

# 高保偏聚合物光子晶体光纤的化学制备技术研究\*

张亚妮<sup>1,2,3</sup> 王丽莉<sup>1</sup> 王学忠<sup>1</sup> 任立勇<sup>1</sup> 赵 卫<sup>1</sup> 苗润才<sup>3</sup>

(1 中科院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子学国家重点实验室,西安 710068)

(2 宝鸡文理学院物理系,宝鸡 721007)

(3 陕西师范大学物理学与信息技术学院,西安 710062)

**摘 要** 研究了大尺寸高保偏聚合物光子晶体光纤(polymer Photonic Crystal Fibers, pPCFs)预制棒的化学原位制备技术. 采用预聚物浇铸后加热聚合方法,成功制备了具有高保偏性能的光纤预制棒,给出了聚合反应的最佳条件. 对此预制棒进行二次拉伸及光学和化学性质的测试表明,该方法得到的预制棒力学结构稳定、光学透明度高,且拉伸所得光纤微结构保持完好、微孔坍塌率低、非固有损耗小. 若在聚合反应体系中加入适量的激光染料或其它稀土有机螯合物等物质,可得到具有荧光性的高保偏聚合物光子晶体光纤预制棒,为保偏型聚合物光子晶体光纤激光器的研制提供新材料.

**关键词** 光纤与光通信;高保偏;光子晶体光纤;聚合物;化学制备;显微结构

**中图分类号** NO443 **文献标识码** A

## 0 引言

光子晶体光纤的问世,为高性能、高稳定性、高双折射保偏光纤的设计提供了新的途径<sup>[1]</sup>. 基于石英基材的高双折射光子晶体保偏光纤的研究已有报道<sup>[2~5]</sup>,其双折射比普通保偏光纤高一个数量级以上. 但是石英光子晶体光纤采用毛细管堆积方法在制备技术上的高难度,使得光子晶体保偏光纤难以大量生产. 2001 年,澳大利亚悉尼大学 Maryanne C. J. Large 研究小组开始对聚合物基材的光子晶体光纤进行研究,分别利用聚甲基丙烯酸甲酯棒钻孔-热拉伸法成功制备了单模、梯度折射率、高双折射型等多种聚合物光子晶体光纤<sup>[6,7]</sup>. 但是,受钻孔制备工艺自身缺陷的限制,聚合物光子晶体光纤预制棒的制备一直是制约聚合物光子晶体保偏光纤开发的主要障碍.

本文提出聚合物光子晶体保偏光纤预制棒的化学原位制备新技术<sup>[8~10]</sup>,尝试采用预聚单体后,直接把预聚物浇铸在模具中,再进行逐级加热后聚合,成功制备了具有高保偏性能的聚合物光子晶体光纤预制棒. 并对聚合反应的最佳条件进行了优化. 同时对原始预制棒的逐级拉伸技术、套管法拉丝技术和控制光纤的显微结构、光学、化学特性(如:光学透过率、玻璃化温度和分子量分布等)进行了实验研究.

## 1 高保偏聚合物光子晶体光纤设计

高保偏光子晶体光纤设计的关键在于改变纤芯附近两个横向正交方向有效折射率差,一般通过改变空气孔的形状、大小、孔间距以及孔的分布方式来实现;也可以采用掺杂或在气孔中注入气体或液体的方法,改变纤芯附近两个横向正交方向的有效折射率差以提高模式双折射. 理想的三角格子正六角结构折射率导模型光子晶体光纤(TIR-PCF)具有六重旋转对称性,在理论上其基模是兼并的,欲获得高保偏性能就要破坏这种对称性. 通常,高保偏光子晶体光纤可以通过不对称的椭圆芯、椭圆孔和包层中空气孔的不对称分布来实现. 考虑到椭圆孔 PM-PCF 在制备技术上的难度,通过在正六角结构光子晶体光纤的芯区移去三个空气孔而形成近似椭圆芯来破坏其六重对称性. 理论研究表明,这类光纤的双折射约为  $1 \times 10^{-3}$  量级,且双折射具有很好的温度稳定性. 图1显示了设计的两种高保偏 pPCF

