

1003-7713/2005/02-183-4

梯度型聚合物光纤中折射率分布模型的修正*

储九荣**, 钟力生, 徐传骧

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 利用实验数据对梯度型聚合物光纤(棒)中的折射率分布模型进行理论与实验验证,发现该模型对分子体积比大于 1 的掺杂体系模拟误差较大. 通过计算,修正模型中分子体积比的指数参数为 1.1 后,模拟误差显著减小,从不大于 65% 变为小于 20%. 这说明分子体积比对界面凝胶聚合形成的梯度型折射率分布影响较大.

关键词: 梯度型聚合物光纤; 折射率分布; 洛仑兹函数模型

中图分类号: O631 文献标识码: A

Correction of Refractive-Index Distribution Model in Graded-Index Polymer Optical Fiber Rods*

Chu Jiurong**, Zhong Lisheng, Xu Chuanxiang

(State Key Lab of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The theoretical and experimental validation was made to Lorenz function model of refractive-index distribution in graded-index polymer optical fiber (GI POF) by experimental data. It was found that simulating error is great when molecule bulk ratio is larger than one. According to calculating results, exponent parameter of the molecule bulk ratio in the model was corrected to 1.1, so the simulating error was remarkably reduced from $\leq 65\%$ to $< 20\%$. It showed that influence of the molecule bulk ratio on refractive-index distribution in GI POF is great.

Keywords Graded-index polymer optical fiber, Refractive-index distribution, Lorenz function model

1 引言

梯度型聚合物,也称渐变型聚合物,在光纤通讯和以聚合物材料为基础的光集成电路方面具有广泛应用^[1-3],可以制备自聚焦透镜、准直器、梯度型聚合物光纤等.一般通过界面凝胶聚合法制备梯度型聚合物光纤棒,然后通过棒拉丝工艺制备梯度型聚合物光纤(GI POF).梯度型聚合物光纤(棒)中折射率沿半径方向近似呈二次抛物线分布,在中心轴线处最高,并沿半径方向按半径的平方递减.

我们利用界面凝胶聚合法制备出溴苯掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的梯度型聚合物光纤棒^[4],推导出梯度型聚合物光纤(棒)中折射率分布的洛

仑兹函数模型^[5],利用该模型进行了预测^[6].洛仑兹函数模型为:

$$M_2(x) = \frac{0.4M_2^0}{0.296(T/333)^{0.2}/\xi^{0.2} + x^2} \quad (1)$$

式中, M_2^0 为初始混合溶液中掺杂物的摩尔浓度; T 为聚合温度(绝对温度); ξ 为掺杂物(如溴苯, BB)与基体单体(如甲基丙烯酸甲酯, MMA)的分子体积比; x 为归一化半径,为距离棒中心的径向距离 r 与聚合物管内径 R 之比.对于相容性体系,根据折射率的可加和性,体系的折射率可表示为:

$$n(x) = M_2(x)n_2 + [1 - M_2(x)]n_1 \quad (2)$$

式中, $n(x)$ 为聚合物光纤(棒)折射率沿 x 方向的分布; n_2 和 n_1 分别为单体 2(惰性掺杂物)和基体

* Project supported by the Nature Science Foundation of Xi'an Jiaotong University

** Corresponding author, Email: chujiurong@163.com.cn Received 30 October 2003; in final form 4 March 2004.

聚合物的折射率. 如果掺杂物为共聚单体; n_2 为该掺杂物聚合物的折射率. 利用式(1)计算出掺杂物在梯度型聚合物光纤(棒)中的摩尔浓度分布, 根据式(2)就可以计算出梯度型聚合物光纤(棒)的折射率分布. 因此, 我们只讨论掺杂物摩尔浓度的变化, 代替讨论折射率的变化.

我们在以前工作的基础上对梯度型聚合物光纤(棒)中的折射率分布洛仑兹函数进行理论与实验验证, 对有关参数进行修正.

2 洛仑兹函数模型的定性验证

考虑初始混合溶液中掺杂物的摩尔浓度 M_2^0 、掺杂物与基体单体(MMA)的分子体积比 ξ 、聚合温度(绝对温度) T 三个基本参数, 分别进行理论验证.

