**Полимерные оптические волокна**

Ларин Ю.Т.
Нестерко В.А.

Оптические волокна по виду применяемого материала можно разделить на волокна из неорганического и органического стекла. Неcмотря на то, что достигнут значительный прогресс в производстве оптических волокон высокой прочности из неорганических стекол, их небольшое относительное удлинение при разрыве ограничивает диаметр волокна, исходя из практических требований к радиусу изгиба. Кроме того, поверхность световода из стекла необходимо защищать от влияния внешней среды с помощью полимерного покрытия.

Полимерные оптические волокна (ПОВ) обладают исключительной гибкостью при относительно больших диаметрах и способностью выдерживать без разрушения многократный изгиб. Так, радиус изгиба ПОВ диаметром 0,75 мм определяется оптическими, а не механическими свойствами. При диаметре 1,5 мм минимально допустимый радиус изгиба этих материалов равен 8 мм. Кроме того, они обладают малой плотностью, хорошей механической прочностью, радиационной стойкостью, технологичны. Из существующих типов оптических волокон наибольшее относительное удлинение имеют полимерные волокна (рис. 1). В частности, ПОВ из метилметакрилата могут выдерживать обратимые деформации, равные 13%. У более хрупких полимеров, таких, как полиэфир, упругая деформация составляет 6%. Путем предварительной ориентации молекул полимера можно подавить рост микротрещин и увеличить эластичность.



**Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении в оптических волокнах от относительного удлинения.
1 - кварцевое волокно, 2 - полимерное волокно с сердечником из полиметилметакрилата**

Показатель преломления изменяется от 1,32 - для материалов на основе акрилатов со значительными добавками фтора; до 1,6 - для некоторых фенольных смол. Большой апертурный угол (около 60°) облегчает процесс согласования ПОВ при их соединении, что снижает требования к точности изготовления элементов соединителя. Оптические соединители для ПОВ изготовляют из термопластичных материалов методом литья под давлением, что снижает их стоимость. Высокие оптические потери и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), низкая абразивная прочность, склонность к быстрому старению, малый коэффициент широкополосности сужают область их применения. В основном они используются в системах связи и освещения, автомобилестроении, медицине, для изготовления датчиков, информационных табло и панелей, бытовых электроприборов и пр.

ПОВ применяются в локальных волоконно-оптических системах связи на участках длиной до 3 км, а также для внутриобъектовой связи. Стоимость кабелей на их основе на 70-90% дешевле, чем кабелей на основе кварцевых волокон.

На основе ПОВ изготовляют гибкие изолирующие вставки, которые применяются на электрических подстанциях для обеспечения безопасности персонала, обслуживающего системы управления мощными выключателями.

Высокая гибкость ПОВ позволяет выпускать волокна диаметром свыше 400 мкм, что облегчает условия ввода в них излучения и стимулирует их применение.

**Оптические свойства полимеров**

ПОВ предназначены в основном для работы в видимой области спектра. За пределами видимой области в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной зонах светопропускание используемых полимеров падает и эффективность их применения снижается (рис. 2).

Оптические потери ПОВ состоят из собственного поглощения, которое зависит от структуры и качества материала и несобственного поглощения, определя- емого загрязнениями металлами переходной группы и оптическими примесями. Кроме того, несобственные потери вызывают неровности на границе сердцевины и оболочки, а также двойное лучепреломление материала.

Влияние несобственных факторов можно уменьшить за счет усовершенствования технологии изготовления ПОВ.

Таким образом, предельные характеристики потерь ПОВ могут быть установлены, если принимать во внимание потери на собственное поглощение и рассеяние материала. Поглощение света полимером в ИК-области спектра связано с возбуждением колебаний молекул. В ближней и средней ИК-областях (0,75-25 мкм) проявляются внутримолекулярные колебания, при которых меняется относительное расположение ядер атомов, составляющих молекулу.



**Рис. 2. Зависимость мощности передаваемого сигнала на выходе ОВ от длины волны. 1 - кварцевое ОВ; 2 - ПОВ**

Такие колебания сопровождаются изменением длин связей, соединяющих атомы (валентные колебания), и валентных углов между связями (деформационные колебания).