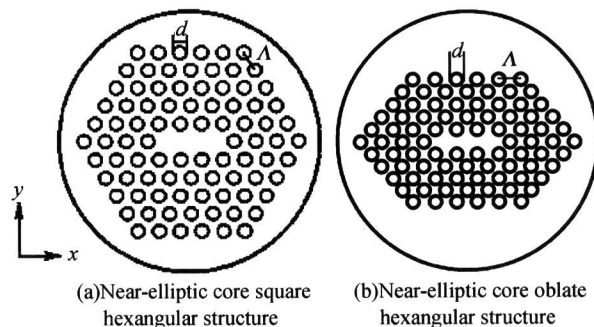


图 1 椭圆芯六角结构 PM-PCFs 端面  
Fig. 1 Cross section of a typical near-elliptic core hexangular structure PCF

\*国家自然科学基金重点项目(60437020)和陕西省科技厅科技计划项目(2004K05-G47)资助  
Tel: 029-88484870 Email: zhangyn@opt. ac. cn  
收稿日期: 2005-10-25

微结构端面示意,分别为近似椭圆芯正六角结构(a)和近似椭圆芯扁六角结构(b). 光纤结构参量定义如下:空气孔直径  $d$ ,孔间距  $\Lambda$ ,相对孔径  $d/\Lambda$ ,芯区聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的折射率为 1.49. 一般光子晶体光纤只有当孔直径在波长量级时,微结构才能达到束光效应. 因此,设想欲设计的高保偏光子晶体光纤空气孔直径  $d=2\ \mu\text{m}$ ,  $d/\Lambda=0.4$ .

## 2 高保偏聚合物光子晶体光纤的制备

### 2.1 实验原料与仪器

实验原料:甲基丙烯酸甲酯(MMA)(天津市河东区红岩试剂厂,纯度 $\geq 98\%$ );无水丙酮(西安三浦精细化工厂,纯度 $\geq 99.5\%$ );过氧化二苯甲酰(BPO)(上海山浦化工有限公司,纯度 $\geq 98\%$ );十二硫醇(上海国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 98\%$ ).

实验仪器:ZK-2BC型真空干燥箱(中国,天津泰斯特仪器有限公司);RESLCS-2型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);JD100-3型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);KQ3200E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);自制聚合物光纤拉丝塔.

### 2.2 聚合物光子晶体光纤预制棒的制备

光子晶体光纤的制备一般分为两步:1)光纤预制棒的制备;2)预制棒逐级拉伸成光纤<sup>[10]</sup>. 其中光纤预制棒制备是成功制备光子晶体光纤的关键. 石英玻璃光子晶体光纤的制备主要采用毛细管堆积-高温拉伸两步法,其最大缺点是:由于毛细管堆积而成的预制棒力学结构不稳定,导致在热拉伸过程中孔结构产生严重的畸变或坍塌,使得设计的光纤微结构与控制的光纤微结构偏差一般在 20~40%左右. 聚合物具有加工温度低、易成型、加工方法灵活多样的特性. 从原理上说,聚合物光子晶体光纤预制棒的制备可以采用聚合物棒材的钻孔、毛细管的堆积、颗粒料热塑挤出法制备. 但是这些方法制作预制棒需要专用设备,且工艺难度大,所得棒长有限,光学质量低等缺点. 本文提出聚合物光纤预制棒的原位化学聚合技术. 该方法包括模具的设计与制作、单体的净化与预聚合、模具浇铸和化学后聚合三个阶段.

#### 2.2.1 模具的设计与制作

根据已设计的高保偏光子晶体微结构,将其设计尺寸放大为容易制作的预制棒尺寸,即光纤预制棒直径为 70 mm,孔直径为 2 mm,  $d/\Lambda$  取 0.4. 选取直径为 70 mm,长度为 350 mm 的玻璃管、外径为 2 mm 的聚四氟乙烯套管、直径为 1.8 mm 的金属管以及聚四氟乙烯 T 型底座和上盖等材料自制加工成图 2 的特殊模具,供化学后聚合之用. 其中聚四

氟乙烯管主要用来辅助脱模.

