

第三届全国塑料光纤与聚合物光子学会议

# 会议论文集



主办单位：中国光学学会 纤维光学与集成光学专业委员会

承办单位：大连理工大学

协办单位：燕山大学 浙江大学

中国·大连  
2007年8月

# 第三届全国塑料光纤与聚合物光子学会议

## 论 文 集

主办：中国光学学会 纤维光学与集成光学专业委员会

承办：大连理工大学

协办：燕山大学 浙江大学

中国·大连

2007年8月

# 第三届全国塑料光纤与聚合物光子学会议

## 组织机构

会议主席 于荣金 燕山大学 教授  
共主席 刘德森 西南大学 教授  
蹇锡高 大连理工大学 教授

### 学术委员会

主任 于荣金 燕山大学 教授  
副主任 明海 中国科技大学 教授  
赵明山 大连理工大学科技处处长 教授  
王巍 中国航天时代电子公司研究院 副院长 研究员  
苑立波 哈尔滨工程大学 教授  
吴文军 东莞市华鹰电子有限公司 董事长

委员 徐传骧 西安交通大学 教授  
王忠刚 大连理工大学 教授  
孙小菡 东南大学 教授  
廖常俊 华南师范大学 教授  
马春生 吉林大学 教授  
张大明 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区 教授  
章献民 浙江大学 教授  
江晓清 浙江大学 教授  
杨建义 浙江大学 教授  
殷宗敏 上海交通大学 教授  
王廷云 上海大学 教授  
刘新厚 中科院理化技术研究所所长 研究员  
江源 南京玻璃纤维研究设计院 高工  
王莉丽 中科院西安光机所 研究员  
王学忠 中科院西安光机所 高工  
陈明 深圳大圣光电技术有限公司 董事长  
储久荣 四川汇源光通信股份有限公司 博士  
缪立山 江苏华山光电有限公司 总经理  
陈正飞 上海昱品通信科技有限公司 总工程师  
吴海生 上海华源光纤通讯有限公司 总经理  
金小平 常州市金印福涛光电器材有限公司 总经理  
徐兵 北京通元光谷科技有限公司 经理

## 组织委员会

主任 赵明山 大连理工大学科技处处长 教授

副主任 杨建义 浙江大学 教授

李 扬 大连理工大学 系主任 教授

孙长森 大连理工大学 副院长 副教授

李炳新 燕山大学光电子系 副主任 副教授

委员 陈茂笃 大连理工大学 副教授

韩秀友 大连理工大学 讲师

廖功雄 大连理工大学 讲师

刘 程 大连理工大学 讲师

郑 铎 大连理工大学 高工

李叶芳 大连理工大学 高工

# 目 录

开创新一代塑料光纤产业 (N-01)	
于荣金, 陈向军	1
杂萘联苯聚芳醚光波导材料研究进展 (N-02)	
蹇锡高, 宋媛, 王锦艳, 李光辉, 赵明山	5
金属微结构复合物聚合物的光子调控与聚合物光纤高速传输 (N-03)	
明海, 张斗国, 邓燕, 闵长俊, 王沛, 张其锦, 许立新, 谢志国, 郑荣升	12
双光子聚合微纳加工与聚合物光子学微器件 (N-04)	
段宣明, 董贤子, 陈卫强	19
有机/无机杂化材料的极化技术研究 (N-05)	
李梅, 孙杰, 曹子谏, 高伟男, 张丹, 张大明, 衣茂斌	22
西安光机所微结构聚合物光纤规模化制造及其应用技术的研究进展 (N-06)	
王丽莉, 康利军, 杨兴华	27
梯度折射率聚合物光纤的构筑 (N-07)	
王品, 张帆, 罗艳华, 张其锦	37
伪随机序列在聚合物光纤性能测量中的应用 (N-08)	
孙长伟, 李炳新, 吴大鹏	41
基于塑料光纤的水中溶解氧传感器 (N-09)	
初凤红, 蔡海文, 瞿荣辉, 方祖捷	46
白光有机/聚合物发光二极管 (N-10)	
马东阁, 王利祥	51
钇镱共掺纳米粒子及其聚合物复合材料 (N-11)	
王桂梅, 金婷婷, 蹇锡高, 赵明山	55
新型稀土配位聚合物的制备及荧光性能的研究 (N-12)	
刘丹, 王忠刚, 王桂梅, 赵明山	59
聚合物光纤在建筑景观照明的应用 (N-13)	
江源, 马永红	67
新型液态有机硅光学树脂的性能研究 (N-14)	
张洪波, 刘玉辉, 宋媛, 王锦艳, 赵明山, 蹇锡高	76
含二氮杂萘酮联苯结构可交联聚芳醚新型光波导材料的合成及性能 (N-15)	
李光辉, 宋媛, 王锦艳, 蹇锡高, 赵明山	82
具有发光功能聚合物胶体晶体的光学性质研究 (N-16)	
林权, 赵登峰, 孟雪松, 刘琦, 王瑛瑜, 姜英男, 李卉, 杨柏	87
钇镱共掺聚合物光功能材料的性能研究 (N-17)	
金婷婷, 王桂梅, 刘玉辉, 赵明山	90
紫外光敏聚合物 SU8 的光学参数测量 (N-18)	
张希珍, 慕善坤, 陈聪, 陈长鸣, 张大明	95
有机聚合物热光光开关器件 (N-19)	
江晓清, 杨建义, 王明华	101