В каждом молекулярном колебании принимают участие в той или иной степени все атомы молекулы. Тем не менее, можно выделить такие колебания, в которых участвуют главным образом определенные атомы или группы атомов, роль остальных атомов молекулы оказывается незначительной. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими.

В спектрах поглощения тем больше полос и меньше окон прозрачности, чем сложнее химическое строение полимера (наличие в его макромолекуле ароматических колец, гетероатомов, кратных связей и пр.).

Макромолекулы с одной и той же химической структурой, но различной конфигурацией или конформацией (молекулы одной и той же химической структуры, отличающиеся геометрической формой благодаря возможности поворотов отдельных звеньев вокруг простых связей, соединяющих эти звенья) имеют разные колебания, а, следовательно, и различия в спектрах поглощения. Полимерные цепи могут содержать также примесные группы разного происхождения. Эти группы в молекулах полимера могут появиться в процессе полимеризации или образоваться в результате деструктивных и окислительных процессов при его переработке.

Кроме того, полимеры могут содержать остатки инициаторов, растворителей, катализаторов, а также специальные добавки. Добавки вводят для сохранения свойств полимеров при их переработке и эксплуатации (стабилизаторы) или для модификации свойств полимерного материала (пластификаторы, наполнители, красители, антистатики и пр.). Все соединения, которые образуются или вводятся в полимеры, в той или иной мере влияют на их оптические свойства.

Группы, избирательно поглощающие в этих областях спектра и определяющие окраску соединения (если поглощение оказывается в видимой области), называются хромофорами. Как правило, этот термин относится к группам, обусловливающим поглощение в интервале длин волн от 0,2 до 1,0 мкм. Присутствие в молекуле вблизи хромофорных групп других групп - таких, как ОН, NH2, ОСH3, увеличивает длину волны поглощения (батохромный эффект). Такие группы, которые сами не поглощают, но повышают интенсивность поглощения и смещают его в длинноволновую область спектра, называют ауксохромами. Смещение полос поглощения и изменение их интенсивности наблюдается и при взаимодействии хромофорных групп между собой.

Если исходить из предпосылки, что состояние молекулярных связей у полимеров при температуре выше температуры стеклования сохраняется, то можно считать, что потери на собственное рассеяние у полимерных материалов обусловлены рэлеевским рассеянием, возникающим вследствие флуктуации плотности полимеров. У аморфных полимеров отмечаются лишь обычные флуктуации плотности, которые можно наблюдать в жидком состоянии, и не зафиксировано анизотропии, не свойственной жидкости. Существенные структурные изменения у жидкого и твердого аморфного полимера отсутствуют.

Рассеяние (мутность), обусловленное флуктуациями плотности изотропной жидкости, можно описать уравнением:



**где k - постоянная Больцмана;
Т - абсолютная температура;
lо - длина волны в вакууме;
n - показатель преломления.**

В ультрафиолетовой и видимой областях спектра так же, как и в инфракрасной, возможно появление постороннего примесного поглощения, которое ухудшает оптические свойства полимеров и может вызвать окраску. Примесные группы могут возникнуть не только в процессе полимеризации, но и в результате структурных превращений в полимере и при переработке или старении, что часто приводит к окрашиванию полимеров.

Значительные потери возникают при загрязнении материалов примесями, электронные переходы которых поглощают энергию в диапазоне 0,5-1,0 мкм. Из примесей следует отметить, прежде всего, гидроксильную группу и ионы переходных металлов - железа, хрома, меди, марганца, титана, ванадия, кобальта, никеля и пр. Влияние некоторых перечисленных примесей на затухание ПОВ довольно значительно. Причем наиболее критическими примесями являются ионы железа и хрома. Зависимость показателя преломления от длины волны для наиболее распространенных оптических полимерных материалов и неорганических стекол приведена на рис. 3.



