上所用的数据通讯线路将有30%会采用性能优良的塑料光纤。由于 GI POF 具有高带宽、低损耗的优良特性,在异步传输模式(Asynchronous Transfer Mode, ATM) 论坛会议上,被推荐为铜缆及石英光纤的换代产品。在美国的一些大型的计算机公司的网络系统的连接上,GI POF 正在被安装试验。虽然 GI POF 现在仍然处于实验室阶段,但在以后的发展中还是有望商业化和产业化。

21世纪是信息的时代,塑料光纤特别是 GI 型塑料光纤以其独有的特性将具有更广阔的发展前景。

参考文献:

[1] Christopher E, et al. J Material Sci. 1988, 23, 2281.

- [2] Ishigure T, Nihei E, Koike Y, et al. Appl Opt, 1996, 35(12) : 2048.
- [3] Nihei E, Ishigure T, Koike Y, et al. Appl Opt, 1996, 35(36) : 7085.
- [4] [日] 福富秀雄著·光缆·李先源等译·北京: 人民邮电出版社, 1992, 11.
- [5] Zhang Q J, Wang P, Zhai Y. Macromolecules, 1997, 30 : 7874.
- [6] Ho B C, Chen J H, Chen W C, et al. Polymer Journal, 1995, 27(3) : 310.
- [7] Ohtsuka Y, Koike Y, Yamazaki H, et al. Appl Opt, 1981, 20 : 280.
- [8] Ohtsuka Y, Sugano T, Terao Y, et al. Appl Opt, 1981, 20 : 2319.
- [9] Liu J H, Liu H T, Cheng Y B, et al. Polymer, 1998, 39 : 5549.
- [10] Ishigure T, Nihei E, Koike Y, et al. Appl Opt, 1994, 33 : 4261.
- [11] Vrentas J S, Vrentas C M, et al. Macromolecules, 1994, 27 : 4684.
- [12] Field V, et al. Physical Chemistry· Field V. Eds, New York: Macmillan Publishing Co, Inc, 1977, 870.
- [13] Van Krevelen D W. Properties of Polymers· 3rd ed. Elsevier: New York, 1990, 291.
- [14] Liu B T, Chen W C, Hsu J P, et al. Polymer, (in press) .
- [15] Chen W C, et al. J Polymer Research, 1998, 5 : 187.
- [16] Maze G, et al. Appl Opt, 1993, 30(15) : 1991.
- [17] Desurvire E. Erbium-Doped Fiber Amplifiers, Principles and Applications· New York: John Wiley & Sons, Inc, 1994, 1.
- [18] Tagaya A, Koike Y, Nihei E, et al. Appl Opt, 1995, 34(6) : 988.
- [19] Tagaya A, et al. Appl phys Let, 1993, 63(7) : 883.
- [20] Vega Y, Zhu K J, Banks E, et al. J Polymer Sci Chem Ed, 1982, 20 : 1271.
- [21] Nishide H, Izushi Z, Yoshioke N, et al. Polyer Bull, 1985, 14 : 387.
- [22] Okamoto Y, Veba Y, Ozhanibekov N F, et al. Macromolecules, 1981, 14 : 17.
- [23] Wolff N E, Pressley R J, et al. Appl Phys Let, 1963, 2 : 152.
- [24] 明海, Fedotov A R, 张其锦· 中国激光, 1995, 20(12) : 908.

Review of Graded-Index Polymer Optical Fiber

ZHANG Fan, ZHANG Qi-jin *

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of
Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: The research background of the graded-index polymer optical fiber (GI POF) was described. Recent advance on GI POF in the world was reviewed in this paper. The preparation of GI POF, the mechanism of the graded index formation, as well as the research of functional GI POF were introduced.

Key words: Graded-index; Polymer optical fiber; Interfacial-gel polymerization; Freevolume theory; Diffusion coefficient; Rear-earth