41×41 信道紫外固化型聚合物阵列波导光栅 (AWG) 波分复用器的研制 (N-20)	
陈长鸣, 张希珍, 张丹, 慕善坤, 张海明, 张晓琳, 李蕾, 张大明	107
SU-8/DR1 极化聚合物 Y 分支波导制备研究 (N-21)	
孙小强, 陈长鸣, 孙杰, 高伟男, 田美强, 朱桂华, 张大明	114
无热化 SOI 波导微环谐振器设计 (N-22)	
刘玉辉, 滕婕, 李林科, 韩秀友, 蹇锡高, 赵明山	119
有机聚合物光波导放大器的噪声特性研究 (N-23)	
齐飞, 张丹, 陈聪, 赵鹏程, 张大明	127
基于纳米压印的定制化有序纳米晶光电子薄膜制备研究 (N-24)	
丁玉成, 刘红忠, 尹磊, 卢秉恒, 史永胜, 孙德河	133
有机聚合物 S 形脊波导的弯曲损耗分析 (N-25)	
陆荣国, 刘永智, 廖进昆, 韩文杰, 刘爽	140
微环宽带滤波器设计初步 (N-26)	
王现银, 马春生, 闫欣, 秦政坤, 郑传涛, 李德禄, 姜会林	147
紫外固化聚合物波导的研制 (N-27)	
李蕾, 陈长鸣, 张海明, 张大明	155
高速电光器件测试探针的制备与性能分析 (N-28)	
朱桂华, 田美强, 刘冰, 孙杰, 张大明, 衣茂斌	160
聚合物微环电光开关的模拟和优化 (N-29)	
马春生, 闫欣, 王现银, 张大明, 刘式墉	166
新型聚合物材料 S 型波导模式不匹配损耗分析 (N-30)	
李曼, 李林科, 滕捷, 韩秀友, 蹇锡高, 赵明山	174
聚合物 M-Z 电光调制器 CPW 行波电极系统设计 (N-31)	
田美强, 朱桂华, 刘冰, 高伟男, 孙杰, 张大明, 衣茂斌	180
聚合物定向耦合电光开关的模拟和优化 (N-32)	
马春生, 闫欣, 王现银, 张大明, 刘式墉	186
设计基于聚合物的微环结构的色散补偿器 (N-33)	
王帆, 杨建义, 江晓清, 王明华	194
聚合物光波导传输损耗测量 (N-34)	
高宇, 廖进昆, 陆荣国, 李和平, 刘永智	201
聚合物电光调制器的电极研究 (N-35)	
靳琳, 田美强, 朱桂华, 孙杰, 张大明	206
基于有机/无机杂化材料的有源倒脊型波导研究 (N-36)	
赵鹏程, 孙杰, 高伟男, 陈长鸣, 高磊, 张大明	211
基于反射技术的 1550nm 电光系数测量系统的研究 (N-37)	
曹子谏, 李梅, 孙杰, 高伟男, 张大明, 衣茂斌	216
聚合物 PSQ-L 基的微环谐振器的设计 (N-38)	
滕婕, 李林科, 张洪波, 韩秀友, 蹇锡高, 赵明山	223

# 开创新一代塑料光纤产业\*

于荣金\*\* 陈向军

(燕山大学信息科学与工程学院 秦皇岛 066004)

**摘要** 塑料光纤在国际上已经历了四十年发展历史,始终不能摆脱传输损耗大的困境,处于信息传输中的一种低档产品。由于发展了一种全新而有效降低光纤损耗的结构——蜘蛛网结构包层空芯光纤,可以使构成光纤材料的损耗降低到 $10^4 \sim 10^6$ 分之一。从而可用这种光纤结构构成新一代塑料光纤,实现从可见光至太赫兹波( $0.4\mu\text{m} - 1000\mu\text{m}$ )的低损耗、高带宽、大芯径和低成本的光信息传输(和光能量传输)。现在是我国塑料光纤产业发展获得领先于世界的一个战略机遇期,千万不要失掉机会。

**关键词:** 空芯光纤;蜘蛛网结构包层;新一代塑料光纤;工业化

## 1 引言

塑料光纤(POF)过去的四十年,尽管诞生了多种材料构成的阶跃型(SI)和变折射率型(GI)塑料光纤,除了价格昂贵的上世纪80年代氘化聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA-d8)芯SI-POF以及90年代全氟化CYTOP芯GI-POF,损耗已低达 $\leq 20\text{dB/km}$ 外,其余光纤的损耗都很大。如PMMA芯光纤在650nm波长为 $150\text{dB/km}$ 以上,而聚苯乙烯(PS)芯和聚碳酸酯(PC)芯光纤的损耗还要大于PMMA芯光纤的损耗;PMMA芯光纤的使用温度一般只限于 $80^\circ\text{C}$ 以下,尽管有些聚合物的使用温度可高于 $100^\circ\text{C}$ ,但因传输损耗较大而受到限制;在使用连接器较多的场合,过去强调塑料光纤芯径大,便于连接和对准,且可使用廉价的注塑连接器,随着前一段时间精密连接器元件费用的暴跌,这一优势也将丧失。因此,过去的塑料光纤只能作为装饰、照明、传感和短距离数据传输应用。而要满足各个领域当前和今后更高性能指标的需求,特别是光纤到家(FTTH)等信息领域应用的需求,战胜对绞线、同轴电缆、多模和单模石英光纤、以及多模硬塑料包层光纤等竞争对手,必须大幅度降低传输损耗(要小于甚至远小于 $20\text{dB/km}$ )、扩展使用波长(特别是近红外波段,如 $1.3\mu\text{m}$ 和 $1.55\mu\text{m}$ )、实现高带宽( $1 - 10\text{GHz}$ )、大芯径和低成本。中国的塑料光纤产业,如果不能摆脱国际原有技术路线的束缚,走自主创新发展的道路,是不可能有大作为的,只能受制于人。