先假设 $\xi = 1.2$ 、 $T = 333$ K, M_2^0 分别为 0.1、0.2、0.3 mol/L 时, 根据式(1)计算结果如图 1. 由图 1 可见, 随着初始混合溶液中掺杂物摩尔浓度增加, 界面凝胶聚合的梯度型聚合物棒中掺杂物摩尔浓度梯度相应增加. 在界面凝胶聚合的扩散过程中, 进入凝胶相的掺杂物相对于 MMA 较少, 棒中心溶液中掺杂物摩尔浓度不断增加, 导致最后棒中心的掺杂物摩尔浓度最高, 并且随着初始混合溶液中掺杂物摩尔浓度增加而增加.

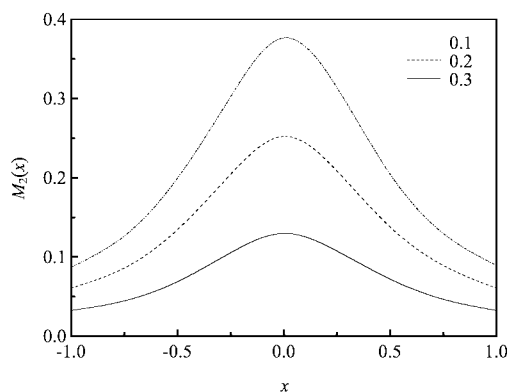


图 1 不同 M_2^0 时, 掺杂剂在 PMMA 光纤棒中摩尔浓度分布的模拟结果

Fig. 1 Simulated results of mol concentration distribution of inert dopant in PMMA optical fiber rods with different M_2^0

再假设 $M_2^0 = 0.2$ mol/L、 $T = 333$ K, ξ 分别为 1.1、1.2、1.3 时, 根据式(1)计算结果如图 2. 由图 2 可见, 随着掺杂物分子体积比增加, 棒中心掺杂物摩尔浓度增加. 这时因为在界面凝胶聚合的扩散过程中, 掺杂物分子体积比越大, 扩散系数越小, 导致

进入凝胶相中的掺杂物越少, 因此, 棒中心溶液中掺杂物摩尔浓度不断增加, 导致最后棒中心掺杂物摩尔浓度增高.

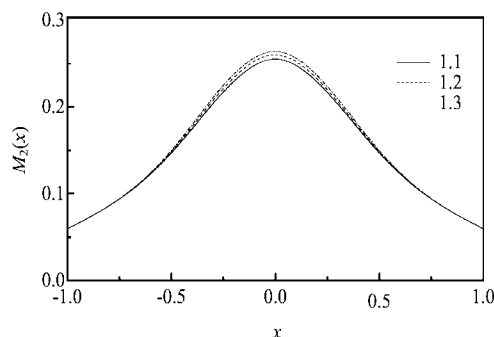


图 2 不同 ξ 时, 掺杂剂在 PMMA 光纤棒中摩尔浓度分布的模拟结果

Fig. 2 Simulated results of mol concentration distribution of inert dopant in PMMA optical fiber rods with different ξ

最后假设 $M_2^0 = 0.2$ mol/L、 $\xi = 1.2$, T 分别为 323、333、343 K, 根据式(1)计算结果如图 3. 由图 3 可见, 随着聚合温度增加, 棒中心掺杂物摩尔浓度稍有减小. 这时因为在界面凝胶聚合的扩散过程中, 聚合温度越高、扩散系数越大, 但对扩散系数较小的掺杂物影响更大, 导致掺杂物与 MMA 的扩散系数差别减小, 因此, 导致最后棒中心的掺杂物摩尔浓度变小. 以上理论分析与模拟结果与实验现象一致, 符合实验规律.

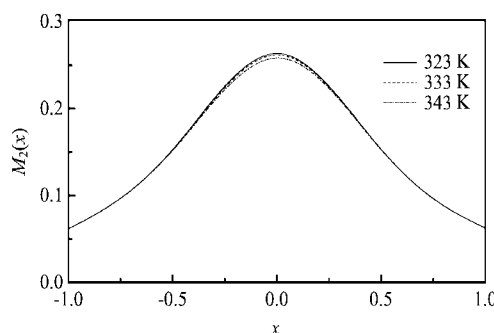


图 3 聚合温度不同时, 掺杂剂在 PMMA 光纤棒中摩尔浓度分布的模拟结果

Fig. 3 Simulated results of mol concentration distribution of inert dopant in PMMA optical fiber rods with different polymerization temperature