**Рис. 3. Зависимость показателя преломления (а) и дисперсии (б) различных веществ от длины волны.
1 - полиметилметакрилат; 2 - кварц; 3 - полистирол; 4 - флинт**

Изменение показателя преломления от температуры для прозрачных полимерных материалов составляет обычно (1-2)\*10-4 на 1°С, то есть на порядок выше соответствующего температурного коэффициента лучших неорганических стекол.

Резкое увеличение дисперсии в сторону коротких волн (рис. 3, б) связано с влиянием края сильного поглощения в УФ-области. Для полистирола этот край ближе к видимой области, чем для акриловых полимеров, поскольку последние обладают большей прозрачностью в УФ-области.

Актуальной технической задачей является создание материалов с заданными значениями показателей преломления. Для этого можно использовать сополимеры, показатели преломления которых занимают промежуточное положение между значениями для гомополимера.

С целью повышения показателя преломления в полимерные материалы вводят ароматические кольца, галогены (кроме фтора). Уменьшение показателя преломления до минимальной величины достигается введением фтора.

Показатель преломления зависит от метода полимеризации, влияющего на структуру полимера, от содержания незаполимеризовавшегося мономера и других факторов. Диффузия остаточного мономера к поверхности образца и его испарение с поверхности могут приводить к неоднородности материала по показателю преломления. Как правило, колебания показателя преломления проявляются в четвертом десятичном знаке.

**Влияние температуры на характеристики полимеров для ПОВ**

Применение ПОВ в автомобилестроении и аэрокосмической технике требует обеспечения их длительной эксплуатации при температурах 80-140°С. Возможность работы полимера при повышенной температуре определяется температурой стеклования Тg. Для полистирола и полиметилметакрилата Тg равна 100-105°С. Однако наличие в этих материалах даже 1% свободного мономера оказывает на них пластифицирующее действие, которое уменьшает Тg до 90°С и даже ниже.

Рэлеевские потери увеличиваются с повышением температуры, однако этот процесс до Тg незначителен. Увеличение потерь на рассеяние является процессом обратимым, однако, воздействие повышенной температуры в течение длительного периода времени может привести к окислению материала и уменьшению прозрачности, особенно в УФ-области спектра.

Повышенная температура отрицательно влияет на механическую прочность ПОВ и ускоряет процессы релаксации. Последний процесс - установление термодинамического равновесия (полного или частичного) - необратимый.

При создании теплостойких полимеров для ПОВ необходимо уделять внимание связи между Тg и эластичностью материала. Эта связь очень сложна и определяется не только молекулярным весом и его распределением, но и образованием сетки волосных трещин, механизмом повышения прочности за счет ориентации молекул. Полимеры с малым значением Тg имеют при комнатной температуре более высокую эластичность, чем полимеры с высоким значением Тg.

**Материалы, применяемые для изготовления ПОВ**

Химические формулы мономеров, из которых получены оптические полимерные материалы и световоды, приведены в таблице.



Одной из основных проблем при разработке технологии изготовления ПОВ является выбор исходных материалов. До настоящего времени единой схемы выбора не существует. Можно считать, что решающее значение имеют атомный состав, молекулярная структура и степень чистоты материалов. Эти факторы определяют весь комплекс термодинамических, физико-механических и оптических свойств полимеров для ПОВ. Материалы должны обладать высокой степенью аморфности, обеспечивающей отсутствие способности к кристаллизации как в условиях эксплуатации, так и при воздействии низких и высоких температур, механических деформаций (растяжение, изгиб, сжатие), которым подвергаются оптические волокна при изготовлении. Высокая степень аморфности способствует достижению полимерами идеального стеклообразного состояния с высоким светопропусканием и минимальным рассеянием, что особенно важно при использовании ПОВ в видимой и УФ-области спектра.

Атомный состав и молекулярная структура обусловливают реологические свойства полимеров. Влияние молекулярно-массового распределения на свойства ПОВ пока еще детально не изучено. Материалы для ПОВ, кроме рассмотренных выше требований, должы быть взаимно совместимы, так как ПОВ являются двух- или многокомпонентными изделиями. Материалы сердцевины и оптической оболочки должны совмещаться по реологическим характеристикам. Соответствие этих материалов по реологии особенно важно при изготовлении ПОВ методом экструзии.