\*国家自然科学基金(No. 60444003, 60577009)资助项目

\*\*E-mail: rj.yu@163.com 电话: 0335-8061549

## 2 新一代塑料光纤的科学基础已经奠定

原有的塑料光纤都是以实芯、利用纤芯与包层之间的全内反射原理构成的光纤。而实芯光纤的传输损耗一般大于（至少等于）纤芯材料的损耗，所以尽管过去在材料选择和改性、原料提纯以及光纤制备工艺等方面作过不少努力，仍很难大幅度降低塑料光纤的传输损耗。我们可以把过去的这些塑料光纤统称为第一代塑料光纤。第一代塑料光纤的发展概况，南京玻璃纤维研究设计院江源、邹宁宇编著的《聚合物光纤》（2002年，北京：化学工业出版社）一书已有全面的分析和总结。

过去在红外波长发展的空芯光纤<sup>[1]</sup>、近十年来发展的光子带隙空芯光纤<sup>[2]</sup>、以及1978年提出的<sup>[3]</sup>近十年来发展的 Bragg 空芯光纤<sup>[4, 5]</sup>，为我们降低损耗提供了另一种可能性。不过问题并不那么简单，许多空芯光纤的传输损耗往往比实芯光纤还大。例如石英光子带隙空芯光纤，经康宁公司、英国 Bath 大学等国际著名机构多年努力，实验上报导的最低损耗记录还是 1.2dB/km<sup>[6]</sup>，比原有实芯石英光纤的损耗还大一个数量级。我们经过多年努力，在分析了国际上各种空芯光纤优缺点的基础上，提出了一种超越以往的新结构——蜘蛛网结构包层空芯光纤<sup>[7, 8]</sup>，具有惊人的降低材料损耗的能力（光纤传输损耗仅为构成材料损耗的 $10^4 \sim 10^6$ 分之一），且只用一种材料，增加了可实现性。经过近几年的进一步研究，证明用各种塑料构成的这种结构的光纤，可以实现从可见光、红外、直至太赫兹波（ $30\mu\text{m} - 1\text{mm}$ ）的低损耗传输<sup>[9-11]</sup>。因此以一种全新的导光机理和包层结构，可以构成各种低损耗、高带宽、大芯径和低成本的新一代塑料光纤<sup>[12, 13]</sup>。顺便说一句，这种结构不仅适合于塑料，也适合于其它各种材料，只要找到不同材料相应的制作光纤工艺和技术。

新一代塑料光纤不仅在可见光至近红外波段，具有与石英光纤同样优异的传输性能和更好的力学性能；而且在石英光纤根本无法实现的中红外至太赫兹波段，均可实现性能优良的信息和能量传输。对其中某些应用与波段，新一代塑料光纤将成为不可替代的光纤。

## 3 产学研结合，开创新一代光纤产业

科学研究的目標不仅为了发表几篇科学论文和申请几项发明专利，更重要的是推动社会进步，实现规模化产品，在国家各种应用场合发挥作用，为建设创新型国家作出贡献。正如袁隆平院士的杂交水稻，如果只有亩产 800 公斤的试验记录，而没有在全国以及国际上推广，他的这一成果意义就大打折扣。为此，摆在我们面前的任务，是要广泛宣传、大力推动国内（甚至国际上）有实力的企业，尽快投入到这方面产品的技术开发中去。用蜘蛛网结构包层空芯塑



料光纤构成的各种传输波长、性能优异和各种用途的光纤，能满足国民经济和国防发展的全面需要，产品有很大的市场空间。但是要实现这些产品，需要企业有高技术人才、优良的设备条件和资金。没有实力、没有决心、没有合作和诚信、没有高瞻远瞩的决策领导人，是做不了这类产品开发的。现在是塑料光纤发展的一个战略机遇期，不能丧失时机，形势迫人。热烈欢迎全国有实力的企业与我们合作开发新一代塑料光纤产品，或进行技术转让。中共中央国务院关于实施科技规划纲要增强自主创新能力的决定（2006年1月26日）中明确指出：“增强自主创新能力，关键是强化企业在技术创新中的主体地位，建立以企业为主体、市场为导向、产学研相结合的技术创新体系。”这为我们指明了一条实施创新产品的光明大道，值得我们深入理解，并付诸行动。否则，失去了时间和可能性，丢失了市场。在全国第一届塑料光纤会议上，我们已经呼吁，要密切研究、生产和应用单位的关系，强强联合，优势互补，加速研究、生产和应用的进程，抓住机遇，加快我国塑料光纤产业化进程。