3 洛仑兹函数模型的实验验证

利用报道^[7-11]的实验测量数据, 与该模型(式(1))计算结果进行对比(表 1). 表 1 中 $M_2(0)$ 为轴

中心的掺杂剂摩尔浓度, Δn 为梯度型聚合物光纤(棒)轴中心与外周的折射率差. 可以发现当分子体积比 ξ 接近于 1 时, 实验数据与模拟数据误差较小; 当 ξ 越大于 1 时, 误差越大. 这说明原模型中 ξ 的指数(为 0.2)不正确. 进一步数学分析可知, 因为在模

型推导过程中, 运用了 BB 的有关数据推导出 ξ 的指数, 而 BB 的 ξ 接近 1, 容易产生计算误差, 从而导致运用模型计算较大 ξ 的情况时产生较大误差. 因此需要进一步修正该模型.

表1 不同掺杂剂的物理数据与模拟数据

Table 1 Physical data of different dopants and simulating data

Dopants	Dopants n	ξ	$M_2^0/\%$	Experimental data		Simulating data		Simulating error/%
				$M_2(0)/\%$	Δn	$M_2(0)/\%$	Δn	
DP ^[7]	1.587	11.5	23.7	0.023	16.7	0.020	29.5	
BEN ^[7]	1.568	1.78	8.6	26.9	0.021	13.0	0.013	51.7
BBP ^[7]	1.54	2.64	6.4	30.0	0.015	10.5	0.007	65.0
DPS ^[7]	1.633	1.57	5.6	10.5	0.015	8.2	0.015	21.9
			8.6	18.2	0.026	13.7	0.022	24.7
			9.7	19.6	0.028	14.3	0.025	27.0
BB ^[7]	1.559	0.986	6.0	7.8	0.0054	8.0	0.0055	2.6
			8.2	12.2	0.0084	11.0	0.0076	9.8
			11.4	14.8	0.010	15.3	0.011	3.4
BzMA ^[9,10]	1.568*	1.20	13.7	23.1	0.018	19.2	0.015	16.9
VPAC ^[8]	1.567*	1.05	13.4	19.5	0.015	18.2	0.014	6.7
VB ^[11]	1.578*	1.31	18.4	20.5	0.018	25.8	0.023	25.9
			14.5	18.2	0.016	20.7	0.018	13.7

DP: Diphenyl, BEN: Benzyl benzoate, BBP: Benzyl *n*-butylphthalate, DPS: Diphenyl sulfide, BB: Bromic benzene,

BzMA: Benzyl methacrylate, VPAC: Vinyl phenylacetate, VB: Vinyl benzoate.

*: Illuminated refractive index of homological polymers in refractive index column.

4 洛仑兹函数模型的修正

设 $x=0$, $T=333$ K, 假设 ξ 的指数为未知数 g , 式(1)变为:

$$M_2(0) = 1.35M_2^0\xi^g \quad (3)$$

进一步变换为

$$g = \frac{\lg[M_2(0)/1.35M_2^0]}{\lg\xi} \quad (4)$$

g 为掺杂物与 MMA 的分子体积比对形成折射率梯度的影响因子. g 越大, 表示掺杂物与 MMA 的分子体积比对形成折射率梯度的贡献越大. 掺杂物与 MMA 的分子体积比对产生折射率梯度的影响的具体叙述见文献[4].

从表1可见, VB与MMA共聚形成的梯度型聚合物棒的芯中心 $M_2(0)$ 值与 VB 的 M_2^0 接近, 也就是说, 掺杂共聚形成的浓度梯度较小. 这可能是文献

[10]中实验工艺条件未能达到最佳, 导致折射率梯度较小, 或者数据测量产生了较大误差, 从而导致表2中 g 计算值为负值. 因此, 我们不采用 VB 的实验数据对模型进行修正, 只是列出作为参考. 另外, 分析式(4), 可以发现当 $\xi \rightarrow 1$ 时, 式(4)变为无穷大, 这意味着 $M_2(0)$ 、 M_2^0 微小的误差就会导致极大的 g 值计算误差. 所以不能采用接近 1 的 ξ 值求 g 值. 利用实验数据 M_2^0 、 $M_2(0)$ 计算 g , 忽略有关 BB 与 VPAC 的 g 值, 求平均值 $g=1.1$. 把 g 代替 g 代入式(3), $M_2(0)$ 计算结果见表2.