Для того чтобы в процессе получения ПОВ была сформирована бездефектная граница раздела, полимеры должны иметь высокие адгезионные свойства. В то же время материалы должны обладать взаимной химической индифферентностью и малой растворимостью. В противном случае произойдет размывание отражающей границы раздела сред, что приведет к высоким потерям на излучение. Материалы сердцевины и оптической оболочки должны совмещаться между собой по ТКЛР. Если ТКЛР оболочки меньше, чем у сердцевины, оболочка находится в сжатом состоянии, что повышает механическую прочность ПОВ.

Количество материалов, применяемых при изготовлении ПОВ, достаточно велико. ПОВ изготавливают путем комбинирования этих материалов, один из которых используют для получения сердцевины, а другой для получения оптической оболочки.

**Материалы для сердцевины ПОВ**

Одно из первых мест среди прозрачных полимерных полимеров занимает полиметилметакрилат (ПММА). Отличительной его характеристикой является высокая прозрачность и атмосферостойкость (по сравнению с другими прозрачными полимерами). Термостабильность ПММА определяется реакцией деполимеризации. Интенсивная деструкция ПММА происходит при 250°С. Гораздо раньше наблюдается выделение летучих компонентов и образование пузырей. При температуре выше 230°С появляется желтое окрашивание.

Недостатком ПММА является значительная краевая неоднородность (градиент показателя преломления), объясняемая испарением остаточного мономера и поглощением влаги. С целью повышения теплостойкости ПММА модифицирует используя: сополимеризацию метилметакрилата с a-метилстиролом; растворение поли-a-метилстирола в мономерном метилметакрилате с дальнейшей полимеризацией метилметакрилата; сополимеризацию метилметакрилата с амидом N-аллималеиновой кислоты; сополимеризацию метилметакрилата с a-метилстиролом и имидом малеиновой кислоты. Перечисленные способы позволяют улучшить теплостойкость получаемых полимеров, однако они являются недостаточными по нескольким причинам. Например, скорость полимеризации и эффективность исключительно малы, так что их практическое применение незначительно. Полученные полимеры обладают плохими механическими и оптическими свойствами, подвержены заметному изменению цвета при переработке.

Для предотвращения ухудшения характеристик полимера при тепловой обработке в его состав вводят антиокислители типа сложного эфира фосфорной кислоты (трикрезилфосфит, крезилфосфит и др.), фенола, серы и амина. Полимер может быть получен реакцией полимеризации эмульсии, суспензии, объемной полимеризации и пр. Показатель преломления полимера - 1,53.

Полимерные материалы на основе алкилметакрилатов, относящихся к классу предельных углеводородов, характеризуются высокими значениями Tg. Эти материалы разработаны фирмой Sumitomo Chemical Co (Япония). В структуру материала входят: А - алициклическая углеводородная группа, R - алкильная группа (алифатический одноатомный радикал). Фирма предложила вводить в метилметакрилат сополимеры и трехзвенные полимеры (полимеры из трех мономеров) борнил-, ментол-, фенхол-, адамантилметакрилаты. Применение этих материалов в качестве сердцевины ПОВ позволяет эксплуатировать волокна при температуре 150°С (в качестве материала оптической оболочки используют различные сополимеры винилиденфторида). Коэффициент затухания ПОВ с сердцевиной из этого материала остается постоянным даже при воздействии температуры 125°С в течение 6-и часов. Недостаток этих материалов в достаточно высоком коэффициенте затухания - 350-500 дБ/км при комнатной температуре.

Для использования ПОВ на основе полиметилметакрилата в ближней ИК-области с минимальными потерями на абсорбцию его подвергают специальной обработке с целью замены водорода дейтерием (дейтерированный ПММА). Потери в ПОВ с сердцевиной из дейтерированного ПММА (ПММА-Д8) имеют минимум на длине волны 0,68 мкм, равный 20 дБ/км. Однако этот материал очень чувствителен к влиянию воды, и его потери в видимой и ближней ИК-области могут резко возрасти. Полистирол (ПС), второй по прозрачности и распространенности среди органических стекол, незначительно отличается от ПММА по механическим свойствам. В видимой области спектра ПС имеет практически ту же прозрачность, что и ПММА. Желтизна ПС растет при его термоокислении. Ярко выраженное окрашивание наблюдается после выдержки ПС при 180-190°С в течение нескольких часов. Длительный нагрев (примерно 1000 ч) при умеренных температурах (около 60°С) почти не влияет на свойства ПС. Полистирол обладает высокой водостойкостью и морозостойкостью. Его свойства не изменяются при длительной выдержке в воде при температуре 50°С. Один из недостатков ПС - его малая атмосферостойкость. При совместном действии прямого солнечного света, влаги и тепла механические свойства значительно ухудшаются уже через несколько суток. С течением времени наблюдается сильное пожелтение полимера, уменьшается его прозрачность. Это практически исключает использование ПС на открытом воздухе. Минимальное значение коэффициента затухания 140 дБ/км получено на длине волны 0,67 мкм.

Преимущество ПС перед ПММА в том, что он намного легче поддается очистке. Для получения ПС достаточно нагреть его мономер. Коэффициент преломления у ПС - наибольший среди полимерных материалов, применяющихся для изготовления ПОВ.

ПС легко получить методом термоинициирования (ПММА - сложнее), его гигроскопичность на порядок меньше аналогичного показателя ПММА, а показатель преломления выше. Но ПС уступает ПММА по светопропусканию, термостойкости и механическим свойствам.

Недостатком ПММА и ПС их сополимеров являются сравнительно низкие теплостойкость и ударопрочность. Существенно выше эти показатели у поликарбонатов (ПК).

ПК относится к аморфным полимерам с незначительными оптическими потерями на рассеяние, обусловленными флуктуацией плотности, а также высокой когезионной энергией молекул. Поэтому он может рассматриваться в качестве материала для изготовления высокопрозрачного и термостойкого ПОВ.

Интервал рабочих температур ПК - от минус 120 до плюс 140°С. Для изделий из ПК характерны стабильность размеров, малая ползучесть. Физико-механические свойства стабилизированного ПК практически не изменяются после двухлетней экспозиции в условиях атмосферного старения. По прозрачности ПК несколько уступает ПММА и ПС.

Окно прозрачности с минимальными потерями для ПОВ на основе ПК находится на длине волны 0,765 мкм, а потери составляют 0,8 дБ/м.

**Полимерные материалы для оптической оболочки ПОВ**

Основные требования к материалам оптической оболочки ПОВ: показатель преломления должен быть меньше, чем показатель преломления сердцевины при высокая стойкость к загрязнению; технологичность, обеспечивающая стабильность геометрических размеров; высокая прозрачность для уменьшения потерь, обусловленных рассеянием света на границе раздела сердцевина - оптическая оболочка; достаточно высокая термостойкость; совместимость с материалом сердцевины.

В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяет кристаллический полимер поли-4-метилпентен-1. Однако на границе раздела между аморфной сердцевиной и кристаллической оболочкой вследствие различия модулей упругости материалов могут возникать зазоры, что вызывает увеличение потерь. С этой целью поли-4-метилпентен-1 дополнительно обрабатывают.

Коэффициент затухания ПОВ с оболочкой из данного материала и сердцевиной из ПММА в смеси с метакрилатным сложным эфиром при 25°С составляет 210 дБ/км.

В качестве оболочки ПОВ могут также применяться: фторалкилметакрилаты совместно с винилиденфторидом со статическими связями; фторсодержащие полиолефины с привитым силановым полимером, сшитым молекулами воды.

**Материалы буферного и защитных покрытий оптических волокон**

Первичное защитное покрытие (ПЗП) наносится на поверхность ПОВ при его непосредственном изготовлении в едином технологическом процессе. Оно предназначено защищать ОВ от механических повреждений, влаги и других внешних факторов.

Существует несколько важных требований к полимеру, используемому для первичного покрытия. Он должен быть стоек при воздействии рабочих температур; реагенты должны быть жидкими при комнатной температуре и иметь достаточно низкую вязкость для наложения на световод в виде пленки толщиной 10-50 мкм концентричным слоем, постоянным по толщине. Реагирующие компоненты материала должны полностью превращаться в твердый полимер (свободный от растворителя или продуктов реакции) с гладкой поверхностью. Время полимеризации должно быть соотнесено со скоростью вытяжки ОВ. Показатель преломления полимера должен быть не менее 1,43. ПЗП должен иметь хорошую адгезию к материалу оптической оболочки световода и быть эластичным.

Первое защитное покрытие, как и другие виды покрытий, при его наложении на световод не должно вызывать остаточных напряжений по всей его длине или в локальных точках. Полимерное покрытие должно легко сниматься с поверхности волокна. При выборе материала необходимо учитыватьТКЛР, который должен приближаться к ТКЛР материала световода.

Большей частью в качестве материала световода ПЗП используются лаки. По способу полимеризации они делятся на материалы теплового и ультрафиолетового (УФ) отверждения. К первым из них можно отнести силиконовые компаунды, превращающиеся в мягкую, прозрачную, каучукоподобную композицию.

Материалы ПЗП УФ-утверждения включают в себя кремнийорганические компаунды эпоксиакрилаты, уританокрилаты. Они обладают существенным преимуществом по сравнению с материалами теплового отверждения, заключающимся в высокой скорости полимеризации, а также лучшую однородность покрытия, так как отверждение происходит практически мгновенно и при низкой температуре.

В качестве ПЗП могут выступать металлы и неорганические соединения.

Металлы наносят на поверхность ОВ в процессе его вытяжки. Используются следующие металлы: олово, индий, свинец и алюминий. Неорганические ПЗП выполняются из SiN4, SiC, TiC, TiO2. Разработана технология покрытия световодов оболочкой из углерода.

При изготовлении ОВ с многослойным защитным полимерным покрытием в некоторых случаях между основными слоями наносят дополнительный промежуточный, получивший название буферного. Материал буферного слоя должен иметь высокое значение модуля Юнга и играть роль демпфера, уменьшающего воздействие защитных оболочек на ОВ. Буферный слой выполняется из мягкого полимерного материала, например из кремнийорганических или уретанакрилатных композиций.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Патент Японии 3095888 10.10.2000. Способ изготовления оптических волокон с введенными группами формила.
2. Патент Японии 3095902 10.10.2000. Способ изготовления оптических волокон с введенными карбоксигруппами.
3. Патент Японии 2964702 18.10.1999. Пластиковое оптическое волокно.
4. Патент Германии 19822684 09.12.1999. Способ получения нужного профиля гродиета показателя преломления в полимерных оптических волокнах.
5. Патент Японии 2940645 25.08.1999. Термостойкое пластиковое оптическое волокно.
6. Патент Японии 2945108 06.09.1999. Способ изготовления пластикового оптического волокна.
7. Патент Японии 2893046 17.05.1999. Способ изготовления полимерного материала с распределенным показателем преломления.
8. Патент РФ 2018890 30.08.1994. Полимерное оптическое волокно.
9. Thermally stable high-bandwidth graded-index polymer optical fiber / Sato Masataka, Ishigure Takaaki, Koike Yasuhiro // J. Lightwave Technol. - 2000. - 18, № 7. - С. 952-958. - Англ.
10. First plastic optical fibre transmission experiment using 520 nm LEDs with intensity modulation/direct detection / Matsuoka T., Ito T., Kaino T. // Electron. Lett. - 2000. - 36, № 22. - С. 1836-1837. - Англ.
11. Вездесущий пластик / Айноу Тед (Москва, а/я 41, info@ccc. ru) // Сети и системы связи. - 2001. - № 1. - С. 42-45. - Рус.
12. Performance and reliability of graded-index polymer optical fibers / Blyler Lee L. et. al.// Proc. 47th Int. Wire and Cable Symp., Philadelphia, Pa, Nov. 16-19, 1998. - Philadelphia (Pa), 1998. - С. 241-247. - Англ.

[***Статья предоставлена порталом о Радиоэлектронике и Телекоммуникациях www.informost.ru***](http://www.informost.ru/ss/22/5.shtml)