#### 4 如何看待一项新成果

“人类社会的生产活动，是一步又一步地由低级向高级发展，因此人们的认识，也都是一步一步地由低级向高级发展，即由浅入深，由片面到更多的方面。”这种基于实践的由浅入深的辩证唯物主义的关于认识发展过程的理论，也指导我们正确对待一项新成果。无论是一种产品还是一项技术或一种理论，都是在前人的基础上，进行再研究，肯定并继续发扬它的优点或正确的一面，发现并解决它的缺点或不正确的一面，从而诞生一种新产品、一项新技术或一种新理论。蜘蛛网结构包层空芯光纤诞生正是经历了这样一个过程，并且现在看起来，这种结构确实大幅度降低传输损耗方面是目前国际上最好的。但是它今后（5年或10年，也许更短或更长一段时间），肯定会被更好的结构所取代，这是辩证唯物论的胜利，值得庆贺。鉴于这种认识论，我们的研究工作还将继续，同时也真诚希望全国科研院所和高校能对这种蜘蛛网结构空芯塑料光纤进行再研究，并不断改进和取得新的发现。

#### 参考文献

- [1]. J.A. Harrington. A review of IR transmitting, hollow waveguides. *Fiber and Integrated Optics*, 2000, 19: 211-227
- [2]. R.F. Cregan, B.J. Mangan, J.C. Knight, et al. Single-mode photonic band gap guidance of light in air. *Science*, 1999, 285: 1537-1539
- [3]. P. Yeh, A. Yariv, and E. Marom. Theory of Bragg fiber. *J. Opt. Soc. Am.*, 1978, 68(9):1196-1201
- [4]. Y. Yink, D.J. Ripin, S. Fan, et al. Guiding optical light in air using an all-dielectric structure.

- J. Lightwave Technol., 1999, 17(11): 2039-2041
- [5]. A. Argyros, I.M. Bassett, M.A. van Eijkelenborg, et al. Analysis of ring-structured Bragg fibres for single TE mode guidance. Opt. Express, 2004, 12(12): 2688-2698
- [6]. P.J. Roberts, F. Couny, H. Sabert, et al. Ultimate low loss of hollow-core photonic crystal fibres. Opt. Express, 2005, 13(1): 236-244
- [7]. M.Y. Chen, R.J. Yu, Z.G. Tian, et al. Optical and mechanical properties of hollow-core fibers with cobweb cladding structure. Chin. Opt. Lett., 2006, 4(2): 63-65
- [8]. L. Huo, R.J. Yu, B. Zhang, et al. Design guideline of hollow-core fibres with cobweb cladding structure. Chin. Phys. Lett., 2006, 23(8): 2121-2124
- [9]. R.J. Yu, B. Zhang, M.Y. Chen, et al. A new solution of reducing polymer optical fiber losses. Opt. Commun., 2006, 266: 536-540
- [10]. Yu R.-J., Zhang Y.-Q., Zhang B. et al. New cobweb-structure hollow Bragg optical fibers. Optoelectronics Letters, 2007, 3(1): 0010-0013
- [11]. R.J. Yu, B. Zhang, Y.Q. Zhang, et al. Proposal for ultralow loss hollow-core plastic Bragg fiber with cobweb-structured cladding for terahertz waveguiding. IEEE Photonics Technology Letters, 2007 (即将发表)
- [12]. R.J. Yu and X.J. Chen. A new generation of polymer optical fibers (共 23 页). 本文是应美国 Nova Science Publishers, Inc. 总裁兼主编 Frank Columbus 邀请而写, 编入即将出版的《Optical Fibers Research Advances》一书
- [13]. 于荣金, 张冰. 新一代塑料光纤及其功能开发. 投《中国科学 E 辑: 技术科学》

## To Industrially Initiate a New Generation of Plastic Optical Fibers

Yu Rongjin and Chen Xiangjun

*(School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)*

**Abstract** Plastic optical fibers (POFs) underwent the developmental history about forty years in the world, but not yet extricate oneself from a puzzledom by large transmission losses all along. Thus, the POFs are on a low-grade product in information transmission applications. Owing to the developing a novel structure with effective reducing POF losses — cobweb-structured cladding hollow-core fiber, it enable the losses of constituent materials to decrease by a factor of  $10^4 \sim 10^6$ . Therefore, it is possible that a new generation of POFs constituted by the cobweb-structured cladding hollow-core fibers can guide optical information (and energy) with low loss, high bandwidth, large core diameter and low cost in the wavelength range of visible to terahertz radiation ( $0.4\mu\text{m} - 1000\mu\text{m}$ ). Today is a strategic opportunity for our country to gain the lead in POF industrial development of the world. Be sure to don't miss a chance.