从表1、表2的 $M_2(0)$ 的计算结果看, 除了 VB 的计算误差较大以外, 当 $g=1.1$ 时计算的结果比 $g=0.2$ 更接近于实验数据. 因此原有的洛仑兹函数模型可修正为

$$M_2(x) = \frac{0.4M_2^0}{0.296(T/333)^{0.2}/\xi^{1.1} + x^2} \quad (6)$$

表2 不同掺杂剂的物理数据与模拟数据

Table 2 Physical data of different dopants and simulating data

Dopants	ξ	$M_2^0/\%$	Experimental data $M_2(0)/\%$	g	Simulating data $M_2(0)/\%$ ($g=1.1$)	Simulating error/%
DP	1.46	11.5	23.7	1.122	23.5	0.8
BEN	1.78	8.6	26.9	1.456	21.9	18.6
BBP	2.64	6.4	30.0	1.280	25.2	16.0
DPS	1.57	5.6	10.5	0.648	12.4	18.1
		8.6	18.2	0.997	19.1	4.9
		9.7	19.6	0.894	21.5	9.7
BB	0.986	6.0	7.8	0.003	8.0	2.6
		8.2	12.2	0.007	10.9	10.7
		11.4	14.8	0.003	15.2	2.7
BzMA	1.20	13.7	23.1	1.22	22.6	2.2
VPAc	1.05	13.4	19.5	1.54	19.1	2.1
VB	1.31	18.4	20.5	-0.71	33.4	62.9
		14.5	18.2	-0.27	26.3	44.5

通过模拟计算,我们认为,文献[11]中利用 VB 与 MMA 共聚掺杂制备梯度型聚合物光纤棒,如果不是测量误差导致折射率梯度变小,应该可以通过改善工艺条件进一步提高折射率梯度。

当然,影响梯度型聚合物光纤(棒)的折射率梯度的因素不仅只有该模型中的三个参数,还有反应配方,如引发剂、链转移剂、改性剂种类与含量,以及聚合反应速度、聚合物相容性、玻璃化转变温度等,都会对折射率梯度产生影响。如果是共聚掺杂反应,两种单体的竞聚反应率对折射率梯度也会产生影响。实际上,对折射率梯度的准确模拟是非常复杂的。该模型不仅适合于掺杂型梯度型聚合物光纤棒,也适用于共聚型梯度型聚合物光纤棒。而我们利用该模型对其进行模拟,其结果误差较小,是在可以接受范围之内。

5 结论

对界面凝胶聚合法制备的梯度型聚合物光纤棒折射率分布的洛仑兹函数模型进行了理论验证,计算结果与实验现象具有很好的一致性;但与有关实验数据进行对比时发现,当分子体积比大于1时,计算误差较大;利用更多的实验数据推导出模型中分子体积比的指数参数为1.1,而不是原来的0.2。将修正,使模拟误差由不大于65%,变为小于20%。原洛仑兹函数模型修正为:

$$M_2(x) = \frac{0.4M_2^0}{0.296(T/333)^{0.2}/(\xi)^{1.1} + x^2}$$

参 考 文 献

- [1] Liu Juihsiang, Liu Hungtsai. *Opt. Lett.*, 1997, **22**: 668
- [2] Yang S Y, Chang Y H, Ho B C. *Appl. Poly. Sci.*, 1995, **56**: 1179
- [3] Chu J R(储九荣), Wen X M(温序铭), Xu C X(徐传骧). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 37
- [4] Chu Jiurong, Xu Chuanxiang, Wen Xuming, Wang Shoutai, *J. App. Poly. Scie.*, 2001, **82**: 3387
- [5] Chu J R(储九荣), Wen X M(温序铭), Xu C X(徐传骧), Wang X Z(王学忠). *Acta Photonica Sinica*(光子学报), 2002, **31**: 1012
- [6] Chu J R(储九荣), Wen X M(温序铭), Xu C X(徐传骧). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2003, **24**: 731
- [7] Takaaki Ishigure, Masataka Sato, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike. *Japan J. App. Phys.*, 1998, **37**: 3986
- [8] Takaaki Ishigure, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike. *Applied Optics*, 1994, **33**: 4261
- [9] Shang Pinwu, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike. *Applied Optics*, 1996, **35**: 28
- [10] Yang S Y, Chang Y H, Ho B C, Chen W C, Tseng T W. *J. App. Poly. Scie.*, 1995, **56**: 1179
- [11] Yasuji Ohtsuka, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **5**: 120