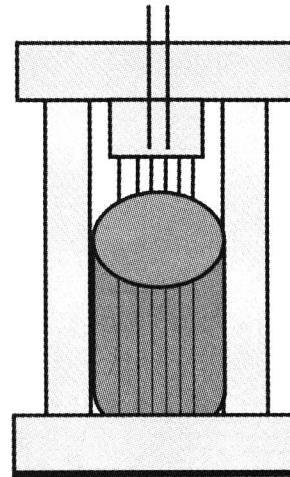


图 2 模具元件及组装  
Fig. 2 Schematic of special mould

#### 2.2.2 单体的提纯和预聚合

聚合物光纤预制棒样品的组分配比如表 1. 因为从市场所购单体 MMA 的纯度一般较低,同时含有阻聚剂. 为了确保单体聚合过程中的无缺陷聚合、降低聚合物光子晶体光纤的传输损耗、提高光学质量,首先分别对单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行二次蒸馏和过滤提纯、引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)进行重结晶提纯,链转移剂十二硫醇(DDM)进行精馏提纯,然后将其按表 1 配比在 85℃ 进行预聚合约 3h,得到分子量在 500~1000 的预聚体备用.

表 1 聚合物光子晶体光纤预制棒样品的组份配比

聚甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	过氧化二苯甲酰 (BPO)	十二硫醇 (DDM)
100 (wt)	3.5 (wt)	1.5 (wt)

#### 2.2.3 模具浇铸和化学后聚合

预聚完成后,将预聚体及时浇铸进已经制作好的高保偏光子晶体光纤预制棒模具中,静置约 1 h,然后放入真空干燥箱进行恒温加热化学后聚合,这大约需要 90 h 左右,聚合温度从 60℃ 逐渐升温到 195℃,聚合过程大致分为以下几个阶段:1)低温聚合初期,单体转化率在 20% 以下,流动液体逐渐变成粘稠浆状液体,这一阶段聚合速度接近平稳,有少量气泡排出;2)均匀聚合中期,单体转化率在 20%~70% 之间,体系从粘滞液体转变成软的固体,转化率为 20% 时开始自动加速,转化率达到 50%~60% 以后,体系粘度继续增加,聚合逐渐变慢;3)高温聚合后期,单体转化率达到 80% 以上,聚合速度变慢,最后几乎停止聚合. 为了排出聚合过程中由于单体残留形成的气泡,阻止高温聚合时 PMMA 的氧化,高温聚合一般在抽真空加氮气的气氛中进行;4)退火处理和脱模,为了避免预制棒突然降温而引起的应力缺陷,预制棒应自然降温到 80℃ 后,进行脱模

处理. 在此控制温度是至关重要的. 温度过高, 容易出现爆聚; 温度过低, 反应速度慢, 反应周期长, 所得 PMMA 分子量过高, 影响材料热加工性能. 反复实验结果表明: 聚合过程需要按照图 3 显示的升温曲线进行. 图 4 给出了此法制备的比较完好的椭圆芯正六角结构(a)和椭圆芯扁六角结构(b)高保偏聚合物光子晶体光纤预制棒的端面结构和预制棒(c). 为了研究高保偏聚合物光子晶体光纤的荧光特性和激光特性<sup>[11,12]</sup>, 图 4(b)预制棒在制备过程中掺杂了适量的诺单明 6G.