**Keywords:** hollow-core fiber; cobweb-structured cladding; a new generation of POFs; industrialization

# 杂萘联苯聚芳醚光波导材料研究进展<sup>1</sup>

蹇锡高<sup>2,a,b</sup>, 宋媛<sup>a</sup>, 王锦艳<sup>a</sup>, 李光辉<sup>a</sup>, 赵明山<sup>b,c</sup>

(<sup>a</sup>大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

(<sup>b</sup>大连理工大学光子技术研究中心 大连 116023)

(<sup>c</sup>大连理工大学物理与光电工程学院 大连 116023)

**摘要** 经亲核取代反应, 合成了一系列新型含二氮杂萘酮联苯结构的可交联聚芳醚, 通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振谱等对聚合物的结构进行了表征和确认, 研究了聚合物的耐热性、溶解性、光学特性以及热固化工艺。结果表明, 所合成的聚合物均具有良好的热稳定性以及光学特性, 在常用有机溶剂中具有优良的溶解性能。固化后, 材料的耐热性得到进一步提高, 同时其双折射有了显著降低。通过调节单体配比, 实现了材料的折射率在一定范围内的可调控, 随着聚合物中氟含量的增加, 材料的光损耗得到进一步降低。

**关键词:** 杂萘联苯; 合成; 聚合物光波导; 热固化

## 1 引言

高性能、低成本光电子功能器件, 特别是集成光电子器件, 是构建光存取网络系统 (optical access network systems) 的关键, 成为目前光子技术和信息产业的国际研究热点, 并具有巨大的应用前景和市场价值。有机聚合物材料具有成膜工艺简单、成本低和性能 (如折射率) 可控等优点, 以其作为基础光子材料是目前公认的实现低成本、高性能光子器件极为重要的途径之一<sup>[1]</sup>。在过去的 20 年间, 多种聚合物光波导材料相继报道, 材料的主要性能参数也得到不断的改善<sup>[2]</sup>, 但是目前尚无完全满足适用于光子学器件所有性能要求的成熟有机聚合物光波导材料, 因此, 研究高性能、低成本的有机聚合物光波导材料仍是极具挑战性的研究课题。

含二氮杂萘酮联苯结构系列高性能聚合物具有扭曲非共平面结构, 兼具耐高温可溶解的特点, 由于其具有优异的耐热性能、机械力学性能、电性能、抗辐射性能等, 已在航空航天、电子电气和精密机械等领域获得重要应用<sup>[3-6]</sup>。为了进一步开拓该类新材料在光电子器件领域的应用, 探索新型具有优异耐热性能和光电性能的低成本聚合物光波导材料, 设计合成了一系列适于光波导应用的新型含杂萘联苯结构的聚芳醚材料。前期的研究工作证明了杂萘联苯聚芳醚材料在光波导领域的应用潜质, 但是由于其结构中大量刚性环的存在, 使其

<sup>1</sup> 国家自然科学基金 (No. 60577014) 资助项目

<sup>2</sup> 通讯联系人: E-mail: jian4616@dl.cn 电话: 0411-83639223

具有较高的双折射系数 ( $\sim 0.02$ )<sup>[7]</sup>。为了进一步拓展该类新材料在光波导领域的应用,从分子设计出发,设计合成了一系列含可交联基团五氟苯乙烯的杂萘联苯型聚芳醚,研究了其热固化工艺,并对其结构与性能之间的关系进行了考察。

## 2 实验部分

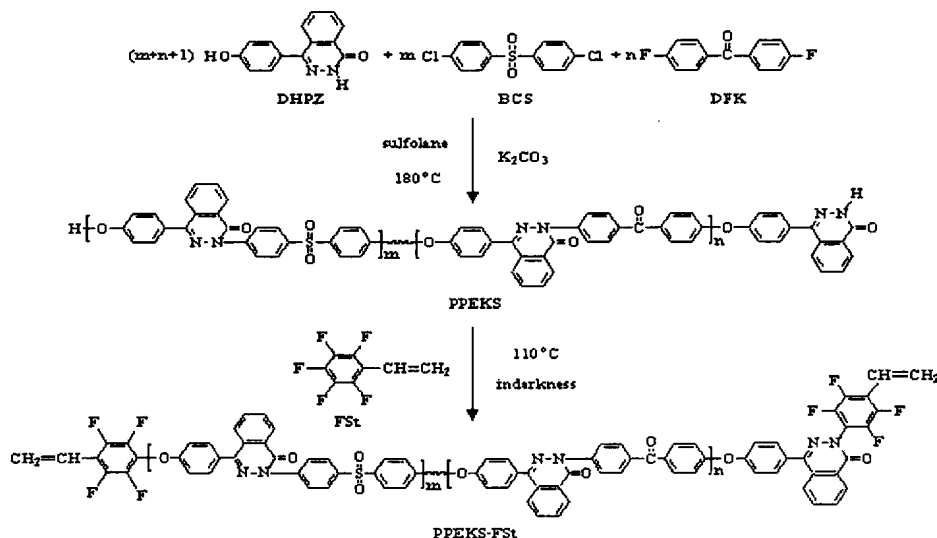
### 2.1 试剂与仪器

4-(4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ), 自制; 4,4'-二氯二苯砜(BCS), 市售分析纯; 4,4'-二氟二苯酮(DFK), 市售分析纯; 五氟苯乙烯(FSt), Aldrich 公司, 98%; 六氟双酚 A(6F-BPA), Aldrich 公司, 98%; 十氟联苯(DFBP), Aldrich 公司, 99%; 无水碳酸钾, 天津市博迪化工有限公司, 分析纯; 环丁砜, 工业纯, 减压蒸馏后使用; 其他原料均为试剂级, 未经处理直接使用。

在Nicolet-20DXB型红外光谱仪上进行FT-IR测试。核磁共振波谱在Varian TNOVA 400核磁共振仪上以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂测得。用Mettler Toledo DSC 822差热扫描量热仪进行DSC测试。 $\text{N}_2$ 气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 升温范围为 $100\text{-}400^\circ\text{C}$ 。TGA数据在Mettler TGA/SDTA 851 TGA型热失重分析仪上测得,  $\text{N}_2$ 氛围, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 升温范围为 $100\text{-}800^\circ\text{C}$ 。光学性能参数在Sairon公司SPA-4000型棱镜耦合仪上测试。

### 2.2 聚合物的合成

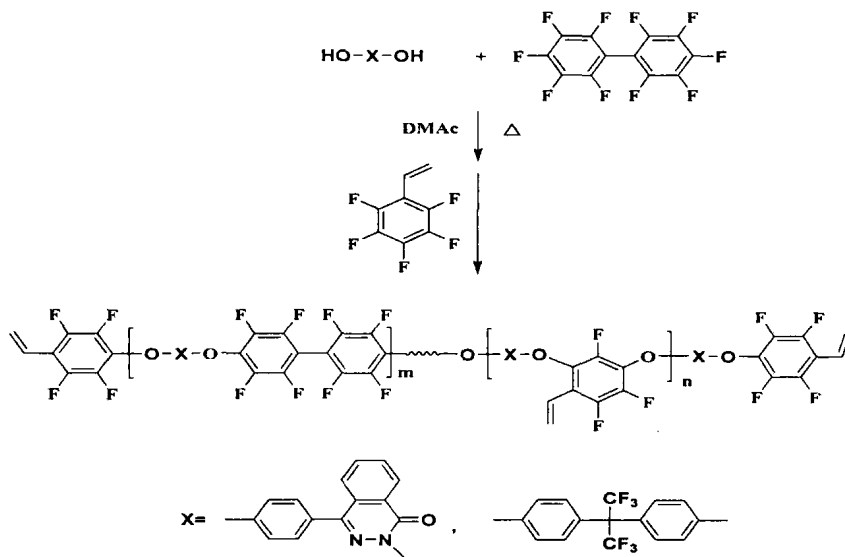
#### 2.2.1 五氟苯乙烯(FSt)封端杂萘联苯型聚醚酮砜(PPEKS-FSt)的合成



式 1 PPEKS-FSt 的合成

Scheme 1 Synthesis of PPEKS-FSt

## 2.2.2 含有五氟苯乙烯(FSt)活性基团杂萘联苯型氟代聚芳醚 (FPAE-FSt)的合成



Scheme 2 Synthesis of FPAE-FSt

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚合物的结构表征

图 1 是 PPEKS-FSt 的  $^1\text{H-NMR}$  谱和  $^{19}\text{F-NMR}$  谱, 图 2 所示的是 FPAE-FSt 的  $^1\text{H-NMR}$  谱。

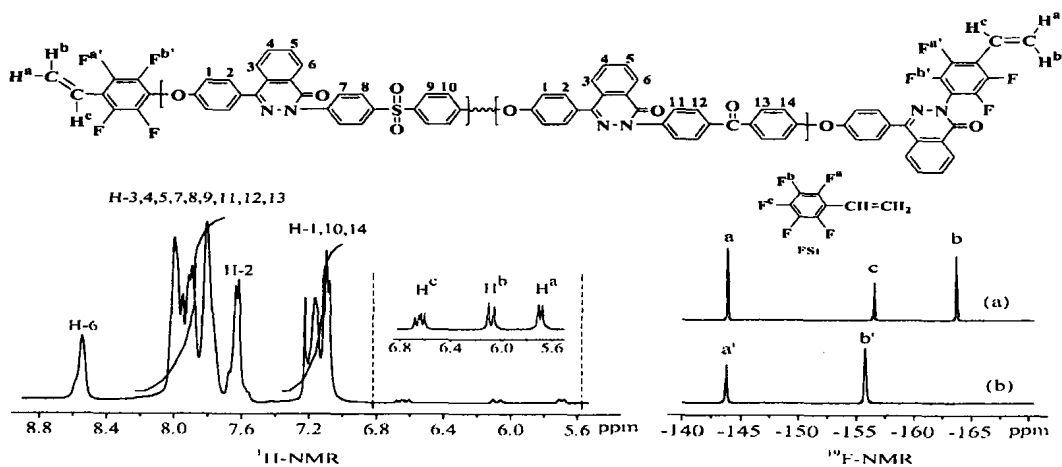
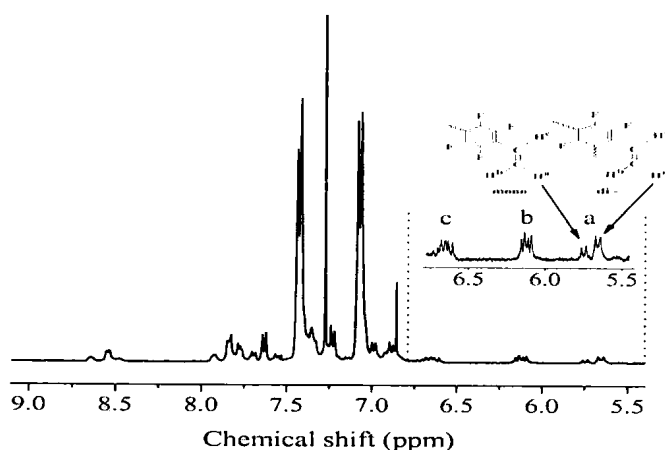