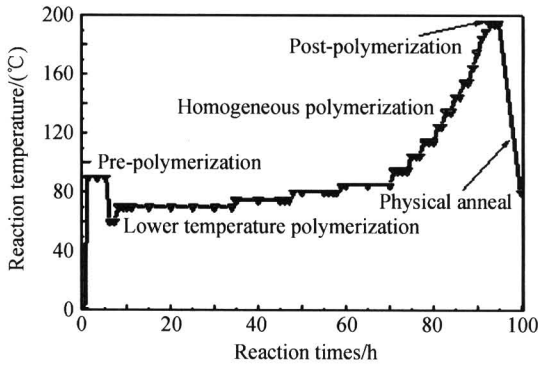


图 3 聚合温度与反应时间的关系  
Fig. 3 Relation between polymerization temperature and times

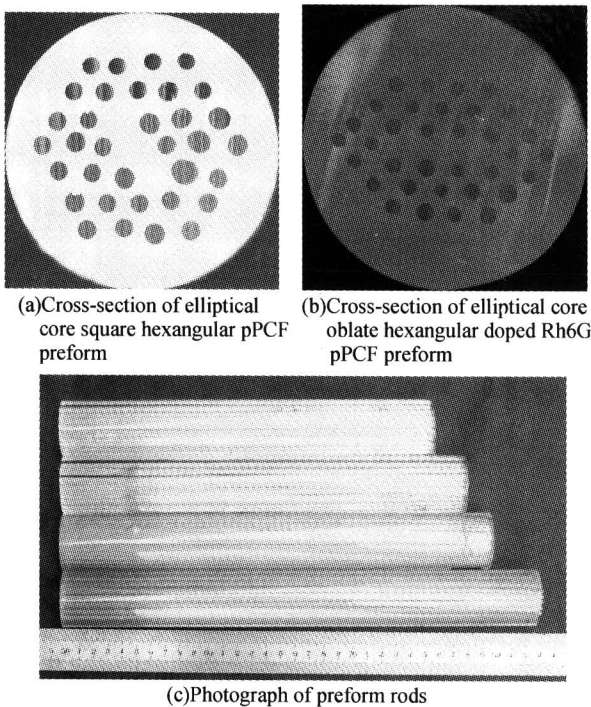


图 4 高保偏聚合物光子晶体光纤预制棒端面和预制棒  
Fig. 4 Preform and cross-section photographs of high polarization maintaining pPCFs

### 2.3 聚合物光子晶体光纤的拉制

为了得到孔大小在波长量级的高质量光纤, 光纤的拉制采用两次拉伸技术, 先将直径为 70 mm, 长度为 350 mm 的原始预制棒在自制的长 1 m, 内

径为 100 mm 的拉伸炉中拉制成直径为 15 mm、约 7.6 m 长的二次预制棒, 其直径缩小比为 4.67. 图 5 给出了二次预制棒端面的微结构, 其中(a)为椭圆芯正六角结构, (b)为椭圆芯扁六角结构. 可以看出, 在二次预制棒中, 预先设计的孔结构被全部保留, 微结构的变形和坍塌基本不存在. 这证明了聚合物光子晶体光纤预制棒化学原位聚合技术的有效性.

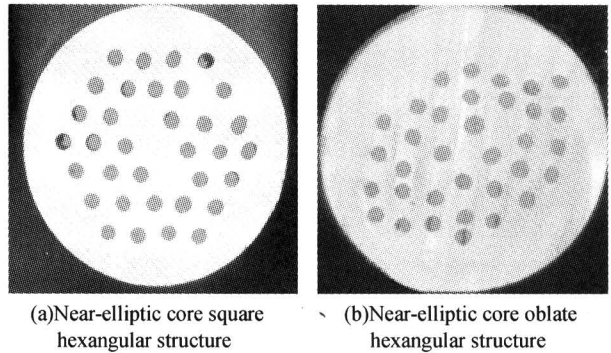


图 5 二次预制棒微结构端面  
Fig. 5 Micrographs of cross-sections of secondary preforms

在聚合物光纤拉丝塔中将二次预制棒再一次拉制成直径为 250 μm 的光纤, 拉丝温度范围在 225~228 °C, 恒定拉伸张力设为 100g, 进棒速度为 6~7 mm/min, 出丝速度为 13 m/min. 为了保护微结构, 二次预制棒的拉伸可以采用套管法, 在二次预制棒外层直接加套内径为 15 mm 的 PMMA 管, 这样拉制得到的光纤孔直径可以接近波长量级, 微结构基本可以达到调节包层折射率大小的目的.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 显微结构

图 6 给出了直接拉伸二次预制棒和套管法拉伸二次预制棒得到的高保偏聚合物光子晶体光纤的扫描电镜显微结构. 可以发现, 两种拉伸方法得到的光纤直径均为 250 μm, 孔结构完好保持且孔变形几乎不可见, 光纤端面的微小裂纹是由于光纤切割时的应力所致, 光纤切割过程中通过适当的控制切割力的大小和微加热, 可以减小光纤切割过程中应力

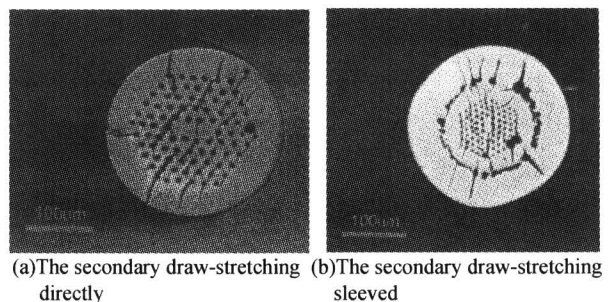


图 6 高保偏聚合物光子晶体光纤 SEM 图  
Fig. 6 SEM photographs of high polarization maintaining pPCFs

形成的微小裂纹. 进一步的分析表明, 直接拉伸二次预制棒所得的光纤孔直径依然在  $10\ \mu\text{m}$  左右, 而套管拉制的光纤孔直径已经降低到了  $3\ \mu\text{m}$ , 孔间隔为  $7\sim 8\ \mu\text{m}$ ,  $d/\Delta$  约为 0.4, 这一结果和预先设计的光纤结构参量基本一致.