图 1 PPEKS-FSt 的  $^1\text{H-NMR}$

Figure 1  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{19}\text{F-NMR}$  spectra of PPEKS-FSt

图 2 FPAE-FSt 的  $^1\text{H-NMR}$ Figure 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of FPAE-FSt

如图 1  $^{19}\text{F-NMR}$  中所示, FSt 对位的氟 ( $\text{F}^c$ ) 在  $-156.4$  ppm 处完全消失, 间位氟 ( $\text{F}^b$ ) 从  $-163.5$  ppm 迁移至  $-155.6$  ppm。邻位的氟 ( $\text{F}^a$ ) 从  $-143.8$  ppm 迁移到  $-143.7$  ppm, 表明 FSt 基团已成功地引入到 PPKES 中。图 1  $^1\text{H-NMR}$  谱中位于  $6.63$  ( $\text{H}^c$ )、 $6.10$  ( $\text{H}^b$ ) 和  $5.71$  ( $\text{H}^a$ ) ppm 处的三个小峰分别归属于 FSt 中的三个氢, 进一步表明 FSt 基团已经成功引入。与此同时, 在图 1 的  $^{19}\text{F-NMR}$  中并没有观察到其它氟的出现, 证明我们成功合成了 FSt 封端的目标产物 PPEKS-FSt。

比较图 1 和图 2 的  $^1\text{H-NMR}$  中  $\text{H}^a$  可以明显的看出, 所合成的氟代聚芳醚中在  $5.74$  ppm 处出现了第二个  $\text{H}^a$  的质子峰, 说明在合成氟代聚芳醚的反应中, FSt 中不但对位的氟 ( $\text{F}^c$ ) 发生了取代反应, 其邻位的氟 ( $\text{F}^a$ ) 也参与了反应, 从而使得 FSt 活性基团不仅存在于聚合物的链端, 同时存在于其分子链的主链中。

### 3.2 聚合物的溶解性及耐热性

表 1 聚合物的溶解性及溶解性

Table 1 The solubility and thermal stability of the synthesized polymers

Polymer	$\text{CHCl}_3$	THF	Acetone	NMP	DMAc	DMF	Py	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>a</sup>
PPEKS-FSt	+	-	-	+	+	+	+	261
FPAE-FSt	+	+	+	+	+	+	+	243

“+”: soluble at room temperature; “-”: insoluble at room temperature.<sup>a</sup> Tested before cured.

从表 1 可以看出,所合成的聚合物均具有良好的热稳定性,在氯仿、DMAc、NMP、吡啶等有机溶剂中均具有较好的溶解性能,而且均可以通过旋涂成膜。良好的耐热性、溶解性和成膜性为聚合物薄膜的制备和光波导器件的加工提供了有利的条件。

### 3.3 聚合物的光学性能

PPEKS 及固化前后 PPEKS-FSt 的折射率和双折射的测试结果列于表 2。从表中可以看出在通过热固化, PPEKS-FSt 的双折射从 0.02 降至 0.007, 这说明固化可以有效地降低聚合物的双折射。

表 2 PPEKS<sup>a</sup> 和固化前后 PPEKS-FSt<sup>b</sup> 的折射率及双折射

Table 2 Refractive index and birefringence of PPEKS and PPEKS-FSt

Polymers	Wavelength (1310 nm)			Wavelength (1550 nm)		
	$n_{TE}^c$	$n_M^c$	$\Delta n^d$	$n_{TE}^c$	$n_{TM}^c$	$\Delta n^d$
PPEKS	1.657	1.635	0.022	1.654	1.632	0.022
PPEKS-FSt 1	1.655	1.632	0.021	1.652	1.631	0.021
PPEKS-FSt 2	1.652	1.644	0.007	1.649	1.642	0.007

<sup>a</sup> PPEKS, without FSt units containing. <sup>b</sup> PPEKS-FSt 1, the polymer before cured; PPEKS-FSt 2, the polymer after cured.

<sup>c</sup> Refractive index of the TE- or TM-optical guided mode. <sup>d</sup> Birefringence,  $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ .

图 3(a)、(b) 分别给出了所合成的氟代聚芳醚的折射率 (1550 nm) 及光损耗 (1310 nm) 随聚合物中氟含量的不同的变化情况。

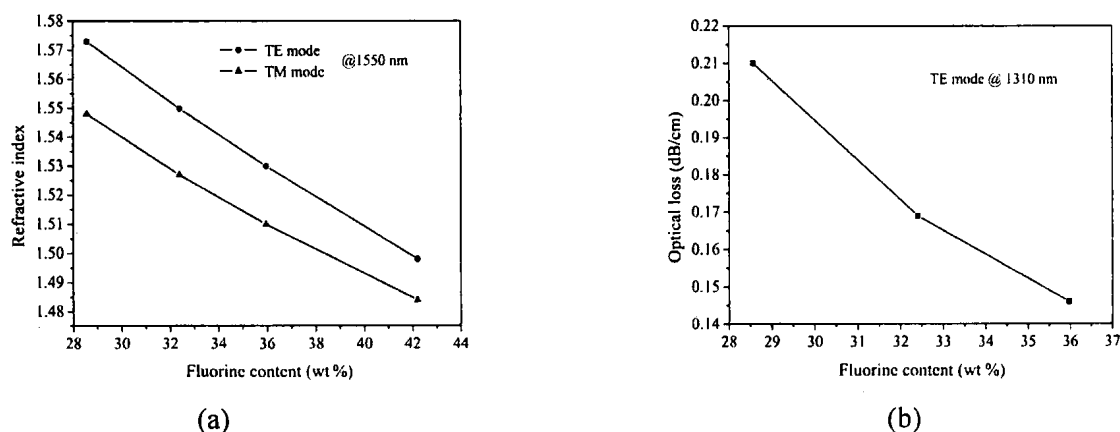


图 3 氟代聚芳醚中(a)折射率与(b)光损耗随氟含量(wt%)的不同的变化情况

Figure 3 Dependence of (a) refractive index and (b) optical loss on fluorine content (wt%)

由图 3 我们可以看出, 聚芳醚的折射率及光损耗均随聚合物中氟含量的增

加而降低。氟原子的引入造成折射率的降低主要原于以下三方面：首先，氟原子比氢原子的空间体积大，会破坏分子间的紧密堆积，所以氟取代氢会降低折射率。其次，氟取代降低了电子极化，因为 C-F 键的电子极化小于 C-H 键。最后，氟取代引起的红移增加了光通讯波长与材料最大吸收峰波长的距离，所以也降低了聚合物的折射率。因此我们可以通过调节单体配比来调节聚合物中氟的含量，从而实现聚合物的折射率在一定范围内精确可调，这对于光波导器件的制备是极为重要的。本文中所合成的聚合物的折射率可以通过调节两种双酚单体二氮杂萘-1(2H)-酮 (DHPZ) 与六氟双酚 A (6F-BPA) 的比例来控制聚合物中氟的含量，从而使折射率在 1.498~1.573 范围内 (1550 nm) 可调。所合成的氟代聚芳醚均具有较低的光损耗(在 1310 nm 处小于 0.21 dB/cm, 在 1550 nm 处小于 0.47 dB/cm)。

除了光损耗、折射率、双折射以外，热光系数( $dn/dT$ )也是表征材料光学性能的一个重要参数。大的热光系数对应着较小的驱动电压，所合成的聚合物的热光系数在 $-0.955 \times 10^{-4} \sim -1.29 \times 10^{-4}$  (1550 nm) 之间，这为制备聚合物基热光开关和光衰减器提供了有利条件。

上述实验结果表明，所合成的含二氮杂萘酮联苯结构的新型可交联聚芳醚具有良好的耐热性，较低的光损耗，较大的热光系数，同时折射率在1.498~1.573 范围内可调，使这类聚合物在光波导材料方面具有广阔的应用前景。通过向其中引入可交联基团还可以进一步降低材料的双折射，从而扩大其在光波导领域的应用。

## 参考文献

- [1]. Louay Eldada, Advances in polymer integrated optics, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2000, 6: 54-68
- [2]. Sharon Wong, Perfluorocyclobutane-based polyester (arylene ether)s for applications in integrated optics. Macromolecules, 2004, 37:5578-5585
- [3]. Jian XG, Chen P, Liao GX, et al. Syntheses and properties of novel high performance series poly(aromatic ethers) polymers containing phthalazinone moieties. Acta Polymerica Sinica, 2003, 4:469-475
- [4]. Zhu XL, Jian XG, Soluble aromatic poly(ether amide)s containing aryl-, alkyl-, and chloro-substituted phthalazinone segments. J Poly Sci Part A, 2004, 42(8):2026-2030
- [5]. Liao GX, Jian XG, Wang JY, Phase behavior, thermal stability and rheological properties of PPEK/PC blends. J Mater Sci Techno 2002, 18(6):561-563
- [6]. Yang YQ, Jian XG, Yang DL, et al, Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) hollow fiber asymmetric nanofiltration membranes: Preparation, morphologies and properties. J Membr Sci, 2006, 270:1-12
- [7]. 宋媛, 李林科, 滕婕, 新型含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚(PPESK)光波导材料的合成及性能, 中国光学学会年会, 2006年9月, 广州(第4章).



# Advances in Poly(aryl ether)s bearing Phthalazinone Groups for Optical Waveguide Applications

Jian Xigao<sup>a,b\*</sup>, Song Yuan<sup>a</sup>, Wang Jinyan<sup>a</sup>, Li Guanghui<sup>a</sup>, Zhao Mingshan<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> *Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012*

<sup>b</sup> *School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023*

<sup>c</sup> *Photonics Research Center, Dalian University of Technology, Dalian 116023*

**Abstract** A series of novel cross-linkable poly(aryl ether)s containing phthalazinone moieties have been prepared by the nucleophilic substitution polycondensation. The chemical structures of the obtained polymers were characterized by Fourier transform infrared spectrometry, nuclear magnetic resonance spectrometry and et al. The resulting polymers exhibit good solubility in polar organic solvents, and excellent thermal stability. And the polymers also bear good optical properties. By thermal cross-linking, the obtained polymer showed higher thermal stability and lower birefringence. Additionally, the refractive index and optical loss could be controlled by adjusting the amount of fluorine attached to the polymers.

**Keywords:** Phthalazinone; Synthesis; Polymer optical waveguide; Thermal cross-linking

---

\* Corresponding author. Tel: +86 411 83653426; fax: +86 411 83639223. E-mail address: jian4616@dl.cn  
Postal address: P.O. Box 42, Zhongshan Rd. 158, Dalian 116012, People's Republic of China