### 3.2 光学特性

传输损耗是衡量光纤传输特性的重要参量, 直接影响通信系统传输距离的长短. 聚合物光纤的传输损耗主要决定于聚合物材料的光学透过率, 为此, 对化学原位单体聚合法得到的 PMMA 材料和商业 PMMA 材料的光学透过率进行了测量, 首先分别制得两种材料 1 mm 厚度的薄膜, 然后采用 V-570 型分光光度计测得两种薄膜在  $300\ \text{nm}\sim 2700\ \text{nm}$  波长范围内的光学透过率<sup>[13]</sup>, 图 7 显示的测试结果表明, 化学原位单体聚合技术得到的高保偏聚合物光子晶体光纤光学透过率在  $450\ \text{nm}\sim 1500\ \text{nm}$  波长范围大于 90%, 明显好于商业 PMMA. 这个结果预示了制备的 pPCFs 固有损耗肯定小于用商业 PMMA 棒材钻空法得到的 pPCFs 的固有损耗.

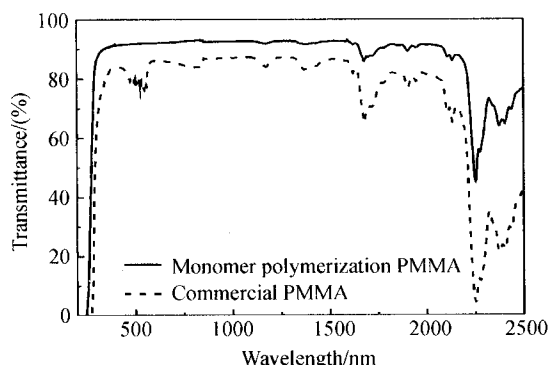


图 7 PMMA 透过率曲线

Fig. 7 Transmittance of PMMA and commercial PMMA

### 3.3 化学特性

原位化学聚合法得到的光纤预制棒的玻璃化温度和分子量分布是决定聚合物光子晶体光纤拉丝条件的重要参量. 为此, 采用差热分析仪 (DSC) 对预制棒的玻璃化温度进行测量, 得到 PMMA 的玻璃化温度为  $115^\circ\text{C}$ , 比商业 PMMA 的玻璃化温度 ( $105^\circ\text{C}$ ) 要高; 预制棒的分子量分布采用凝胶渗透色谱法 (gel permeation chromatography, GPC) 进行测量, 测试结果发现化学原位单体聚合法光纤预制棒的分子量分布  $M_w$  在  $107590\sim 164000$  范围. 这些参量是聚合物光子晶体光纤拉丝温度的控制的重要参量.

## 4 结论

采用化学原位单体聚合技术, 成功地制备了高保偏聚合物光子晶体光纤预制棒及掺诺单明 6G 的

预制棒. 得到了化学原位聚合技术制备无缺陷光子晶体光纤预制棒的最佳反应温度和反应条件; 进而探索了直径为  $70\ \text{mm}$  预制棒的逐步拉伸技术和套管法拉丝技术, 并对拉制光纤的显微结构、光学透过率及化学特性进行了测试. 研究发现, 该方法得到的预制棒具有力学结构稳定, 光学透明度高; 拉伸成聚合物光子晶体保偏光纤后微结构保持完好, 微孔坍塌率低、非固有损耗低等特点. 若在聚合反应体系加入适量的激光染料或稀土螯合物等, 则可得到具有荧光性的高保偏聚合物光子晶体光纤预制棒, 为保偏光子晶体光纤激光器用工作物质提供新材料.

### 参考文献

- 1 Yu Y Q, Ruan S C, Chen C, *et al.* Supercontinuum generation at  $1.6\ \mu\text{m}$  region using a polarization-maintaining photonic crystal fiber. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11): 1301~1303
- 2 Knight J C, Birks T A, Russell P St J, *et al.* All-silica single-mode fiber with photonic crystal cladding. *Opt Lett*, 1996, **21**(10): 1547~1549
- 3 Ortigasta-Blanch A, Knight J C, Wadsworth W J, *et al.* Highly birefringence photonic crystal fibers. *Opt Lett*, 2000, **25**(9): 1325~1327
- 4 Hansen T P, Broeng J, Simonsen H, *et al.* Highly birefringent index-guiding photonic crystal fibers. *IEEE Photon Tech Lett*, 2001, **13**(4): 588~590
- 5 Suzuki K, Kubota H, Kawanishi S, *et al.* High-speed bidirectional polarization division multiplexed optical transmission in ultra low-loss ( $1.3\ \text{dB/km}$ ) polarization maintaining photonic crystal fibre. *Electron Lett*, 2001, **37**(9): 1399~1401
- 6 Van eijkelenborg M A, Large M C J, Alexander Argyros, *et al.* Microstructured polymer optical fibre. *Optics Express*, 2001, **9**(7): 319~327
- 7 Barton G, Van eijkelenborg M A, Large M C J, *et al.* Recent progress in microstructured polymer optical fiber fabrication and characterization. *Optical Fiber Technology*, 2003, **20**(9): 199~209
- 8 王丽莉, 谭伟, 王学忠, 等. 微结构聚合物光纤制造方法及其装置. 中国发明专利申请号: 200410073247. 2, 2004, 10, 7  
Wang L, Tan W, Wang X Z, *et al.* Patent of invention in China, No. 200410073247. 2, 2004, 10, 7
- 9 王学忠, 赵卫, 王丽莉, 等. 聚合物光子晶体光纤预制棒模具. 中国实用新型专利申请号: 200420042201. X, 2004, 2, 20  
Wang X Z, Zhao W, Wang L, *et al.* Patent of invention in China, No. 200420042201. X, 2004, 2, 20
- 10 王丽莉, 王学忠, 谭伟, 等. 聚合物光子晶体光纤规模化制作新技术的初步探索. 光子学报, 2005, **34**(Z1): 29~

- 32 Wang L, Wang X Z, Tan W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(Z1): 61~64
- 11 Large M C J, Ponrathnam S, Argyros A, *et al.* Solution doping of microstructured polymer optical fibres. *Optics Express*, 2004, **12**(9): 1966~1971
- 12 Van eijkelenborg M A, Argyros A, Jackson S D, *et al.* Microstructured polymer optical fibre laser. *Opt Lett*, 2004, **29**(16): 1882~1884
- 13 张玉虹, 康利军, 胡宝文, 等. 用按需滴定技术制备聚合物微透镜阵列. *光子学报*, 2005, **34**(11): 1639~1641
- Zhang Y H, Kang L J, Hu B W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1639~1641

## Chemistry Fabrication of Polymer Photonic Crystal Fibers with High Polarization Maintaining Properties

Zhang Yani<sup>1,2,3</sup>, Wang Lili<sup>1</sup>, Ren Liyong<sup>1</sup>, Wang Xuezhong<sup>1</sup>, Zhao Wei<sup>1</sup>, Miao Runcai<sup>3</sup>

1 State key Laboratory of Transient Optics & Photonic, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710068

2 Dept. Phys., Baoji coll, Arts & Sci., baoji, Xi'an 721007

3 Institute of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062

Received date: 2005-10-25

**Abstract** The in-situ chemical preparation technology has been explored for the first time for large size high polarization polymer photonic crystal fibers (pPCFs) preforms. The optimal polymerization conditions have been investigated. From experiments of the secondary draw-stretching of the preforms and the measured results such as microstructure, transmittance, glass transition temperature ( $T_g$ ), molecular weight and so on, it is found that these preforms have a lot of characteristics, i. e. steady mechanics structure, higher optical transparency, and the pPCFs made by these preforms have ideally microstructure retaining, less holes collapse-rate, and lower non-intrinsic loss. If laser dyes and rare earth chelates were mixed into reaction system, the high polarization pPCFs preforms with fluorescence can be gained, which will be a new materials for development of the polarization maintaining PCF lasers.

**Keywords** Fiber optics and optical communication; High polarization maintaining; Photonic crystal fibers; Polymer; Chemical preparation; Microstructure



**Zhang Yani** was born in Shaanxi Province in 1966. She received the M. S. degree in Institute of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University in 2003. Now she is an associate professor in the physical Dept., Baoji Arts & Sci Collage, and pursuing her Ph. D. degree in Shaanxi Normal University. Her research interests include image processing and materials for optical communication. She has published more than ten academic papers in Chinese. At present, she is engaging in her thesis for PH. D. in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS.