

Б.Т. Елеусинов, Т.В. Сахно, А.А. Семенов

**СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

МОНОГРАФИЯ

**Кызылорда-Полтава
2023**

УДК 373
ББК 74.268
С 24

Рекомендовано Экспертным Советом филиала АО «Национальный центр повышения квалификации «Орлеу» институт профессионального развития по Кызылординской области.

Протокол №2 от 5 мая 2023 года.

Рецензенты:

Абдикаримов Б.Ж. – д.ф.м.н., профессор

Сейтмуратов А.Ж. – д.ф.м.н., профессор

Баканов Г.Б. – д.ф.м.н., профессор

Составили:

Елеусинов Б.Т., Сахно Т.В., Семенов А.А.

Свойства и применение полимерных оптических волокон / Монография //
сост.: Елеусинов Б.Т., Сахно Т.В., Семенов А.А. Кызылорда: 2023. 230 стр.

ISBN 978-601-02-1238-1

В монографии кратко рассмотрены история развития полимерных оптических волокон (ПОВ), способы их получения и основные сферы применения, свойства полимеров, которые применяются для производства оптических волокон и другие вопросы, касающиеся строения ПОВ и их характеристик. Основное внимание уделено оптическим свойствам полимеров, исследованиям и факторам, которые влияют на поглощение излучения полимеров в световодах.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в таких областях науки и техники, как материаловедение, электрическая инженерия, биотехнология, светотехника, оптические кабели, системы и средства связи для передачи информации и др.

ISBN 978-601-02-1238-1

© Елеусинов Б.Т., Сахно Т.В., Семенов А.А. 2023

Раздел 1. Применение полимерных оптических волокон

1.1. Введение

Оптическая связь имеет давние традиции и историю, которая старше современного языка. Первыми видами общения были жесты руками, взмах и огонь. Еще за 350 000 лет до нашей эры пекинцы использовали дымовые сигналы для связи – метод, который до сих пор используется в Ватикане для информирования об итогах выборов папы. В трагедии «Агамемнон», сочиненной греческим поэтом Эсхилом в 458 г. до н.э., падение Трои было сообщено Клитемнестре, жене Агамемнона, через огненные знаки над греческими горами. Таким образом, было преодолено расстояние в 500 км. В современную эпоху Клод Шапп разработал первый оптический телеграф во Франции в 1791 году, так называемый *Télégraphe Chappe*. До середины 19 века эта технология была широко распространена в Европе, но в начале 1840-х годов господствующей стала электрическая телеграфия. Александр Грэм Белл, изобретатель первого коммерческого телефона, в 1880 году разработал устройство оптической связи, которое он назвал фотофоном. В этом устройстве звуковые сигналы речи модулируются в световую волну, передаются через оптические линзы и повторно преобразуются в акустический сигнал через селеновые ячейки. Однако новаторским и наиболее революционным изобретением в современной связи в целом был радиотелеграф, основанный на низкочастотных радиоволнах, разработанный Гульельмо Маркони в 1896 году. Хотя радиотехнологии все еще используются сегодня, системы оптической связи стали наиболее важной технологией для высокоскоростной передачи больших объемов данных, что было бы невозможно в такой степени с помощью радиоволн. Во второй половине 20 века технологии оптоволоконной связи достигли больших успехов. Особенно в 1960-х годах одновременно началась разработка современных стеклянных и полимерно-оптических волокон.

Оптические волокна являются символом научно-технической революции в современных средствах передачи информации. Световоды имеют много преимуществ по сравнению с современными электрическими кабелями. На сигнал, передаваемый по световоду, не оказывает влияние внешнее электромагнитное поле, он не поддается подслушиванию, а в объектах с промышленными помехами

оптическая передача сигнала является единственно возможным решением [1, 2].

Весь ассортимент существующих волокон делится на неорганические [3], полимерные и жидкостные, соответственно материалам, выбранным для светопроводящей среды. Практическое применение нашли первые два типа.

Неорганическим волокнам посвящена обширная периодическая литература, изданы монографии (см. например [4]). Вопросы применения полимеров в волоконной оптике освещены в литературе менее широко. Имеющиеся обзоры [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] по полимерным световодам сконцентрированы лишь на определенных сторонах проблемы и, кроме того, уже частично устарели. В настоящей работе сделана попытка объединить весь круг вопросов, которые касаются полимерных волокон, и отобразить современное состояние разработок по этой теме.

Наибольшее распространение получили световоды на основе неорганического стекла, в улучшении прозрачности которых достигнут значительный прогресс. Стекланные волоконные световоды использовались еще до изобретения лазера, но имели затухание сигнала более 1000 дБ/км и применение их для целей связи не считалось перспективным. Но в 1966 г. [15], было показано, что причиной значительных светопотерь в них являются примеси в стекле, очистка от которых позволяет получить затухание сигнала в оптическом диапазоне менее 20 дБ/км. В середине 70-х годов были разработаны волоконные световоды на основе кварцевого стекла с предельно низкими оптическими потерями (десятые доли дБ/км) в ближней инфракрасной области спектра.

Разработка полимерных оптических волокон – заслуга целого ряда известных зарубежных компаний, которые озаботились этой проблемой еще в конце 80-х годов прошлого столетия. Из зачинателей процесса «рождения» и «становления» полимерных оптических волокон можно выделить концерн DuPont, японские фирмы Toray Industries, Mitsubishi Rayon, Asahi Glass [16, 17, 18].

Преимущества полимерных оптических волокон.

Полимерные световоды имеют ряд преимуществ, которые делают их конкурентоспособными со стекланными волокнами в некоторых областях применения. Прежде всего – это высокая гибкость ПОВ. Они более устойчивы к влиянию динамических механических нагрузок, вибрации, что обеспечивает надежность при изготовлении

и эксплуатации волоконно-оптических элементов. Эластичность волокон позволяет создать ПОВ с диаметром до нескольких миллиметров, что упрощает соединение их между собой, а также с источниками и детекторами излучения.

Важным преимуществом ПОВ является их легкость – они в три раза легче кварцевых материалов.



Рис.1.1. ПОВ и медный кабель (фирма AGC-Asahi Glass Co)

В условиях радиоактивного излучения работа ПОВ более стабильна, тогда как в неорганических волокнах радиация вызывает образование центров окраски, ведущих к быстрому увеличению оптических потерь.

Полимерные оптические волокна имеют ряд преимуществ и перед традиционными медными проводниками, среди которых: высокая пропускная способность, нечувствительность к электромагнитным помехам и радиоволнам, отсутствие собственного излучения (материалы, из которых изготовлены волокна – диэлектрики) (рис.1.1.). ПОВ надежно защищают информацию от прослушивания, имеют малый вес. В отличие от обычного оптоволокна, ПОВ легко монтировать и обслуживать, а стоимость его сравнительно невысока.

В отличие от кварцевых оптических волокон полимерное оптическое волокно имеет больший диаметр светонесущей сердцевины, что заметно облегчает его стыковку и монтаж, для соединения полимерных оптических волокон не требуется применение высокоточных прецизионных разъемов.

И, наконец, привлекательным в ПОВ является низкая стоимость исходных материалов, а также невысокие расходы на изготовление волокон.

ПОВ обладают исключительной гибкостью. Некоторые виды полимерных оптических волокон способны выдерживать деформацию до 13%. Увеличенный апертурный угол (т.е. угол, в котором находятся все лучи, проходящие через данную систему), размер которого может достигать 60 градусов, упрощает процесс согласования частей ПОВ и не требует высокой точности при изготовлении соединительных элементов, и снижает себестоимость всей конструкции.

ПОВ способны выдерживать многократный изгиб (чего нельзя сказать об обычном оптическом волокне), механически очень прочны, имеют малую плотность и радиационную стойкость.

1.2. История развития ПОВ

История развития ПОВ по длительности, динамике снижения светопотерь в волокнах имеет те же черты, что и история развития стеклянных световодов. ПОВ были разработаны еще в 1968 г. (фирма DuPont, США), но их низкие функциональные характеристики – высокий уровень оптических потерь и малая полоса пропускания оптического сигнала (является мерой пропускной способности оптоволокна в системах связи и характеризуется наибольшим количеством импульсов модулированного светового сигнала, которое может зарегистрировать приемник) – препятствовали их широкому промышленному применению.

Наибольшего прогресса в этом направлении добились японские компании Mitsubishi Rayon, Toray Industries и Asahi Glass, их разработки в области материалов и технологических процессов широко используются отраслью в процессе серийного выпуска продукции [19].

В последние годы растущая потребность в высокоскоростных системах связи в домашних и офисных сетях для обеспечения быстрого доступа к Интернет- и Ethernet-системам и передачи сжатого цифрового видеоизображения на небольшие расстояния (несколько сотен метров), а также создание новых марок ПОВ, позволяющих передавать оптический сигнал со скоростью несколько

гигабит в секунду (Гбит/с), существенно расширяют возможности применения ПОВ и обещают им хорошие перспективы.

Новый тип среды передачи позволяет достаточно эффективно передавать большие объемы информации, что явилось объективной предпосылкой внедрения техники полимерных световодов в широкую инженерную практику. Разработанные для этого технические средства – кабели различного назначения, несколько видов разъемов и технологий их монтажа, активного оборудования различных сетевых стандартов и тестирующих приборов – делают возможным создание полноценной линии связи.

Первые разработки по полимерным волокнам появились в середине 60-х годов, однако оптические потери в них составляли несколько тысяч дБ/км, что ограничивало применение ПОВ лишь рамками индикации и в декоративных целях [20].

Для расширения сферы применения такого типа световодов во многих странах были проведены исследования, направленные на снижение уровня потерь при передаче сигнала в видимом диапазоне спектра. В результате этих работ в 70-80-х годах оптические потери в ПОВ удалось снизить к уровню ~100 дБ/км, что, однако, на три порядка превышает показатель для волокон на основе неорганических стекол. Можно считать, что прозрачность коммерческих образцов ПОВ сохраняется на этом уровне и до нынешнего времени. Ясно, что ввиду этого, ПОВ нельзя рассматривать как альтернативу стеклянным световодам в линиях связи значительной протяженности, даже если в промышленных условиях удастся наладить выпуск ПОВ с потерями ~10 дБ/км, что близко к теоретическому пределу. Сегодня ПОВ успешно конкурируют с медными проводами, коаксиальными кабелями, витыми парами (вид кабеля связи с минимальными взаимными наводками при передаче сигнала, который представляет собой одну или несколько пар изолированных проводников, скрученных между собой и находящихся в полимерной оболочке), а при передаче информации на небольшие расстояния – с кварцевыми волокнами.

О первых разработках ПОВ сообщила бостонская компания Pilot Chemical в начале 1960-х гг., а в конце десятилетия к его совершенствованию приступила компания Du Pont. Несмотря на многочисленные исследования ПОВ на основе различных материалов, к 1978 г. минимальный уровень потерь удалось довести

лишь до 500-1000 дБ/км, причем лучшим материалом оказался ПММА.

Столь высокий уровень потерь ограничивал области применения ПОВ передачей света на очень короткие расстояния – в основном для подсветки шкал измерительных приборов.

В 1978 г. компания Du Pont решила продать свои подразделения, занимавшиеся разработкой ПОВ, японской компании Mitsubishi Rayon. За последующие несколько лет Mitsubishi Rayon сумела снизить потери почти до теоретического минимума, который равен примерно 150 дБ/км на длине волны 650 нм (так называемый «красный минимум»). В результате было создано волокно со ступенчатым профилем показателя преломления и полосой пропускания 50 Мбит/с на расстоянии больше ста метров.

Следующего серьезного прорыва добилась группа профессора Койке (Y. Koike) в университете Кейо (Япония) в 1990 г. Она разработала процесс производства градиентного полимерного оптического волокна (ГПОВ, GI-ПОВ) на основе того же ПММА. Группа Койке объявила о получении ширины полосы 3 ГГц в волокне длиной 100 м, но минимальные потери оставались на уровне 150 дБ/км (на длине волны 650 нм).

Потери в волокне на основе ПММА связаны с собственным поглощением материала и обусловлены взаимодействием с гармониками колебаний углеродноводородных (С-Н) групп. Снизить потери оказалось возможным при замене водорода более тяжелым изотопом – дейтерием. Однако использование дейтерия очень дорого и этот способ не нашел практического применения. Другая возможность – замена водорода фтором – была успешно реализована группой Койке в 1995 г. В результате было разработано перфторполимерное волокно, потери в котором удалось снизить до 50 дБ/км для диапазона длин волн 650–1300 нм. Теоретический минимум потерь в перфторполимере составляет порядка 10 дБ/км.

Следующим достижением стала одновременная разработка в 2001 г. группами из Австралии и Кореи микроструктурированного полого оптического полимерного волокна. Первый коммерческий вариант ПОВ-трансиверов был изготовлен компанией HP еще в 1992 году. С его помощью была осуществлена передача со скоростью 50 Мбит/с на расстояние 15 м через ПОВ со ступенчатым профилем.

В начале 2005 г. корейская компания Optimedia выпустила в свободную продажу ГПОВ на ПММА с диаметром 0,9 мм и полосой

пропускания 100 Мбит/км. В 2005 г. компания Chromis Optical Fiber, дочерняя компания OFS и Bell Laboratories, получившая лицензию от Asahi, разработала процесс непрерывного прессования, позволивший изготавливать волокно более высокого качества, чем при «кусочном» производстве в компании Asahi, и объявила о серийном выпуске и свободной продаже перфторполимерного (ПФ) ГПОВ. Историю ПОВ иллюстрирует табл. 1 (основу таблицы составляют данные работы [21]). Развитие технологии производства ПОВ, конечно же, сопровождалось усовершенствованием недорогих передатчиков, приемников и коннекторов.

История ПОВ приведена во многих обзорах, например [22].

Таблица 1

1968	В компании Дюпон разработан волокно из ПММА
1977	В компании Дюпон разработан ПММА-d8
1978	Компания Дюпон технологии и патенты ПОВ продала компании Митсубиси Район
1990	Профессор Койке из университета Кейо объявил о разработке ГПОВ с полосой пропускания 3 ГГц/км
1990	ПОВ заинтересовалась компания ПОВIG США Plastic Optical Fiber Interest Group http://www.igigroup.com
1992	Группа проф. Койке доложила о получении скорости 2,5 Гбит/с на расстоянии более 100 м
1993	Группа Сасаки из университета Кейо делает доклад об оптическом усилителе для ПОВ
1994	Проведена передача сигнала на длине волны 650 нм (светодиод) со скоростью 2,5 Гбит/с на 100 м
1995	Университетом Кейо и компанией KAIST разработано перфторполимерное волокно
1997	Компания NEC сообщила о ПОВ-соединении со скоростью 400 Мб/с на расстояние более 70 м
1997	Asahi Glass докладывает о получении перфторполимерного градиентного волокна, потери в котором составляют треть от традиционного ПОВ на ПММА
1997	Компания DARPA основывает PAVNET, модификацию HSPN, совместно с присоединившейся к консорциуму компанией Lucent Technologies

1997	Компания Fujitsu сообщает о передаче сигнала со скоростью 2,5 Гбит/с на расстояние более 200 м по ГПОВ на длине волны 1,3 мкм
1998	Осуществлена передача информации со скоростью 5 Гбит/с на расстояние 140 м
1999	Компания Lucent объявляет о достижении скорости 11 Гбит/с на расстоянии более 100 м по волокну Lucina (ПФ ГПОВ)
2000	Европейская комиссия запускает программу по ПОВ «Optomist», состоящую из трех подпрограмм: Agetha, I/O и Home Planet. Позднее в Нюрнберге основывается первый центр по приложениям ПОВ
2001	Корейские компании Redfern Optics и KAIST объявляют о разработке фотонно-кристаллического ПОВ
2002	Одобрен стандарт IEEE 1394В, завершен стандарт для автомобилей IDV-1394
2004	На конференции ПОВ-2004 объявлено о первом серийно выпускаемом ПОВ на основе PMMA
2005	Компания Chromis Fiberoptics объявляет о первом серийно выпускаемом ПФ ГПОВ
2006	Достигнута скорость передачи 40 Гбит/с на расстояние 30 м
2007	Осуществлена передача двух каналов по 5,35 Гбит/с на расстояние 220 м

1.3. Применение полимерных оптических волокон

1.3.1. Полимерное оптическое волокно для биомедицинского применения

В этом разделе обсуждаются последние достижения в области биосовместимых и биоразлагаемых полимерных оптических волокон для медицинских применений [23]. Во-первых, материал ПОВ и его оптические свойства суммируются. Обсуждаются клинические применения биосовместимых и биоразлагаемых ПОВ, включая оптогенетику, биозондирование, доставку лекарств и нейронную запись. После этого биомедицинские приложения расширили конкретную функциональность конструкции материала или волокна. Различные исследования или клинические применения требуют

использования различного оборудования для достижения желаемых результатов. Сложность имплантации волокна зависит от его гибкости. В целом, содержание представляет собой всесторонний обзор биосовместимых и биоразлагаемых ПОВ, включая предыдущие прорывы, а также последние достижения. Биоразлагаемые оптические волокна находят множество применений, открывая новые возможности в биомедицине.

Потребность в новых, быстрых и дешевых технологиях для медицинского и диагностического оборудования является движущей силой инвестиций и исследований в области биосенсорных технологий [24]. Среди различных принципов обнаружения оптическое биозондирование является одним из наиболее широко исследованных методов трансдукции. В частности, волоконно-оптические датчики обладают основным преимуществом небольшой и гибкой формы, соединяя удаленный источник света с небольшим чувствительным элементом на месте; они способны дать быстрое и чувствительное обнаружение цели в режиме реального времени, особенно если обнаружение осуществляется по безметочной схеме. В этом контексте микроструктурированные оптические волокна (МОВ), также известные как фотонно-кристаллические волокна, предлагают ряд уникальных преимуществ в приложениях для биологических и химических датчиков.

Благодаря наличию отверстий для воздуха по всей длине эти волокна имеют возможность размещения биологических и химических образцов в газообразной или жидкой форме в непосредственной близости от сердцевины волокна или даже внутри сердцевины. МОВ можно использовать одновременно для направления света и в качестве жидкостных каналов, что приводит к сильному перекрытию света/образца. Такие каналы могут быть дополнительно функционализированы слоями биораспознавания, которые могут связывать и постепенно накапливать образец-мишень, тем самым повышая чувствительность и специфичность сенсора. Из-за небольшого размера отверстий для воздуха в сердцевине и оболочке МОВ и высокой степени перекрытия между образцом и светом для измерения требуется очень небольшой объем жидкости. Объем, необходимый для использования этих волокон, составляет от сотен нанолитров до десятков микролитров, в то время как в обычных методах оптических измерений необходимые объемы составляют порядка 1-10 мл. Использование чрезвычайно малого

объема представляет огромный интерес для биохимических приложений, таких как обнаружение аналита или распознавание белка/ДНК. Различные исследовательские группы реализовали очень привлекательные и интересные классы датчиков на основе МОВ для биоприложений. Описаны датчик для обнаружения биомолекул в водном растворе с использованием МОВ без твердого ядра. При инфильтрации меченой флуорофором ДНК в воздушные отверстия микроструктурированной части волокна пик пропускания, расположенный в области поглощения флуорофора, выявлял присутствие целевой биомолекулы. Использовали МОВ для обнаружения белков, меченных квантовыми точками, достигнув предела обнаружения 1 нМ. Разработана модель повторного захвата возбуждения и флуоресценции, подтвержденную экспериментальными результатами, в заполненных МОВ с твердым ядром. Более того, маленькое ядро МОВ на самом деле может быть преимуществом для подходов, использующих присущую нелинейность, таких как биосенсор на основе четырехволнового смешения.

Полимерные МОВ, обладающие привлекательными материальными и биохимическими свойствами, также успешно использовались в таком фотонном подходе к биосенсорному анализу. Первая демонстрация биосенсорного анализа с использованием полимера МОВ была проведена в 2005 году, когда полиметилметакрилатное микроструктурированное волокно было использовано для флуоресцентного селективного обнаружения антител к стрептавидину. Описано микроструктурированное полимерное оптическое волокно (mПОВ), изготовленное из сополимера циклического олефина Topas, в котором локальные сенсорные слои могут быть активированы на внутренней стороне отверстий для воздуха в заданном сечении волокна, а обнаружение было доказано наличием антител, меченных флуорофором.

Разработан двухъядерный биосенсор mПОВ, который обнаруживает изменение толщины слоя биомолекул антител путем отслеживания изменения длины сцепления между двумя ядрами. Кроме того, возможность вписать брэгговскую или длиннопериодную решетку в сердцевину обнаружения микроструктурированного волокна повышает эффективность опроса системы. По сдвигу резонансного пика LPG, измеряли толщину монослоя поли-L-лизина и двухцепочечной ДНК. Одной из основных

проблем при обнаружении ДНК является различие различных последовательностей, отличающихся только одним азотистым основанием, то есть точечных мутаций или однонуклеотидных полиморфизмов. Эта характеристика особенно важна, поскольку точечные мутации могут быть связаны с генетическими заболеваниями, такими как муковисцидоз или талассемия, и часто обнаруживаются в ДНК опухолевых клеток.

Опишем подход к фотонному зондированию ДНК, основанный на решетке Брэгга МОВ, функционализированной пептидными нуклеиновыми кислотами. При использовании брэгговских решеток сигнал контролируется в режиме отражения, что позволяет использовать само волокно в качестве зонда. Теоретические модели были разработаны для характеристики решеток Брэгга как элементов трансдукции в биосенсорах МОВ. Внутренняя поверхность различных МОВ была функционализирована с использованием зонда функционализированного пептидными нуклеиновыми кислотами (ПНК), имитатора олигонуклеотида (ON), который хорошо подходит для обнаружения специфической целевой последовательности ДНК. В нашем случае зонды ПНК использовались для обнаружения цепочек ДНК, имеющих большое значение для применения в медицине и пищевой промышленности. После того, как раствор молекул ДНК проник внутрь капилляров волокна и произошла гибридизация, были добавлены наночастицы золота, функционализированные олигонуклеотидами, которые использовались для формирования сэндвич-подобной системы для достижения усиления сигнала, как это наблюдалось в других оптических методах.

Биосенсор представляет собой аналитическое устройство, состоящее из двух элементов: элемента биологического распознавания, способного специфически взаимодействовать с мишенью, и преобразователя, способного преобразовывать событие распознавания в измеримый сигнал. Элемент биорасознавания состоит из ПНК, аналога нуклеиновой кислоты, который может очень эффективно связываться с комплементарными цепями ДНК, а преобразователь состоит из решетки Брэгга МОВ. Молекулы ПНК не способны сильно адсорбироваться на поверхности волокна, поэтому для получения подходящей подложки необходима дериватизация поверхностей. В нескольких работах описана модификация поверхности кремнезема оптического волокна и волновода. Наиболее

стабильную модификацию можно получить путем прикрепления сенсоров или биомолекул к поверхности кремнезема с помощью процедуры силанизации. Чтобы проверить применимость селективного по последовательности обнаружения ДНК волокнами, была проведена серия тестов, направленных на введение очень селективных ДНК-связывающих молекул на поверхность волокна на МОВ с подвешенным ядром. Процедуру дериватизации тестировали с использованием тетраметилпродамина. Для получения ПНК-модифицированной поверхности функционализацию внутренних каналов волокна проводили по схеме, описанной ниже.

Используемый протокол описывается следующими этапами:

1. Очистка и активация поверхности силикагеля кислотной обработкой (HCl:метанол=1:1), которая, согласно литературным данным, является наиболее эффективной техникой для последующей дериватизации.

2. Силанизация (3-аминопропил)триэтоксисиланом (5% в этаноле) в течение ночи.

3. Реакция аминогруппы с янтарным ангидридом (0,25 М в N, N-диметилформамиде [DMF], в течение ночи) с получением функциональной группы карбоновой кислоты, присоединенной к волокну.

4. Активация карбоксильной группы N, N-диизопропилкарбодиимидом и N-гидроксисукцинимидом в DMF в качестве растворителя (0, 25 М оба) в течение ночи.

5. Реакция активированного эфира с концевой аминогруппой ПНК-зонда в течение ночи (30 мМ зонда в 100 мМ карбонатном буфере в воде: ацетонитрил=90:10, содержащем 0,001% додецилсульфата натрия, рН=9), согласно предыдущие процедуры, использовавшиеся для выделения микрочипов.

6. Гашение избытка активированных эфиров избытком этаноламина (50 мМ в водном трис-буфере, рН=9,0, комнатная температура, 3 ч). Внутреннюю дериватизацию получали путем подачи азота под давлением 2 атм к трубчатому резервуару из политетрафторэтилена (ПТФЭ) (100 мл), соединенному с концевой частью волокна через соединительную муфту из полиэфиркетона и переходник из ПТФЭ. Течение по волокну контролировали по появлению потока жидкости на противоположном конце. После каждой обработки жидкость удаляли из волокна с помощью потока азота в течение не менее 30 минут, что проверяли с помощью

оптического микроскопа. Для проверки используемого протокола и проверки того, что зонды ПНК были эффективно прикреплены к поверхности, были проведены эксперименты по гибридизации с флуоресцентно мечеными полностью комплементарными и одиночными несовпадающими ДНК.

Гибридизацию оценивали с помощью микрочипового флуоресцентного ридера ScanArray Express от Perkin Elmer, который выполняет флуоресцентное сканирование образцов, нанесенных на предметное стекло, с использованием двух разных лазерных источников для возбуждения флуорофоров (543 нм для канала Су3 и 633 нм для канала Су5) и различные эмиссионные фильтры для выбора испускаемой флуоресценции. Несколько образцов одного и того же волокна длиной 5 см, внутренне модифицированных ПНК, обрабатывали отдельно, одну серию с полным соответствием, модифицированным Су3 (ДНК 1), и одну серию с несовпадающими (ДНК 2). Растворы разбавляли до концентрации 100 нМ и проверяли, чтобы их интенсивность флуоресцентного излучения была такой же, как до гибридизации.

Гибридизацию проводили путем пропускания каждого раствора через волокно с помощью шприца для высокоэффективной жидкостной хроматографии на 100 мл при умеренном давлении в течение 2 часов. Через любое из двух волокон прошло 34 микролитра каждого раствора, что является большим избытком по сравнению с ультрамалым внутренним объемом (около 23 нл). Затем волокна сушили потоком воздуха и промывали избытком фосфатного буферного раствора (PBS) (15-20 мл), а затем снова сушили. Затем два волокна были проанализированы с помощью считывающего устройства ScanArray Express, а флуоресценция была определена количественно с использованием программного обеспечения прибора. Одно и то же измерение было повторено трижды с воспроизводимыми результатами. Немодифицированные волокна, обработанные 100 нМ раствором ДНК 1 по той же методике, показали очень низкую флуоресценцию, тогда как интенсивность ПНК-модифицированных волокон, обработанных тем же раствором, была значительно выше (отношение флуоресценции ПНК-модифицированных/немодифицированных волокон $\frac{1}{4}$), стандартное отклонение = 14), показывая, таким образом, что ПНК индуцирует эффективный захват ДНК-мишени внутри волокна. Кроме того, ДНК с полным совпадением 1 захватывалась ПНК-модифицированными

волокнами более эффективно, чем однократно несовпадающая ДНК 2 (отношение флуоресценции ДНК 1/ДНК 2=3,0, стандартное отклонение = 0,9). Это указывает на роль зонда ПНК в связывании с ДНК-мишенью и в различении ДНК с разницей только в одно основание.

Сообщаемый эксперимент продемонстрировал возможность использования зондов ON для функционализации поверхности внутреннего канала МОВ. Затем приведенный протокол был использован для реализации высокоселективных биосенсоров ДНК.

В заключение данного сообщения можно подвести итог о новой сенсорной платформе для обнаружения ДНК, реализованной на МОВ, ранее функционализированном зондами ПНК. Для усиления сигнала был использован метод биодетекции, основанный на волоконных брэгговских решетках в качестве преобразователей и ДНК-функционализированных АУНТ. Таким образом, можно было наблюдать отраженный сигнал брэгговской решеткой, используя само волокно в качестве зонда. Сообщалось о двух различных примерах применения: в области медицины – специфическая последовательность ДНК, характеризующая муковисцидоз, и в пищевой промышленности – геномная ДНК из ГМО-соевой муки. В этом последнем эксперименте было продемонстрировано, что с помощью ПОВ можно получить прямое измерение геномной ДНК без полимеразной цепной реакции или других реакций амплификации. Этот подход обеспечивает некоторые улучшения по сравнению с существующими методами; использование оптоволокна, помимо известных преимуществ, уже описанных в начале раздела, позволяет проводить анализ очень малых объемов раствора и ничтожно мал расход самого образца. Кроме того, использование зондов ПНК обеспечивает высокочувствительный и селективный сенсор, способный различать однонуклеотидный полиморфизм, который представляет собой вариацию генного материала в одном нуклеотиде. Более того, этот подход может быть распространен на другие элементы распознавания, способные связывать целевые аналиты, такие как белки или загрязняющие вещества. Таким образом, эта технология может быть очень полезной для реализации портативных приборов, подходящих для обнаружения на месте и сверхнизкой концентрации пробы и расхода реагентов, а также с использованием преимуществ очень большого количества доступных инструментов и процессов (например, оптическое волокно также

может легко объединяются в гибкие пакеты для многоканальных датчиков), разрабатываемые в настоящее время в области информационных и коммуникационных технологий.

Волоконно-оптические биосенсоры, основанные на локализованном поверхностном плазмонном резонансе (LSPR), обладают такими преимуществами, как отличная биосовместимость, отсутствие меток, высокая стабильность и мониторинг различных аналитов в реальном времени [25]. Волоконно-оптические биосенсоры LSPR привлекли большое внимание исследователей в области экологии, клинической медицины, диагностики заболеваний и безопасности пищевых продуктов. Последняя разработка волоконно-оптических биосенсоров LSPR в последние годы была сосредоточена на обнаружении клинических маркеров заболеваний и обнаружении различных токсичных веществ в окружающей среде, а также на развитии новых механизмов сенсibilизации в волоконно-оптических сенсорах LSPR. Поэтому в приведенной работе рассматриваются волоконно-оптические датчики LSPR с точки зрения принципа работы, структуры и областей применения в биосенсорах. В соответствии со структурой датчик можно разделить на три категории: традиционное обычное оптическое волокно, оптическое волокно специальной формы и специальное оптическое волокно. Подробно обсуждаются преимущества и недостатки существующих и будущих волоконно-оптических биосенсоров LSPR. Кроме того, рассматривается перспектива будущего развития волоконно-оптических биосенсоров на основе LSPR.

Биосенсоры из оптического волокна были исследованы и широко применялись для количественного обнаружения ДНК [26, 27], измерения ферментов [28], определения качества пищевых продуктов [29], обнаружения биомаркеров рака [30] и обнаружения патогенов [31] и обнаружение токсичных веществ [32] в окружающей среде.

Существуют некоторые принципы обнаружения волоконно-оптических биосенсоров, такие как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR), интерференция, режим шепчущей галереи (WGM), поверхностный плазмонный резонанс (SPR) и др. Среди них особенно привлекательны биосенсоры на основе LSPR. LSPR возникает, когда частота падающего света совпадает с частотой коллективных колебаний безметалловых электронов [33]. Волоконно-оптический биосенсор LSPR использует присущий LSPR эффект

металлических наночастиц для усиления влияния изменения показателя преломления (RI) окружающей среды на режим резонанса, тем самым улучшая чувствительность волоконно-оптического биосенсора. Вариации размера и формы металлических наночастиц (НЧ) приводят к проявлению различных свойств, что делает волоконно-оптическое биосенсорное LSPR очень гибким [34]. Кроме того, также легко и дешево иммобилизовать наночастицы благородных металлов на оптических волокнах. При этом глубина проникновения затухающего поля в окружающую среду составляет всего 100-200 нм, что делает датчик чувствительным только к изменениям окружающей среды вблизи поверхности оптического волокна и значительно подавляет влияние фоновых шумов в среде. Кроме того, наночастицы благородных металлов, таких как золото и серебро, обладают определенным биологическим сродством, поэтому производительность сенсора может быть улучшена за счет комбинированного действия некоторых биомолекул. В 2018 году Луо и соавт. [35] использовали стафилококковый белок А на поверхности наночастиц золота.

Ферментативный волоконно-оптический биосенсор разработан для чувствительного и безметочного определения органофосфатных пестицидов ФОС в присутствии ферментного субстрата [36]. Реакцию в реальном времени между ферментом ацетилхолинэстеразой (АХЭ) и метилпаратионовым пестицидом (МТП) отслеживали, и в растворах, содержащих 1 мМ ацетилтиохолин йодида, было достигнуто значение 23 нМ для предела обнаружения МТП. В частности, испытания биосенсора для обнаружения МТП в водопроводной и речной воде показывают его эффективность для применения в реальных условиях. Также определены константы скорости ассоциации и диссоциации реакции МТП-АХЭ. Для связывания в присутствии субстрата фермента скорость ассоциации составляла $3,835 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ со скоростью диссоциации $0,2745 \text{ c}^{-1}$, что приводило к равновесной константе связывания $1,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. При сравнении этих значений с данными, полученными для комплекса МТП-АХЭ без фермента-субстрата, мы видим, что константа связывания изменяется в два раза. Такой кинетический анализ доказывает полезность этого биосенсора, когда для установления равновесия необходимо длительное время ассоциации.

Достигнуто обнаружение МТП в водопроводной и речной воде при низких уровнях, и специфичность сенсора исследована в отношении различных веществ. Основываясь на полученных результатах, данный биосенсор может проложить путь к недорогому количественному определению фосфорорганических пестицидов без использования этикеток в режиме реального времени в реальных образцах.

1.3.2. Применение оптических полимерных волокон в различных отраслях техники

Сфера применения волокон определяется скоростью и расстоянием передачи по ним информации. Анализ возможностей с учетом этих факторов по использованию световодов в различных отраслях техники дан на рис. 1.2 [37].



Рис.1.2. Области применения линий связи и возможности в этом плане ПОВ «Эска Экстра» (а) и волокон на основе дейтерированного ПММА (б): измерительная техника (1), автоматизация исследований (2), автоматизация управления авто- воздушным и морским транспортом (3), медицина (4), автоматизация атомных реакторов (5), обработка больших массивов данных (6), компьютеризация (7), новые системы связи (8) тяжелая индустрия (9), автоматизация процессов в системах связи (10), космос (11).

На вопрос как наиболее экономично увеличить пропускную способность локальных оптических сетей и сетей доступа – ищут ответ поставщики услуг связи во всем мире [38]. Все аналитики согласны с тем, что наиболее перспективной архитектурой, способной удовлетворить все возрастающие потребности заказчиков, является архитектура «волокно в дом», сокращенно обозначаемая аббревиатурой FTTH (fiber to the home). Сегодняшняя концепция FTTH предусматривает прокладку оптических кабелей (ОК) на основе одномодового волокна, обладающего очень высокой пропускной способностью. Сети на основе одномодового волокна способны обеспечить заказчика всеми мыслимыми сегодня и будущими услугами связи. Единственный недостаток оптических сетей на основе одномодового волокна высокая стоимость инсталляции и обслуживания, а также необходимость привлечения высококвалифицированных кадров для проведения работ по прокладке сети и ее переконфигурированию. Решения на основе многомодового волокна, и особенно на основе полимерного оптического, являются экономичной альтернативой сетям на основе одномодового волокна.

Внедрение сетей FTTH («волокно к дому») в Европе запаздывает относительно Японии и других стран. По словам президента Европейского совета по FTTH (FTTH Council Europe) Гартвига Таубера (Hartwig Tauber), только 8% оптических сетей доступа были созданы традиционными операторами связи, в то время как большую их часть построили муниципалитеты, энергетические компании и альтернативные операторы. Около 61% высокоскоростных соединений эксплуатируют асимметричную цифровую абонентскую линию (ADSL), ее «медную» технологию, еще 32% соединений, по большей части в северных районах, используют для подключения к сети кабельные модемы. Технология ADSL заняла лидирующее положение благодаря пассивной стратегии традиционных операторов, в соответствии с которой они намеревались выжать как можно больше денег из существующих медных инфраструктур. Крупные операторы не желают инвестировать огромные деньги в оптику до тех пор, пока у них не остается иного выбора. В то же время «интернет-серферы» с каждым днем все интенсивнее скачивают музыку и фильмы. В частности, использование одноранговых (P2P, peer-to-peer – от конечного пользователя к конечному пользователю) услуг очень быстро создает

в сети так называемые «бутылочные горлышки», или «пробки»: 60% всего интернет-трафика в конце 2004 года было основано на P2P-соединениях, а симметричная природа этих услуг приводит к тому, что 80% полосы в восходящем (от абонента) потоке ежедневно расходуется на P2P.

Телекоммуникационные операторы не в состоянии справиться с растущим трафиком без экономичной и перспективной технологии, способной стать соединительным звеном между их городскими сетями и конечными потребителями. Полосу пропускания необходимо распределить между отдельными домами или апартаментами, которые обычно отстоят от ближайшего сетевого узла (располагающегося, например, на краю тротуара или в подвале многоквартирного здания) на расстоянии не больше 300 м. И именно этой части сети, требующей наибольших капитальных затрат, операторы «боятся» больше всего. В начале 2006 года девять европейских компаний и исследовательских институтов приступили к созданию технологии, способной заменить кварцевые волокна при строительстве FTTH-сети, существенно снизив ее стоимость. Этот проект, который получил название ПОВ-ALL (Paving the Optical Future with Affordable, Lightning-fast Links – «Прокладываемая дорога в оптическое будущее с помощью доступных, быстрых как молния линий») и на который Европейский союз выделил грант в размере 1,6 млн. евро [39]. ПОВ выходят на первый план в локальных сетях связи со сравнительно небольшим радиусом передачи сигналов (до 1 км). Растущей областью применения ПОВ являются сети для подключения индивидуальных домов и офисов к Интернету.



Кабельные телевизионные сети успешно заменяются на светопроводящие сети из ПОВ, поскольку при этом расширяется полоса пропускания при меньшем количестве кабелей.

Лидером в этом отношении является Япония, где в более чем 10 млн. домов используются ПОВ для подключения к Интернету и ожидается, что использование ПОВ для этих целей станет повсеместным. Важным достоинством такой телекоммуникационной технологии является то, что по одному оптическому световоду могут одновременно передаваться сигналы связи с Интернетом, телефонные и телевизионные сигналы. По этому же пути идет и Корея, где около 10 млн. подключений к сети Интернета осуществлено с помощью ПОВ. Использование ПОВ для замены кварцевых волокон в сетях

«волокно к дому» предусмотрено в ЕС в рамках проекта POV-ALL – «Прокладываемая дорога в оптическое будущее с помощью доступных, быстрых, как молния, линий» [40].

ПОВ также применяются:

- в автомобилях в качестве линий для информационной связи различных электронных устройств с центральным блоком управления или компьютером;

- в осветительных системах (системы освещения на дорогах и в аэропортах, световая реклама, декоративные светильники в помещениях и др.), которые состоят из проектора, оптоволоконного жгута и оптических насадок;

- в датчиках для измерения широкой гаммы физических и химических параметров различных сред – температуры, влажности, давления, уровня радиации, показателя преломления и др. (работа большинства датчиков с ПОВ основана на эффекте модуляции интенсивности света);

- в качестве компонентов детекторов и счетчиков частиц в физике высоких энергий (специальные сцинтилляционные ПОВ, сердечник которых изготовлен из ПС, оболочка – из ПММА);

- в гибких эндоскопах медицинского или технического назначения (транспортирование оптического изображения объекта контроля).

Одно из преимуществ ПОВ заключается в том, что в системах связи на их основе используется видимый свет вместо инфракрасного. Это сводит к нулю риск ожогов сетчатки и слепоты, который вовсе не исключен при работе с кварцевым волокном (подробнее см. [41]). В незащищенной среде (апартаментах) вообще нельзя иметь дело со стекловолокном, ведь дети могут причинить себе вред, просто посмотрев на трансивер. В использовании видимого света заключается еще одно преимущество – возможность визуального тестирования, другими словами, если конец волокна светится, можно быть уверенным, что сигнал поступает и система работает. Это просто подарок для службы поддержки абонентов при отладке сети и возможность сэкономить операторам несколько млн. евро. В POV-ALL-проекте использовались 2 длины волны: 520 нм для передачи данных на 300 м со скоростью 100 Мбит/с и 650 нм для 1 Гбит/с передачи на 100 м. Ослабление в ПОВ для этих длин волн составляет порядка 140 дБ/км на 650 нм и 80 дБ/км на 520 нм (см. гл. 3). Вне зависимости от ширины частотного диапазона

минимальная теоретическая мощность равна 14 дБ для 1 Гбит/с передачи на 650 нм и 24 дБ для 100 Мбит/с передачи на 520 нм. К сожалению, полоса пропускания для стандартного ПОВ со ступенчатым профилем показателя преломления обычно ограничена 30 МГц на 100 м. Это означает, что на скорости 100 Мбит/с понадобятся многоуровневые схемы кодирования для достижения нужного сочетания дальности и скорости. При передаче со скоростью 1 Гбит/с необходимо использование ПОВ с градиентным профилем показателя преломления, хотя ведется поиск альтернативных решений. Для сравнения, сегодняшние самые современные медиаконверторы Ethernet-over-ПОВ работают со скоростью 10 Мбит/с на расстоянии до 200 м или 100 Мбит/с до 100 м при использовании ступенчатого полимерного волокна [42].

Хорошо известно, что скорость передачи информации по многоходовому волокну ограничена межмодовой дисперсией. Межмодовая дисперсия – явление расширения оптических импульсов в многоходовом волокне, обусловленное различием времени прохождения через волокно разных мод распространения. Известно, что увеличить пропускную способность многомодового волокна можно, используя возбуждение ограниченного числа мод, распространяющихся с приблизительно одинаковыми скоростями [43]. Недавно ученые из технического университета Эйнховена (Eindhoven University of Technology, the Netherlands) продемонстрировали возможность одновременно передавать по многоходовому волокну несколько независимых потоков информации, используя для каждого потока разные группы мод многомодового волокна (рис. 1.3.) [44].

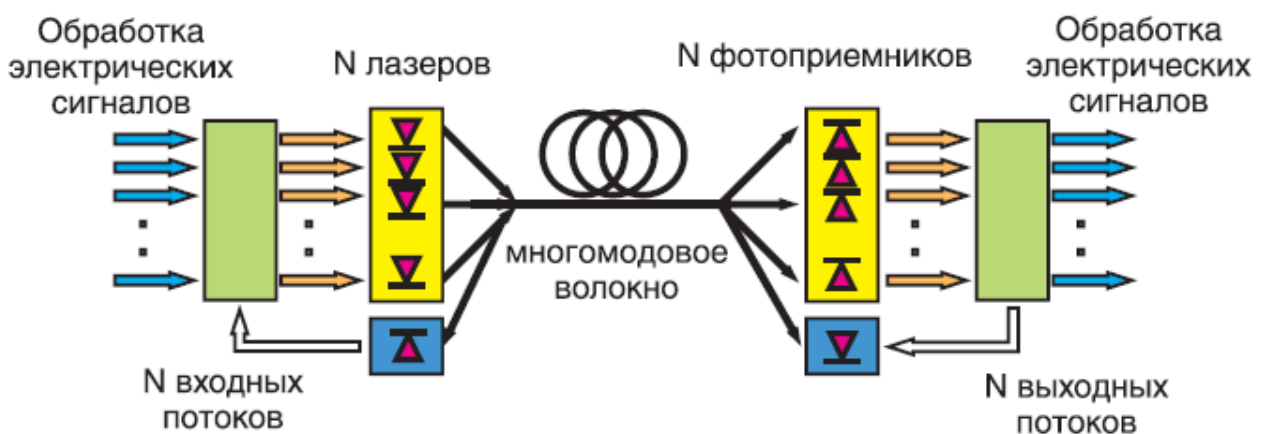


Рис 1.3. Оптическая схема пространственного мультиплексирования сигналов

Разные группы поперечных мод характеризуются различным пространственным распределением в поперечном сечении. Для примера на рис. 1.4 показано распределение интенсивности излучения в ближнем поле на выходе из участка градиентного многомодового ПОВ длиной 100 м при различных условиях возбуждения.

Из приведенных фотографий видно, что структуры распределения выходного излучения при возбуждении мод малого порядка и при возбуждении мод высокого порядка существенно различаются и, следовательно, информационные потоки, передаваемые с использованием этих двух групп мод, могут быть разделены приемной аппаратурой. В сумме эти два распределения интенсивности хорошо совпадают с распределением, соответствующим полному заполнению апертуры волокна излучением передатчика (рис. 1.4. а).

Идея передачи в многомодовом волокне одновременно многих потоков информации, используя для разных потоков разные моды распространения, довольно очевидна, но возможность этого была, как казалось до настоящего времени, опровергнута существованием сильного межмодового взаимодействия. Кунен и др. [45] практически продемонстрировали возможность передачи по полимерному многомодовому волокну одновременно по крайней мере двух независимых информационных потоков.

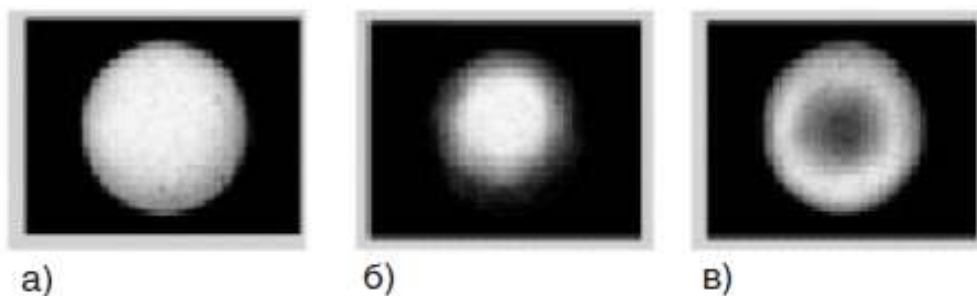


Рис.1.4. Распределение поля в ближней зоне на выходе POF
а) при возбуждении всех типов поперечных мод;
б) при возбуждении мод низкого порядка;
в) при возбуждении мод высокого порядка

Появление новых информационных сервисов и модернизация традиционных оказывают мощное стимулирующее воздействие на рост объемов передачи информации. Это заставляет искать и

внедрять в широкую повседневную практику новые технические средства для более эффективного построения сетей и распределения информационных потоков. Одно из таких средств – системы передачи информационных сигналов, линейный тракт которых построен на основе полимерных световодов [46].

Компьютеры и сети связи: внутриблочные и межблочные соединения, мультимедиа, интернет, видеоконференции, линии и сети связи внутри зданий.



Рис.1.5. Безопасное освещение во взрывоопасных зонах

Аэрокосмическая и военная техника: сети управления летательными аппаратами, сети обслуживания пассажиров, датчики уровня топлива, безопасности.

В автомобилях: навигационные системы, цифровое видео, аудио, датчики, освещение.

В офисах и на производстве: высокоскоростные сети и линии связи, не поддающиеся прослушиванию, не излучающие помехи, не чувствительные к внешним электромагнитным помехам, датчики безопасности, датчики качества продукции, безопасное освещение во взрывоопасных зонах (рис.1.5.), энергоэкономичное освещение многих точек.

В рекламе и торговле: рекламные динамические и статические вывески, указатели, панно, системы наблюдения и безопасности.

В домах: контроль всех коммуникационных услуг, кабельное телевидение, высокоскоростной доступ в интернет, системы безопасности жилья.

В медицине: датчики, лазерное облучение крови, эндоскопы, передача изображений от томографов.

Для декоративного оформления: светильники, подсветка в игрушках, различные декоративные эффекты (звездное небо (рис. 1.6), динамическое изображение, изменение цветовой гаммы и т.д.).



Рис.1.6. Существуют решения, в которых полимерные волокна, собраны в пучки и используются для передачи света от источника. Именно по такому принципу построено дизайнерское решение по оформлению помещений, получившее название «звездное небо».

Возникновение электрической дуги в комплектных распределительных устройствах представляет собой большую опасность как для обслуживающего персонала, так и для

дорогостоящего оборудования. Для предотвращения тяжёлых последствий, вызванных возникновением электрической дуги, необходимо отсеки комплектных распределительных устройств оборудовать системами дуговой защиты.

Существует несколько различных способов регистрации электрической дуги, а именно:

- по изменению параметров электрической сети (напряжение, сопротивление, ток);
- по повышению температуры, повышению давления внутри отсека комплектного распределительного устройства;
- по сопровождающему электрическую дугу световому излучению.

Наиболее простым и перспективным способом определения возникновения электрической дуги внутри отсеков комплектных распределительных устройств является регистрация сопровождающего дугу светового излучения. Существует два вида оптических датчиков, регистрирующих световое излучение дуги: полупроводниковые фотодатчики и волоконно-оптические датчики.



Рис. 1.7 Волоконно-оптические датчики дуговой защиты на основе полимерного кабеля

Устройства дуговой защиты с волоконно-оптическими датчиками (рис.1.7): одним из наиболее перспективных способов борьбы с возникновением электрической дуги короткого замыкания являются устройства дуговой защиты, использующие для регистрации дуги оптические датчики на основе полимерного волоконно-оптического кабеля, которые имеют целый ряд преимуществ перед остальными устройствами дуговой защиты, а именно: высокое быстродействие; нечувствительность к электромагнитным помехам; гибкость и лёгкость монтажа; волоконно-оптический датчик не требует питания; материал волоконно-оптического кабеля является диэлектриком; невысокая стоимость. Выпускаются волоконно-оптические датчики, регистрирующие возникновение электрической дуги как торцевой, так и боковой поверхностями, представляющие собой световоды с соединительными устройствами – один конец световода присоединяется к регистрирующему прибору, другой располагается в зоне возможного возникновения дуги. Излучение дуги воспринимается световодом и передаётся на вход регистрирующего прибора.

Полимерные оптические волокна применяются, в основном, в системах освещения и связи, в медицине, в аэрокосмической технике и автомобилестроении, при изготовлении различных датчиков, информационных панелей, бытовых электрических приборов и в некоторых других областях. Использование ПОВ оправдано в локальных системах связи (до 3 км) и для связи внутри объекта, поскольку стоимость линии, выполненной на основе ПОВ, будет до 70 % меньше, чем из традиционного оптоволоконного кабеля.

Волоконно-оптические датчики, в свою очередь, можно разделить на улавливающие излучение боковой поверхностью (распределенные датчики) или торцевой поверхностью. Применение распределенного оптического датчика, фиксирующего излучение боковой поверхностью, позволяет одним отрезком волоконно-оптического кабеля охватить одновременно несколько ячеек. Использование датчиков, улавливающих излучение торцевой поверхностью, позволяет добиться высокой селективности путём подведения оптического кабеля непосредственно к местам возможного возникновения дуги.

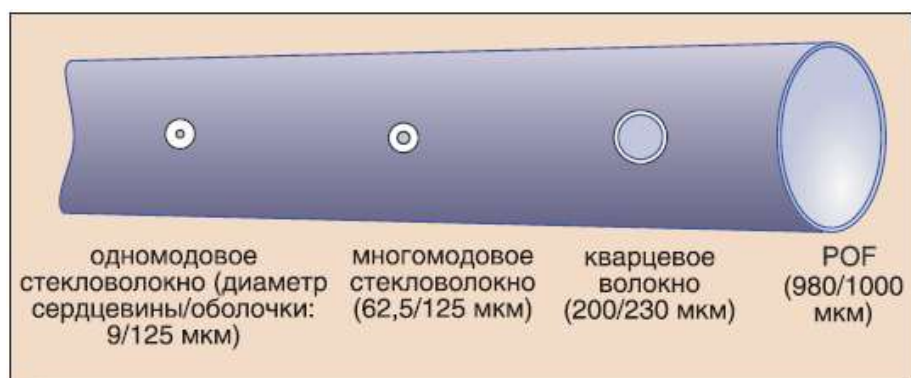


Рис. 1.8. POF обладает существенно большим диаметром, чем стеклянное волокно, что облегчает установку и дальнейшую работу с ним

Применение в датчиках достаточно толстого (рис.1.8) и гибкого полимерного оптического волокна, а так же двойной защитной оболочки делает датчики достаточно прочными и надёжными. Как показывает опыт, при использовании датчиков на основе полимерного оптического волокна нет необходимости в их постоянном тестировании.

Положительная сторона использования полимерных волокон явно видна при монтаже кабеля волоконных оптических линий связи, что объясняется его легкостью и низкой стоимостью за счет относительно малого веса. К тому же одним из главных преимуществ является уникальная защита от прослушивания передаваемой информации. Также пользователей волоконно-оптических линий связи радует значительно высокая пропускная способность.

Более эффективно волоконно-оптический кабель с полимерными волокнами работает за счет способности не воспринимать влияние электромагнитных сигналов и радиоволн. Это свойство дополняется диэлектрикой, то есть способностью такого вида оптического кабеля не излучать собственные электромагнитные волны.

Особый интерес в сфере ПОВ сейчас представляет его инновационное использование в автомобилестроении. В 2000 г. в Германии специалисты компании Deimler–Benz убедили шесть других европейских производителей включая BMW и Volkswagen объединиться для разработки стандарта, названного «Информационно ориентированные системы транспорта» (MOST, - Media Oriented Systems Transport)), и перейти на этот стандарт. Для координации усилий семь компаний сформировали организацию,

названную MOST Cooperation. Сегодня в MOST Cooperation входят уже 16 автопроизводителей включая General Motors и более 60 производителей ПОВ (Скорость передачи, требуемая для работы навигационных, телеметрических систем, видеоаппаратуры заднего сиденья и разнообразных медийных средств, сможет обеспечить лишь совершенно новая шинная архитектура, ориентированная на обслуживание мультимедийных систем (Media Oriented Systems Transport – MOST). Интерес к этой архитектуре на основе волоконно-оптической шины со скоростью передачи до 25 Мбит/с проявили фирмы BMW, Becker Automotive Systems, DaimlerChrysler, Oasis Silicon Systems, образовавшие консорциумом MOST. Audi, BMW и DaimlerChrysler уже начали использовать MOST-технологии в новых запущенных в производство моделях машин высшего класса. С другой стороны, значительную поддержку получает стандарт IEEE 1394, или Firewire. Недавно была разработана его версия IDB 1394, учитывающая жесткие требования, предъявляемые к уровню электромагнитных помех и рабочей температуре автомобильных систем. Сильный аргумент в пользу стандарта IEEE 1394 – поддержка им широкой полосы передач, а также тот факт, что этот стандарт используется во многих бытовых изделиях: от портативных видеокамер, ПК, принтеров и сканеров до видеоигр и ЗУ большой емкости. Но существует и мнение, что лучшее решение для автомобильной сетевой системы – полное отсутствие проводов. Поэтому в автомобильных развлекательно-информационных системах растет конкуренция со стороны беспроводных устройств передачи данных. Все большее внимание производителей привлекают системы стандартов Bluetooth и Wi-Fi, или 802.11, обеспечивающие высокую скорость обмена данными без шин и соединителей. На выставке бытовой электроники 2003 года фирма Delphi Delco Electronics демонстрировала систему передачи данных стандарта Bluetooth, установленную в Saab модели 9-3 2003 года. В одной из моделей BMW использована система MACH Voice Link фирмы Visteon на базе стандарта Bluetooth, распознающая более 100 базовых голосовых команд).

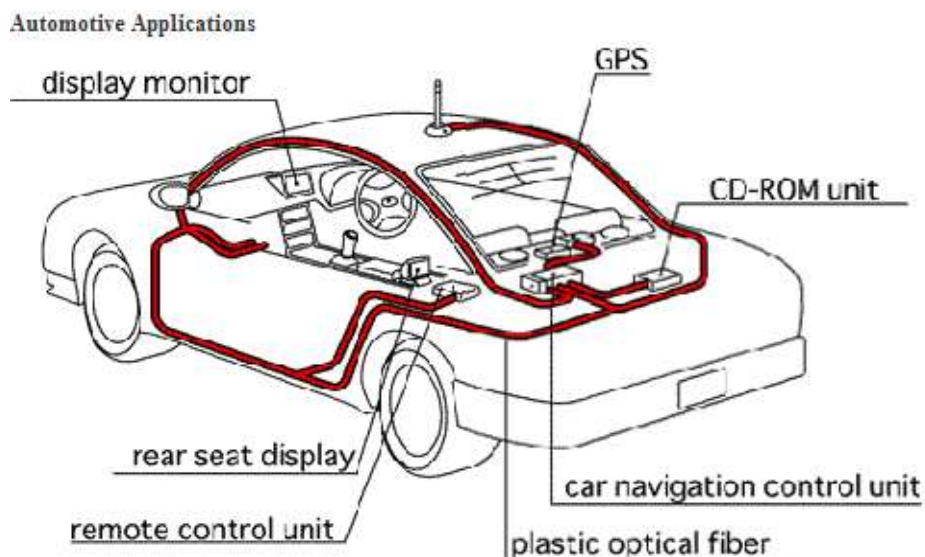


Рис. 1.9. Сеть в автомобиле на основе ПОВ
(каталог фирмы *Toray Industries*)

В конце 2003 г., спустя всего два года после выпуска первых автомобилей с сетью на основе ПОВ, 19 европейских моделей были оснащены шинами обмена данными на основе ПОВ (рис.1.9.). Количество проданных автомобильных терминалов, или узлов, достигло 9,5 миллионов, и с 2005 г. ожидается установка до 15 миллионов узлов в год.

К концу 2005 г. 40 марок европейских автомобилей (от дешевых до дорогих) были оборудованы ПОВ-шинами обмена данными, на что потребовалось 25 миллионов оптических узлов. Сочетание приемлемого стандарта и согласие группы автопроизводителей перейти к нему привело к экономии за счет масштабов производства. Сейчас передатчик для системы MOST, работающий на скорости 25 Мбит/с, обходится компаниям в 4, 5 доллара, и ожидается, что к 2008 г. цена упадет до трех долларов, а скорость вырастет до 150 Мбит/с. Изначально система MOST была рассчитана на полосу пропускания 25 Мбит/с, но к 2008 г. планируется увеличить скорость до 150 Мбит/с. Поскольку стандарт MOST был разработан не для критически важных систем в автомобилях, BMW разработал также ПОВ-сеть на 10 Мбит/с типа «звезда», под названием ByteFlight для управления такими важными элементами, как, например, подушка безопасности. BMW уже установила 7 миллионов передатчиков ByteFlight в своих автомобилях. Сейчас конструируется третья автомобильная сеть на основе ПОВ – Flexray. В США и Японии

автопроизводители планируют ввести более мощные системы, работающие на скорости 400 Мбит/с, и принять стандарт IBD-1394. Ожидается, что эта система будет совместима со стандартом MOST. Еще одна область применения ПОВ – локальные и домашние сети (рис.1.10).

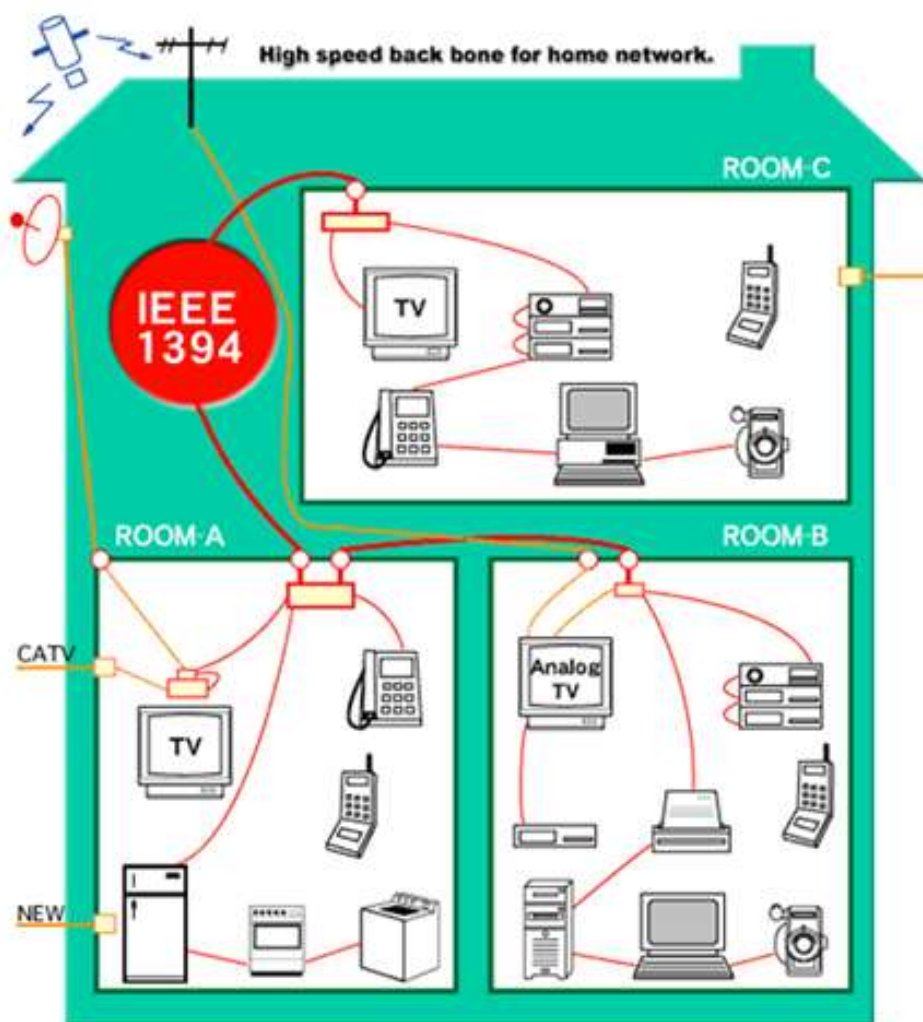


Рис. 1.10. Область применения ПОВ – локальные и домашние сети (каталог фирмы Toray Industries)

Локальные сети распространяются уже повсеместно. Они есть у мелких и средних предпринимателей, в отделениях крупных компаний, а также в жилых домах. Для мелкого бизнеса и домашних сетей скорости 10–100 Мбит/с – обычное дело, и вскоре ожидаются 1 Гбит/с. Несколько компаний, занимающихся источниками излучения для ПОВ, недавно представили передатчики на 10-100 Мбит/с для приложений на основе технологии

автомобильного стандарта MOST. Названа цена этих передатчиков – 12 долларов за пару.

Технология ПОВ получила известность вследствие широкого распространения в автомобильных информационных сетях, основанных на стандартах MOST и ByteFlight. На сегодняшний день более 25 млн. MOST- трансиверов было установлено в 40 различных моделях машин таких производителей, как BMW, Daimler-Chrysler, Porsche, Audi и Saab. Успех, которого добились производители ПОВ-систем в этой области благодаря высокой надежности, способствовал снижению цены соответствующих трансиверов до 2-4 евро. Самая низкая пропускная способность модема на основе ПОВ, 100 Мбит/с, в 20-100 раз превышает скорость DSL-соединений. Такой полосы достаточно для загрузки фильма DVD-качества менее чем за 3 мин, а также для получения услуги VoD («видео по требованию») и удаленного видеонаблюдения в реальном времени. Более того, ПОВ в отличие от асимметричной DSL может поддерживать одинаковые скорости в восходящем и нисходящем потоках, что делает возможными видеоконференции и P2P- передачу любительских фильмов.

Максимальная дальность 100-300 м совпадает с типичными требованиями «краевых» сетей FTTH в европейских городских районах – это расстояние между оптическим волокном, проложенным до фундамента многоквартирного дома, и цифровым выводом в отдельных квартирах. 85% «краевых» сетей в Италии основаны на стандарте FastWeb и имеют длину не более 300 м; подобная ситуация наблюдается в большинстве европейских стран.

Технологию, разработанную ПОВ-ALL, можно будет использовать для строительства широкополосной домашней сети, сохранив все достоинства гораздо более дорогих и сложных оптических соединений на базе кварцевого волокна. На самом деле, основное достоинство ПОВ заключается в том, что любой человек может установить его менее чем за 30 мин, если все необходимые инструменты окажутся под рукой. В отличие от стекловолоконных соединений, требующих утомительного склеивания и просушки, ПОВ можно отрезать ножницами, оболочку удалять с помощью зачищающих инструментов, а муфту металлического соединителя надевать на оболочку с помощью обжимного инструмента. Кроме того, ПОВ-коннекторы допускают присутствие остаточной пыли на торцах, а она является одной из основных проблем стекловолоконных

соединителей (требующих тщательной очистки и полировки). Некоторые устройства могут работать вообще без коннектора: кабель можно просто отрезать лезвием и вставлять в нужное место, что гораздо дешевле установки стекловолокна. Впервые стало возможным в одиночку проложить кабельную сеть в собственном здании, что в свою очередь избавляет традиционных операторов от проблем, связанных с инсталляцией. ПОВ-кабели обладают высокой прочностью и способны выдерживать ударные воздействия, но при этом остаются достаточно гибкими для прокладки в электрических кабельных каналах вдоль стен. Примеры конструкций адаптеров и разъемов с использованием ПОВ приведены на (рис.1.11).



Рис. 1.11. Полимерные оптоволоконные адаптеры и различные виды разъемов

Полимерные оптические волокна, «степ-волокна» со ступенчатым профилем изменения показателя преломления n в поперечном сечении сердника и градиентные ПОВ с плавным близким к параболе профилем n , имеют по сравнению с кварцевыми меньшую стоимость, высокую гибкость, меньшую массу, а при диаметре около 1 мм упрощаются операции по подготовке волокон к соединению с другими элементами оптоволоконного тракта (окольцовывание), а сами коннекторы изготавливаются из полимеров. ПОВ используется в сетях в связи с небольшим до 1 км радиусом передачи сигналов (рис.1.12).

Использование полимерных волокон наделяет кабель хорошей гибкостью, что очень удобно при сварке оптоволокна в линиях связи.

Также упрощается процесс состыковки комплектующих благодаря производству продукта точных форм. К тому же сварка оптического кабеля облегчается благодаря механической прочности и высокому проценту деформации.

К сожалению, говорить о полимерных оптических волокнах, как о лучшей передающей среде не приходится, поскольку они имеют существенные недостатки. Так, ПОВ склонны к быстрому старению, обладают низким коэффициентом широкополосности и невысокой абразивной прочностью. Кроме того, им свойственны высокие оптические потери. Несовершенство данного вида оптического волокна существенно снижает возможности его применения. Исследования по созданию новых материалов для ПОВ не прекращаются. Появляются новые типы полимерных оптических волокон (к примеру, многослойные с широкой полосой пропускания, ступенчатые, полые волокна). В связи с этим можно предположить, что со временем эффективность ПОВ повысится, а список тех областей, где станет возможным применение полимеров, существенно расширится.

Микроструктурированные ПОВ (МПОВ) со сплошным сердечником и с полым сердечником, заполненным воздухом отличаются процессами прохождения по ним света. В первом случае значительно увеличивается световой поток, проходящий по волокну, во втором – реализуются нелинейные эффекты, практически нулевая дисперсия оптического сигнала, а оптические характеристики не зависят от свойств полимера (99% светового потока распространяется по воздушному сердечнику).

По мнению большинства экспертов, основными областями применения ПОВ и в дальнейшем будут оставаться сети связи (локальные сети, сети типа «от дома – к дому», «быстрый» Интернет и т.п.), системы связи в автомобилях, различные сенсоры, хотя не во всех нишах рынка ПОВ будут чувствовать себя «спокойно». Основная задача при использовании ПОВ в автомобилях – повышение теплостойкости ПОВ (выше 125⁰С), поскольку условия эксплуатации оптоволокон в автомобилях часто сопряжены с повышенными температурами, в частности, в подкапотном пространстве. Здесь им могут составить сильную конкуренцию волокна с кварцевым сердечником (диаметр 200 мкм) и полимерной оболочкой, имеющие более высокую теплостойкость и механическую прочность, меньшее значение минимального радиуса изгиба и более

низкий уровень оптических потерь при изгибе волокна. Также важным фактором является уменьшение минимально возможного радиуса изгиба ПОВ (до 20 мм).

Возможности увеличения полосы пропускания и расстояния, на которое может быть передан по ПОВ оптический сигнал, связаны, в частности, с появлением градиентных ПОВ на основе ПММА (фирма Optimedia, Корея) и ПОВ с несколькими сердечниками (Asahi Chemical, Япония), позволяющими осуществлять на длине 100 м скорость передачи сигнала до 1 Гбит/с.

В Казахстане и Украине ПОВ не получили широкого признания, в отличие, например, от Японии, где в разработку и реализацию проектов по внедрению ПОВ вкладываются большие средства. Причин здесь несколько, включая и экономические, но не последней из них является слабая информированность потенциальных потребителей о возможностях и достоинствах ПОВ.

Несмотря на свою перспективность, в Украине технология ROF пока распространена относительно мало. Если говорить более детально, то свое применение ROF находит:

- для декоративного, архитектурного и ландшафтного освещения;

- для подсветки бассейнов;

- для подсветки в автомобилях и электронных приборах;

- для безопасного освещения взрывоопасных помещений;

для изготовления датчиков, систем визуальной индикации, информационных панелей, бытовой, промышленной и медицинской электроники;

- для передачи данных и организации локальных вычислительных сетей;

- для передачи без потери качества видеосигналов от видеокамер, оптических датчиков, телевизоров и DVD плееров.

Диаметр центральной светопроводящего волокна у ROF больше, чем у кварцевого волокна, поэтому коннекторы для ROF не требуют точной центровки (допуск составляет около 100 микрон) и соединяются буквально одним движением руки – ярким примером данного решения может служить адаптер OptoLock, предназначенный для соединения полимерных оптических волокон, разработанный компанией «ОРТОКОН a.s.». И это является, пожалуй, самым большим преимуществом этих волокон – простая и легкая установка [47].

Если за рубежом ПОВ уже завоевали «место под солнцем» в автомобилях и системах бортовой связи и все более широко внедряются в различных локальных сетях связи, то в Казахстане и Украине основными секторами потребления ПОВ являются медицина, приборостроение, рекламная индустрия.

В настоящее время ПОВ в основном применяется в управлении производственными процессами и в автомобилестроении.

В области управления производственными процессами спрос на ПОВ диктуется в основном потребностью в каналах передачи данных, не подверженных радиопомехам, от устройств, находящихся под высоким напряжением, – таких как электросварочные аппараты, рентгеновские установки и оборудование для ионного легирования.

Можно ожидать, что при новых возможностях полимерного оптического волокна, при наличии компактных коннекторов и недорогих передатчиков компании, которые занимаются проектированием сетей и прокладкой кабеля, скоро перейдут на использование ПОВ.

В связи с малыми размерами, весом, устойчивостью к ударам и вибрации, высокой скоростью передачи данных на малые расстояния всерьез рассматривается вопрос об использовании ПОВ в самолетах, танках, кораблях, вертолетах, ракетах и космических кораблях.

В середине 1990-х гг. Агентство по передовым оборонным исследовательским проектам (DARPA) вложило крупные средства в разработку ПОВ и высокоскоростных соединений на его основе для военных нужд. К сожалению, технология в то время не была доведена до коммерческого использования. В эту программу были вовлечены такие крупные компании, как Honeywell, Delphi Electronics, Boeing и Lucent Technologies. Сегодня технология продвинулись вперед и готова к использованию в военной промышленности и самолетостроении. Так, компания Boeing уже проектирует аудиовизуальные системы на основе ПОВ (в частности для снижения веса самолетов).

Индустрия ПОВ разрабатывает волокно, стойкое к высоким температурам (до 125С) и волокно со сниженной горючестью для других военных и аэрокосмических приложений. ПОВ перспективны для использования в крупных центрах обработки и передачи данных и для соединения групп серверов и суперкомпьютеров.

Преимущество ПОВ перед медными соединениями состоит в меньшем энергопотреблении – основной причины высокой стоимости

содержания суперкомпьютеров. И наконец, компания Intel и другие фирмы исследуют возможности использования оптической шины на основе ПОВ для обмена данными с материнской платой компьютера.

Серьезное преимущество данного подхода состоит в том, что оптическое соединение поддерживает гораздо более высокие скорости передачи информации, чем его электрический аналог.

Потенциально достижимы скорости в десятки или даже сотни Гбит/с, причем, соединение на основе ПОВ легко интегрируется в печатную плату и стыкуется с активной электроникой благодаря гибкости и большому диаметру сердцевины.

Поэтому конструкторы вычислительных систем и подсистем активно исследуют возможность применения оптических соединений в системных платах компьютеров, маршрутизаторов, переключателей, устройств памяти и в других типах электронных модулей, а также для соединения модулей, стоек и узлов в центрах обработки и передачи данных.

Проблема, с которой сталкиваются все производители ПОВ, заключается в высоком значении затухания. Первоначально затухание в ПОВ волокне было порядка сотен дБ/км, в последние годы оно значительно уменьшается. Как пример можно привести кабели ПОВ СК40 и SH4001, производства чешской компании «ОРТОКОН a.s.», у которых такой параметр как затухание составляет 200 дБ/км и 190 дБ/км, соответственно, на длине волны 650 нм. Для кварцевого же волокна максимальное затухание составляет 0,35 дБ/км. Такие параметры затухания существенно ограничивают дальность передачи сигналов и сферу применения полимерных волокон. Естественно, что производители полимерных волокон проводят массу исследований в этой области. Возможно, даже, значения затухания удастся снизить и свести до десятков дБ.

Такие параметры затухания в полимерных волокнах являются приемлемыми для использования или построения сетей типа «волокно в дом». Именно такое применения в телекоммуникациях в Европе и в США находит пластиковое волокно. В тоже время, ПОВ массово применяется в машиностроении и энергетике, аэрокосмических технологиях и военно-промышленном комплексе. Такое массовое применение ПОВ в этих областях объясняется тем, что был достигнут определенный успех в отношении повышения термического сопротивления оптических волокон ПОВ. Полимерное

(пластиковое) оптическое волокно ПОВ сегодня может выдерживать температуры от 200 до 300°С.

Пластиковые волокна уже давно широко используются для передачи информации при построении систем автоматизации технологических процессов. В производстве, где присутствуют установки, выделяющие электромагнитные помехи, передача информации по медному кабелю может быть нестабильной из-за большого электромагнитного фона. Электромагнитные помехи могут вызвать ошибки или даже полную потерю данных. Что в свою очередь приводит к сбоям в производственных процессах и, как следствие, возникающим из-за этого издержкам (как обычно – связь не замечают пока она есть). Также на основе ПОВ изготавливают гибкие изолирующие вставки, которые применяются на электрических подстанциях для обеспечения безопасности персонала, обслуживающего системы управления мощными выключателями. Есть и другие свойства, выгодно отличающие полимерные волокна от кварцевых.

Полимерные волокна упруги и способны выдерживать значительно большие деформации при растяжении, чем кварцевые волокна. Полимерные волокна обладают большей механической прочностью, что позволяет выдерживать им многократные изгибы. В отличие от кварцевого волокна, полимерная масса не тускнеет под воздействием гамма-излучения (именно это, а также масса других «выдающихся» свойств позволяют использовать ПОВ в атомной энергетике, горнодобывающей и химической промышленности, а также военно-промышленном комплексе). Если в передаче данных по кварцевым волокнам задействованы длины волн от 850 нм до 1625 нм (т.е. инфракрасный диапазон), то в полимерных волокнах передача ведется в видимом диапазоне – поскольку, как упоминалось выше, доступные окна прозрачности у полимеров приходятся именно на эту область. Кварцевые волокна давно и прочно захватили область передачи данных, причем как в структурированных кабельных сетях (СКС), так и в магистральных линиях связи. Однако полимерное волокно постепенно отвоевывает себе «место под солнцем». Полимерное оптическое волокно является очень перспективным материалом для построения волоконно-оптических домашних сетей. В первую очередь, это достигается благодаря низкой стоимости самого ПОВ-кабеля, активных компонентов и незначительным

затратам на установку. Конечно же, если сравнивать с кварцевым волокном.

Как пример можно привести использование ПОВ на производстве в компании «Картол» (г. Донецк). ПОВ на данном предприятии используется в системе управления оборудованием при производстве картонных упаковок. Территориально распределенные блоки конвейерной линии соединены между собой и с управляющим компьютером с помощью оптического полимерного кабеля. Сеть, в которую увязаны все блоки производственной линии, построена по принципу однонаправленного плоского кольца. Общая протяженность ПОВ, соединяющего оборудование по производству картонной тары составляет порядка 500 м, а длина каждого сегмента, соединенного кабелем ПОВ составляет около 100 м. Сигналы, передающиеся по ПОВ-кабелю, позволяют контролировать и регулировать скорости работы транспортеров, положение укладчика, положение стола при наполнении и многие другие параметры.

Оптическое волокно, в данном случае ПОВ, является нечувствительным к электромагнитным помехам и, в свою очередь не создает их. Именно это послужило одной из причин использования ПОВ в оборудовании Simatic-7 вместо коаксиального кабеля. (**Simatic Step 7** – программное обеспечение фирмы Siemens AG для разработки систем автоматизации на основе программируемых логических контроллеров Simatic S7).

Революция в оптических технологиях и средствах связи позволила использовать оптическое волокно для передачи большого объема информации и, благодаря этому, побудила многих ученых изучить возможности оптического волокна для передачи данных, датчиков и других приложений [48]. Поскольку оптоволокно имеет множество применений, азиатский рынок доминирует в мировых продажах оптоволокна для различных применений, что составляет более половины мирового рынка с долей 59%. Далее следуют европейский рынок и рынок Соединенных Штатов Америки (США) с долей 32% и 9% соответственно [49]. Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее часто используемых полимеров для материала сердцевины полимерного оптического волокна (ПОВ) [50, 51, 52].

Примеры построения локальных сетей на базе полимерного волокна.

Для организации связи между рабочими станциями рекомендуется использовать многопортовый сетевой коммутатор с абонентскими портами под полимерное пластиковое волокно и аплинком под установку сменного оптического модуля SFP. Сетевой коммутатор оборудован разъемами OptoLock, что позволяет использовать оптический кабель без предварительного оконечивания его специальными оптическими коннекторами. Это существенно влияет на скорость развертывания сети. В данном случае нет необходимости хранения складских запасов заранее подготовленных оптических патчкордов разной длины, что также существенно снижает начальные инвестиции в материалы.

Для подключения абонентского рабочего места используются оптические медиаконвертеры с внешним блоком питания или сетевые платы для установки непосредственно в персональный компьютер. Для подключения мобильного рабочего места может использоваться медиаконвертер, подключаемый к USB порту. Примеры оборудования приведены на рис.1.12. в конце книги.

Для работы с оптическим кабелем рекомендуется использовать специальный нож – скалыватель для полимерного (пластикового) волокна, который позволяет сделать ровный скол, что минимизирует потери оптического сигнала в местах соединения оптического волокна. Каждая оптическая линия после выполнения монтажа должна быть протестирована на соответствие техническим требованиям и нормам. Для этого используются специализированные оптические тестеры для измерений параметров линии из полимерного волокна.

Для соединения нескольких сетевых коммутаторов между собой, увеличения емкости корпоративной сети, подключения сетевого коммутатора к вышестоящей сети используются традиционные методы подключения на базе кварцевого оптического волокна. Абонентские сетевые коммутаторы оборудованы слотами для установки сменного оптического модуля SFP, что позволяет подключить данное устройство к любому другому оборудованию с помощью оптического патч-корда. В то же время есть сферы, где полимерные волокна востребованы и широко применяются уже долгие годы. На данный момент их используют в системах освещения, в рекламных инсталляциях, информационных табло и экранах, в авиационной и автомобильной промышленности, в станкостроении, в тестирующем и измерительном оборудовании, и

даже в производстве бытовой техники (например, в различных типах датчиков или для выведения световых сигналов на приборные панели). Полимерные волокна доказали свою полезность в медицине—огромное количество медицинской диагностической аппаратуры использует именно их. Как пример можно привести использование полимерных оптических волокон в различных зондах, используемых гастроэнтерологами, проктологами и пр. В последнее время широкое применение ПОВ волокна нашли у ландшафтных архитекторов, дизайнеров и декораторов (рис.1.13).



Рис. 1.13. Использование ПОВ в декоративных целях, подсветка шкатулки

Давно и широко военные многих стран используют ПОВ для своих нужд. Это обусловлено рядом факторов. Примером использования ПОВ могут служить системы оперативного отслеживания боевой обстановки, наблюдения за состоянием и действиями военнослужащих, оценки ситуаций и т.д. Системы на основе ПОВ интегрированы в униформу, экипировку или другое снаряжение солдат. Ярким примером этого может служить комплект IST- RTG-095 (Рис.1.14).

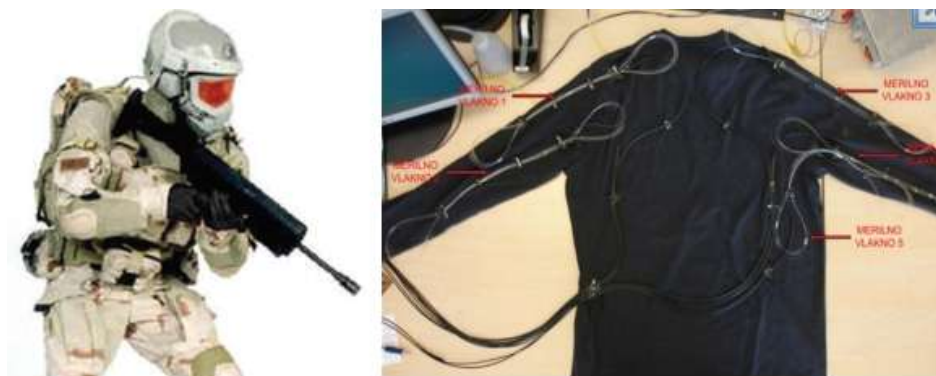


Рис. 1.14. Комплект IST- RTG-095 (вид снаружи и изнутри)

Полимерные оптические кабели широко используются для обеспечения связи в полевых условиях (рис.1.15.). Диаметр центрального светопроводящего волокна у ПОВ больше, чем у кварцевого волокна, поэтому коннекторы для ПОВ не требуют точной центровки (допуск составляет около 100 микрон) и соединяются очень просто. И это является, пожалуй, самым большим преимуществом этих волокон – простая и легкая установка.

Несмотря на свою перспективность, в Украине технология ПОВ пока распространена относительно мало. Применение ПОВ находит:

- для декоративного, архитектурного и ландшафтного освещения;
- для подсветки бассейнов;
- для подсветки в автомобилях и электронных приборах,
- для безопасного освещения взрывоопасных помещений;
- для изготовления датчиков, систем визуальной индикации, информационных панелей, бытовой, промышленной и медицинской электроники;
- для передачи данных и организации локальных вычислительных сетей;
- для передачи без потери качества видеосигналов от видеокамер, оптических датчиков, телевизоров и DVD плееров.

Учитывая такие преимущества ПОВ как:

- отсутствие влияния электромагнитных полей;
- легкость выполнения работ по прокладке и сращиванию ПОВ;
- отсутствие перекрестных и взаимных помех, что повышает качество передачи данных;
- небольшие размеры и минимальный вес (до 2,2 мм – наружный диаметр и вес 4 г/м для симплексного полимерного оптического волокна);
- достаточно большой срок службы;
- низкие цены.

В настоящее время производятся ПОВ волокна диаметром 50, 62,5, 120 и 980 мкм и оболочкой диаметром 490 и 1000 мкм. С помощью полимерного (пластикового) оптического волокна можно передать Ethernet 10/100 Base-T на расстоянии около 100 м, на длинах волн 650, 850 и 1300 нм. Однако основное применение ПОВ находит на длинах волн в 650 нм. ПОВ-кабели 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 значительно снижается. Оптические потери ПОВ состоят из собственного поглощения, которое зависит от структуры и качества материала и целого ряда дополнительных факторов, вызванных различными оптическими примесями, присутствующими в материале, используемом для изготовления полимерного волокна. Кроме того, несобственные потери вызывают неровности в месте соприкосновения сердцевины и оболочки, а также двойное лучепреломление материала [53].

1.4. Микроструктурированные полимерные оптические волокна

Микроструктурированные оптические волокна – новый тип оптических волноводов, чьи уникальные свойства представляют особенный интерес в контексте возможности решения насущных проблем современной оптики, лазерной физики, фотоники, оптической физики, биомедицины, фотохимии и телекоммуникаций. Волокна этого типа приводят к революционным изменениям в области оптической метрологии, нелинейной оптики, лазерной физики и оптики сверхкоротких импульсов.

Пионерами в разработке микроструктурированных ПОВ (МПОВ), выступили ученые Сиднейского университета из Австралии и Кореи, которые впервые представили новый класс оптических волокон – микроструктурированные полимерные оптические волокна имеющие ряд уникальных свойств и очень непохожи на обычные ПОВ.

Для передачи излучения в микроструктурированных волокнах служит сплошная или полая сердцевина, окруженная микроструктурированной оболочкой, содержащей систему ориентированных вдоль оси волокна цилиндрических воздушных каналов. Эти волокна обычно изготавливаются из стекла, кварца или прозрачной пластмассы путем перетяжки из преформы, образованной из плотно упакованных трубок и стержней, собранной в соответствии с поперечным сечением волокна.

В зависимости от структуры поперечного сечения эти волокна имеют различные свойства, такие как одномодовый режим распространения в широком спектральном диапазоне, большая/малая

площадь модового поля для увеличения/уменьшения нелинейных эффектов, низкие или высокие потери на изгибах, высокая нелинейность для генерации гармоник и суперконтинуума, точно управляемые поляризация, дисперсия групповой скорости, спектр пропускания и двулучепреломление.

Эти волокна уже производятся и используются на практике в ряде приложений. Перспективы использования в лазерной технике, нелинейной оптике, импульсной спектроскопии, оптической томографии вызывают потребность в контроле конструктивно геометрических параметров микроструктурированных волокон.

Волноводные моды электромагнитного излучения в микроструктурированных волокнах формируются в результате интерференции волн, возникающих при отражении и рассеянии на микронеоднородностях показателя преломления.

Внушительный прогресс, достигнутый на основе использования новых оптических волокон в этих и других направлениях научных исследований, выдвигает микроструктурированные волокна в ряд наиболее значительных достижений оптических технологий за последнее десятилетие.

Данные волокна способны поддерживать одномодовый режим в очень широком диапазоне длин волн, заданную дисперсию, высокую или низкую нелинейность (в зависимости от конструкции дырок).

Подобная конструкция волокон позволяет создавать одномодовые волокна с большой сердцевиной. В общем виде принцип действия микроструктурированных волокон иллюстрирует рис. 1.16

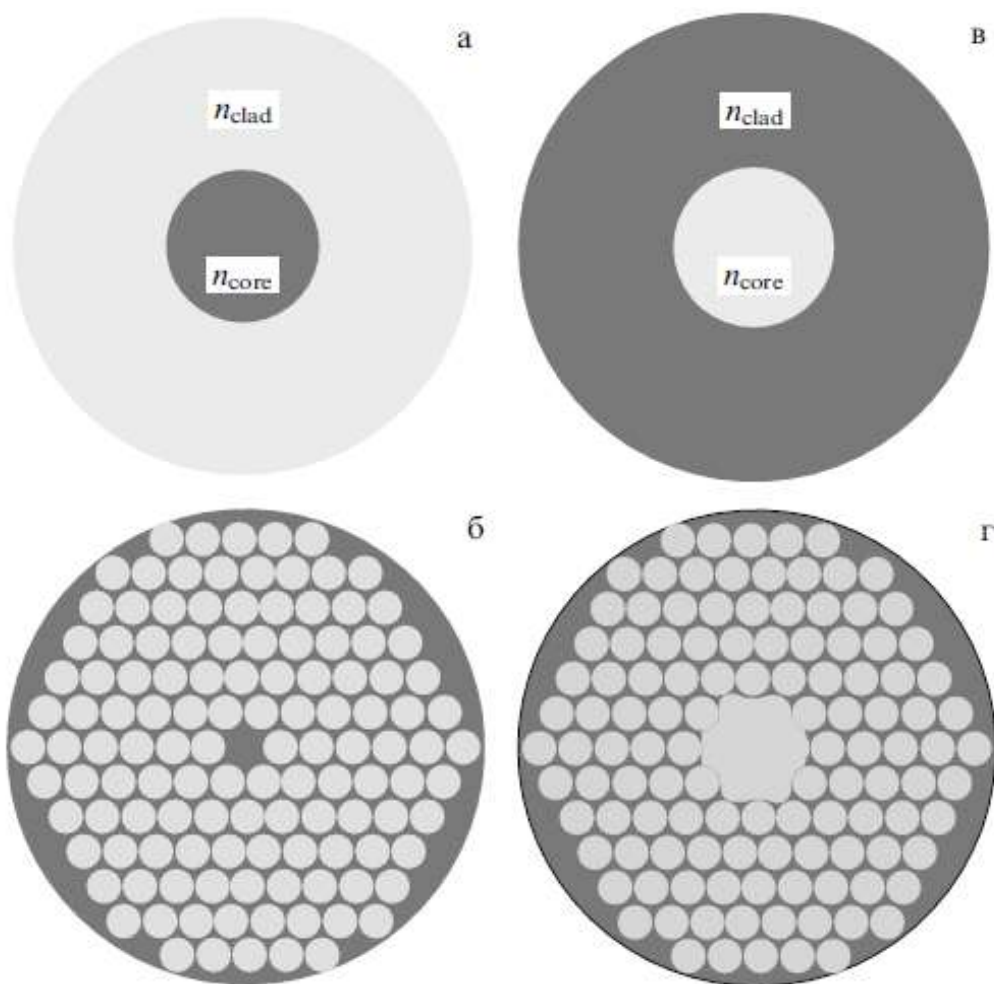


Рис. 1.16. Схемы различных видов оптических волокон

В отличие от обычных оптических волокон (рис. 1.16 а), состоящих [54] из сердцевины с показателем преломления n_{core} и оболочки с показателем преломления n_{clad} , микроструктурированные волокна представляют собой кварцевую или стеклянную основу с периодически либо аperiodически расположенными воздушными отверстиями (рис.1.16 б).

Подобная микроструктура обычно изготавливается путем вытяжки при высокой температуре из преформы, набранной из полых волокон.

Дефект микроструктуры, соответствующий отсутствию одного или нескольких воздушных отверстий (в центре структуры на рис. 1.16 б), может выполнять функцию, аналогичную функции сердцевины стандартного волокна, и обеспечивать волноводный режим распространения электромагнитного излучения. В стандартных волокнах полное внутреннее отражение обеспечивается при выполнении условия по показателю преломления $n_{\text{clad}} < n_{\text{core}}$

Волноводные моды в микроструктурированных волокнах формируются в результате интерференции отраженных и рассеянных волн.

Наряду с обычными волноводными режимами, обеспечиваемыми явлением полного внутреннего отражения, микроструктурированные волокна при определенных условиях обеспечивают формирование волноводных мод электромагнитного излучения за счет высокой отражательной способности оболочки волокна в области фотонных запрещенных зон. Подобные режимы волноводного распространения реализуются в волокнах с оболочкой в виде двумерно-периодической микроструктуры (двумерного фотонного кристалла) и полый сердцевинной (рис. 16 г).

В течение последних лет при решении проблемы увеличения пропускной способности волоконно-оптических линий связи повышенный интерес разработчиков также вызывают именно микроструктурированные полимерные оптические волокна.

Как отмечалось выше, особенностью функционирования МПОВ является передача оптического сигнала по сплошной или полый сердцевине волокна, окруженной системой расположенных вдоль оси волокна воздушных каналов [55]. Изменение структуры поперечного сечения волокна оказывает влияние на свойства МПОВ, что, в свою очередь, позволяет решать широкий круг задач нелинейной оптики, сенсорики и высокоскоростной передачи информации [56].

Изобретение фотонно-кристаллических волокон (PCF) на основе кварцевого стекла с периодически расположенными полыми трубками микронного размера дало в руки ученых и инженеров исключительно гибкую и удобную технологию управления свойствами волокна. Единственный недостаток кварцевых PCF – высокая температура плавления кварца (около 2000 °С), затрудняющая создание сложных структур и введение некоторых примесей. И тогда взгляды исследователей обратились к полимерным микроструктурированным волокнам. Управлять структурой полимеров значительно проще благодаря относительно низкой температуре плавления (175°С). Это позволило создавать не только двумерные периодические структуры, подобные структурам в кварцевых PCF, но также непериодические структуры, в частности, системы расположенных на концентрических окружностях отверстий программируемого переменного диаметра.

Именно по такой технологии создано полимерное волокно с градиентным профилем эффективного показателя преломления.

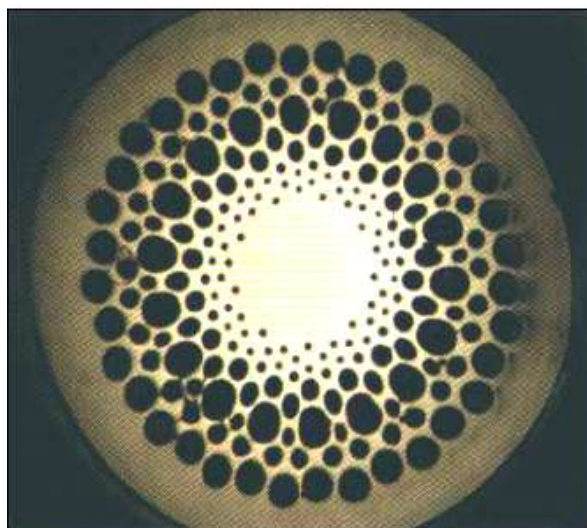


Рис. 1.17. Фотография поперечного сечения градиентного полимерного микроструктурированного волокна

Поперечное сечение волокна показано на рис.1.17 [57].

В разработке находятся и другие типы микроструктурированных волокон: волокна с двойной оболочкой; поддерживающие поляризацию волокна и управляемые волокна, чувствительные к внешнему электрическому полю.

В настоящее время интенсивные исследования уникальных свойств микроструктурированных волокон ведутся несколькими научными группами.

Реализуется новая архитектура оптического волокна, позволяющая варьировать в широком диапазоне дисперсионные свойства волноводных мод и степень локализации электромагнитного излучения в направляемых модах за счет управления геометрическими характеристиками волокна.

После первой демонстрации в 1996 микроструктурированных волокон из кремнезема [58], стало понятно, что широкого разнообразия оптических свойств можно достичь разнообразием микроструктур [59]. Использование воздушных дыр означало, что волокно может быть сделано из любого оптически прозрачного материала. Технология может быть перемещена из кремнезема к любому другому соответственно оптически прозрачному материалу, чтобы иметь более широкий ряд механических и оптических свойств.

Первым полимером из которого было сделано микроструктурированное полимерное волокно стал ПММА (мПОВ) [60] который широко использовался в производстве ПОВ [61].

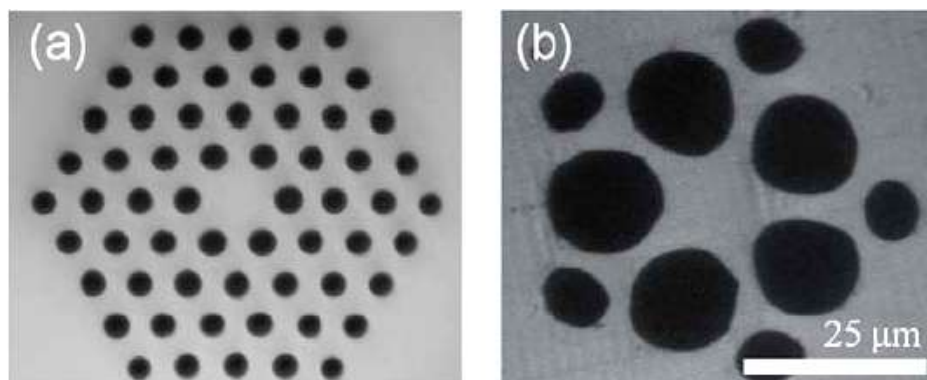


Рис.1.18. Разрез типичного одномодового волокна МПОВ (а) и возможные его разновидности (б)

В работах [62, 63, 64, 65, 66] был рассмотрен прогресс достигнутый в разработках мПОВ, описаны методы производства и применяемые материалы. Отмечено, что наиболее востребованным полимером является по прежнему ПММА, который имеет окно прозрачности в области до 850 нм, а минимальные оптические потери составляют 0.15 Дб/м при 650 нм.

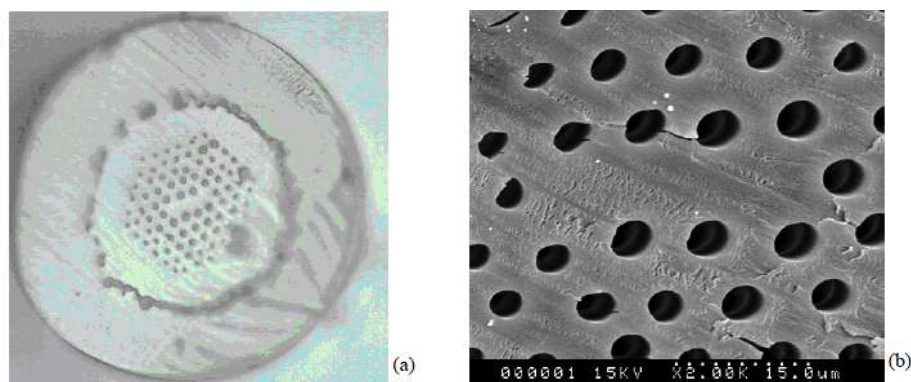


Рис.1.19. Микроскопическое изображение поперечного разреза (а) микроструктурированного полимерного волокна из ПММА и SEM изображение центрального участка (б), размер отверстия 3, 5 мкм, интервал между отверстиями 9, 1 мкм, диаметр волокна 150 мкм

На протяжении последнего десятилетия мПОФ успешно используются в качестве активных элементов датчиков, а также в

телекоммуникационных сетях. Нелинейные оптические эффекты, возникающие в волокне, позволяют минимизировать дисперсионные искажения сигналов, поэтому волокна указанного типа являются очень перспективными с точки зрения построения локальных вычислительных сетей большой емкости.

Применение микроструктурированных волокон накладывает определенные требования к точности формирования элементов структуры волокна в поперечном сечении, так как оптические свойства микроструктурированных волокон обусловлены периодической структурой оболочки и размером сердцевины. Управление дисперсией и профилем мод микроструктурированных волокон, как правило, осуществляется изменением формы сердцевины и структуры оболочки, а также варьированием геометрических параметров системы воздушных каналов в оболочке волокна (рис.1.18). Периодичность расположения воздушных отверстий в оболочке волокна является ключевым фактором для формирования волноводных мод в микроструктурированных волокнах с полый сердцевиной (рис.1.19). К геометрическим параметрам микроструктурированного оптического волокна можно отнести [67]:

- диаметр воздушных отверстий, d ;
- межцентровое расстояние между соседними отверстиями (шаг), Λ ;
- количество концентрических периодических слоев, N ;
- нормированный диаметр отверстия, d/Λ ;
- расположение отверстий.

Варьированием каждым из указанных геометрических параметров можно регулировать оптические свойства.

Так, при уменьшении диаметра воздушных отверстий увеличивается рассеивание модового поля, а следовательно, и увеличиваются потери передаваемой энергии.

Такое разнообразие технологий получения МПОВ – их важное преимущество по сравнению с кварцевыми МОВ, поскольку позволяет значительно увеличить количество видов протяженных микроструктур, отличающихся различными формой и площадью сечения полых каналов, расстоянием между ними, что в конечном счете, существенно расширяет потенциальные возможности использования МПОВ в различных нишах рынка. Пример МПОВ приведен на рис. 1.20 [68].

Кроме того, МПОВ более технологичны благодаря лучшему балансу между поверхностным натяжением и вязкостью расплава волокнообразующего ПМ, что делает процесс вытяжки МПОВ более устойчивым к возможному искажению структуры полых каналов. В различных оптических и электрооптических сенсорах длина оптоволоконного световода невелика, и здесь МПОВ уже начинают применяться.

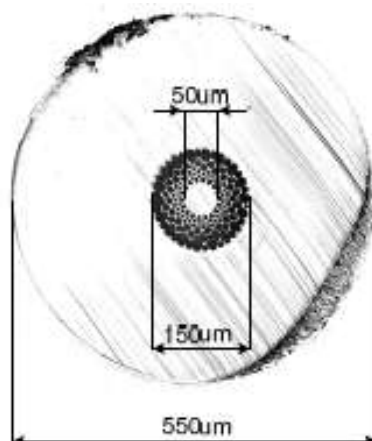


Рис. 1.20. Микрофотография мПОВ на основе ПММА

На рис. 1.20 представлена фотография поперечного среза микроструктурированного оптического волокна. Диаметр отверстий микроструктуры и их взаимное расположение выбраны таким образом, чтобы сформировать градиентный профиль показателя преломления [69]. В сетях связи ситуация сложнее – реального использования МПОВ можно ожидать тогда, когда будет разработана и освоена воспроизводимая и надежная технология производства МПОВ из дешевых преформ, которая позволит получать волокна длиной до километра (в настоящее время максимальная длина МПОВ составляет около 100 м).

Микроструктура волокна, основное отличие которой заключается в том, что оболочка не сплошная, а пронизана большим количеством полых сквозных каналов, заполненных воздухом и простирающихся по всей длине волокна, что как раз и определяет процесс прохождения света по волокну. По характеру распространения света различают два типа МПОВ – со сплошным сердечником (рис. 1.21, а) и с полым сердечником, заполненным воздухом (рис. 1.21 б). МПОВ второго типа называют также волокнами «со световой запрещенной зоной» (по аналогии с полупроводниками).

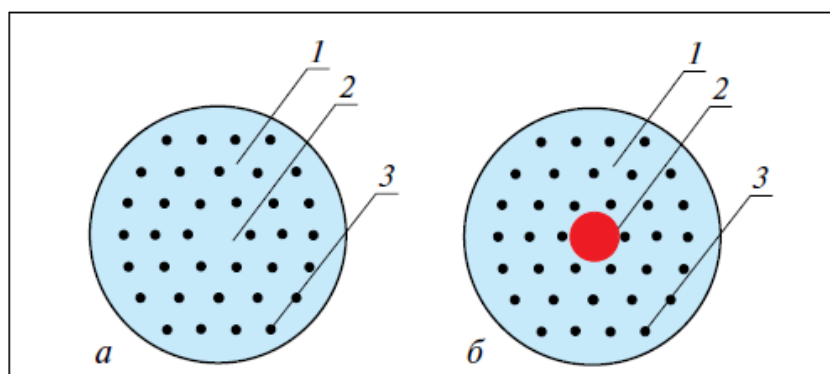


Рис.1.21. Поперечное сечение микроструктурированных ПОВ со сплошным (а) и воздушным (б) сердечниками:
 1 – оболочка; 2 – сердечник; 3 – воздушные каналы

Направленным выбором микроструктуры воздушных каналов можно получить волокно с любым профилем показателя преломления – ступенчатым, градиентным или другим, более сложным.

Изготовление МПОВ из одного полимерного материала решает проблемы, возникающие в обычных ПОВ и связанные с различными реологическими свойствами материалов сердечника и оболочки в процессе вытяжки волокна, а также с флуктуацией концентрации легирующих добавок (ввиду их отсутствия). Как следствие, МПОВ обладают существенно меньшими оптическими потерями.

Одним из главных достоинств МПОВ первого типа – со сплошным сердечником (см. рис. 1.21, а) – является возможность реализации одномодового режима распространения света при относительно большом диаметре сердечника, который сложно обеспечить в обычном ПОВ и добиться большей разницы Δ между показателями преломления сердечника и оболочки и, как следствие, значительного увеличения светового потока, проходящего по волокну.

В обычном ПОВ, изготовленном, например, из ПММА, значение Δ сравнительно невелико ($\Delta=1,492-1,412=0,08$). В МПОВ из того же ПММА значение n у сердечника остается равным 1,492, а у оболочки становится близким к значению n у воздуха ($n=1$) за счет большой доли сквозных воздушных каналов, и поэтому значение Δ существенно увеличивается. На распространение света не влияют условия его ввода в волокно, макро- и микро изгибы МПОВ. Это делает МПОВ перспективным для использования в сетях связи для

передачи оптического сигнала с минимальными потерями на большие расстояния.

В МПОВ второго типа – с воздушным сердечником (рис. 1.21, б) – свет преимущественно распространяется по полуму сердечнику за счет формирования в оболочке световых «запрещенных» зон. При определенном соотношении между длиной волны света и геометрическими параметрами периодической микроструктуры воздушных каналов, которые должны быть расположены очень близко друг к другу, каждый окружной слой воздушных каналов действует как зеркало, отражая свет с длиной волны, соответствующей «запрещенной» световой зоне. В результате свет с определенной длиной волны, окруженный «зеркалами», захватывается в воздушном сердечнике и транспортируется по нему от входа к выходу. Такой характер распространения света позволяет создавать волокна с резко выраженными нелинейными свойствами, в том числе с практически нулевой дисперсией оптического сигнала (и соответственно с минимальными оптическими потерями) в определенном диапазоне длин волн (что может найти применение в различных датчиках и приборах, использующих нелинейные эффекты); волокна, передающие свет в спектральных диапазонах, где потери кварцевых оптоволокон велики, а применение других оптоволокон экономически не оправдано.

Оптические характеристики такого оптоволокна практически не зависят от свойств полимера, из которого изготовлено волокно, поскольку более 99% светового потока распространяется по воздушному сердечнику. По полуму световоду можно передать значительно большую мощность, и световоды из МПОВ могут найти применение в системах лазерной резки и гравировки для транспортирования излучения в зону обработки материала.

Ассортимент полимеров, из которых может быть изготовлено такое оптоволокно, значительно расширяется.

В качестве материала МПОВ используют, например, полимер с высокой температурой стеклования, что способствует повышению теплостойкости ПОВ. Еще один интересный тип МПОВ – волокна с двумя сплошными сердечниками, которые могут найти применение в различных датчиках, использующих оптические принципы регистрации сигнала (например, в тензодатчиках).

МПОВ получают как по технологии, применяемой для производства кварцевых микроструктурированных волокон (МОВ),

так и другими способами. Стандартный подход заключается в следующем. Несколько сотен полимерных волокон с внешним диаметром около 1 мм собираются в жгут, удерживаются вместе, сплавляются и вытягиваются в одно волокно, имеющее воздушные межволоконные капилляры.

По другому способу (технология сверления) в преформе, полученной, например, из ПММА, с помощью специального сверла высверливаются сквозные отверстия диаметром 1-2 мм с минимальным расстоянием между отверстиями 0,1 мм (рис. 1.22).



Рис. 1.22. Литая преформа с 88-отверстиями из ПММА с диаметром отверстия 2 мм, длиной 40 см и диаметром 7 см

После этого осуществляются нагрев и вытягивание преформы в волокно, причем получение волокна может производиться или в одну стадию (преформа с отверстиями нагревается и вытягивается в волокно с требуемыми размерами), или в две стадии – с получением на первой стадии промежуточной преформы меньшего диаметра и ее последующей вытяжкой на второй стадии в волокно.



(a)



(b)

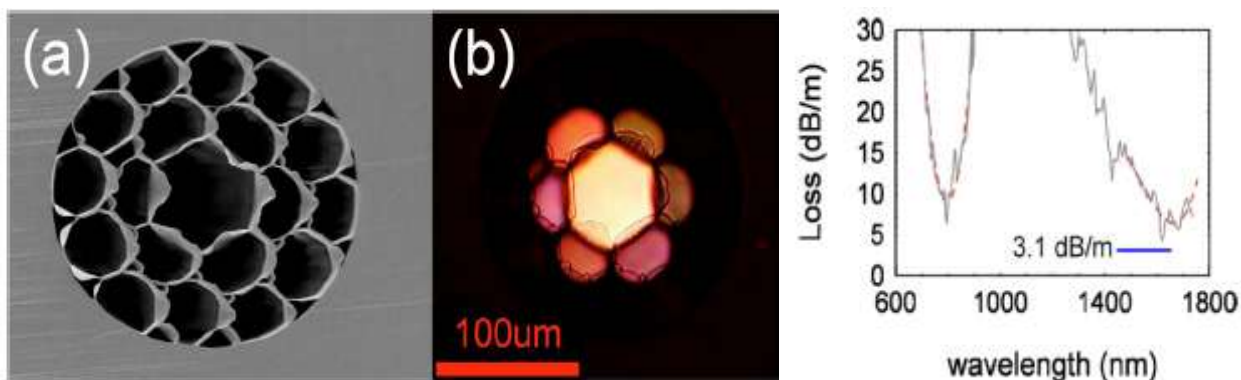
*Рис.1.23. Шаблоны, которые используются для преформ:
а) шаблон для ядра, б) ансамбль из двух шаблонов*

Второй вариант предпочтителен в том случае, когда диаметр воздушных каналов в МПОВ очень мал (около 1 мкм) [70].

Преформы для МПОВ могут быть получены также в форме, в которой имеются жестко зафиксированные металлические стержни, количество и диаметр которых равны соответственно числу и диаметру сквозных каналов в преформе. В форму заливается мономер, который при дальнейшем нагреве полимеризуется, после чего форму охлаждают и извлекают стержни (высота стержней 50 см) (рис.1.23). Затем полученную преформу вытягивают в волокно заданного диаметра. Данный способ позволяет получать МПОВ с произвольной формой сечения сквозных каналов и минимальной загрязненностью инородными включениями. На рис. 1.24 приведено изображение волокна из поликарбоната со сканирующего электронного микроскопа [71], поликарбонатное ПОВ с минимумом оптических потерь 9.0 дБ/м на 800 нм и 3.1 дБ/м при 1550 нм.

1.5. Флуоресцирующие волокна

В последние годы люминесцентные полимеры привлекают все большее внимание благодаря своим фотофизическим свойствам и широкому применению в различных сферах техники: органические светодиоды, материалы для преобразования солнечной энергии [72, 73, 74] и оптоэлектроники, химические сенсоры, способы визуализации биологических объектов и средства медицины [75] и т.д. Как правило, традиционные люминесцентные полимеры построены в виде длинных сопряженных цепей или содержат ароматические блоки, которые функционируют как излучательные единицы. Широко применяемые полимеры – полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон, при определенных условиях синтеза или эксплуатации также могут быть люминесцентными. Флуоресценция полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида в видимом диапазоне спектра может быть вызвана примесями. Обнаруженное узкополосное свечение полиэтилена и политетрафторэтилена обусловлено излучением, связанным с рекомбинацией радикалов, образующихся при разрыве связей С-С в полимерных цепях, в частности вследствие действия ионизирующего излучения на тефлон [76, 77, 78].



*Рис. 1.24. Изображение СЭМ волокна из поликарбоната.
Оптические потери в поликарбонатных волокнах*

Полимеры с нетрадиционной люминесценцией (кластеролюминесценцией) находят практическое применение в различных отраслях, в частности, как люминесцентные зонды и хемосенсоры, для визуализации биологических клеток и доставки лекарств, в оптоэлектронике, как средства для шифрования и защиты ценных бумаг, люминесцентные термометры и т.д. [79].

В последнее время новые приложения в нанотехнологиях и биологии предъявляют повышенные требования к компактным датчикам с меньшей занимаемой площадью, более высокой чувствительностью, более быстрым откликом, лучшим разрешением и меньшим энергопотреблением [80]. Для удовлетворения этих требований использовались датчики на основе оптических микроволокон. Оптическое микроволокно представляет собой быстро развивающийся миниатюрный волновод диаметром от десятков нанометров до нескольких микрометров. По сравнению со стандартным оптическим волокном оно обеспечивает более сильное удержание направленного света при сохранении низких вносимых потерь. Сильное оптическое ограничение и значительные затухающие поля в микроволокнах полезны для сверхчувствительной молекулярной флуоресцентной спектроскопии. По сравнению со спектроскопией поглощения, спектроскопия флуоресценции содержит два физических процесса: возбуждение и сбор флуоресценции. Оба процесса могут быть реализованы за счет мимолетной связи мод, управляемых микроволокнами. Гибридное микроволоконно-микрожидкостное устройство для измерения флуоресценции с пределом обнаружения всего 100 пМ и превосходной обратимостью в диапазоне концентраций от 0 нМ до 10

нМ. В дополнение к встраиванию микроволокон в микроканалы микрожидкостных чипов, микроволокно с полым сердечником использовалось для оптофлюидных манипуляций и обнаружения флуоресценции в гидротехнике с эффективным объемом обнаружения в масштабе фемтолитров. Растет интерес к взаимодействию атомов с оптическим микроволокном для управления и исследования атомной флуоресценции. Были исследованы скорости спонтанного излучения возбужденных атомов/молекул при расположении вокруг субволнового микроволокна, что открыло многообещающую область в квантовой электродинамике.

Кроме того, наконечники из микрофибры использовались в качестве флуоресцентных зондов для био/химического обнаружения. Наконечник наноразмерного волокна обычно изготавливается путем расщепления сужающегося волокна и функционализации с использованием металлического слоя, нанесенного на торец, или функциональных материалов (например, биорецепторов, красителей, полупроводниковых/легированных полимерных нанопроводов, и плазмонные структуры, прикрепленные к кончику. Датчики с микронаконечниками продемонстрировали отличные возможности для исследования химических реакций в биосистемах на уровне отдельных клеток. Более того, они предоставили минимально инвазивные инструменты для исследования субклеточных компартментов внутри отдельных живых клеток для изучения воздействия на здоровье и медицинских применений [81].

В работе [82] обсуждаются различные методы биосенсорного обнаружения антибиотиков. Работа направлена на освещение различных видов биосенсоров и механизмов их работы, а также предела обнаружения для обнаружения антибиотиков. Молочные продукты считаются широко потребляемым и важным источником питательных веществ. Однако широкое использование высоких доз антибиотиков при лечении животных создает потенциальную опасность для здоровья, например, резистентность к противомикробным препаратам; поэтому большое внимание уделяется высокочувствительному и точному мониторингу остаточных количеств этих антибиотиков в молочных продуктах на месте. Традиционные методы, которые обычно используются, специфичны для обнаружения, но они являются дорогостоящими,

трудоемкими и трудоемкими и для преодоления этих проблем был использован альтернативный метод: биосенсоры.



Рис.1.25. Образцы сцинтилляционных полимерных волокон фирмы Saint Gobain Crystals и схема прохождения света в волокне

Сцинтилляторы – вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т.д.). Органические сцинтилляторы обычно представляют собой двух-трёхкомпонентные смеси. Две активных компоненты в органических сцинтилляторах или растворяются в органической жидкости или смешиваются с органическим материалом так, чтобы образовать полимерную структуру. При такой технологии можно производить жидкий или пластиковый сцинтиллятор любой геометрической формы.

Стандартные сцинтилляционные волокна с одной оболочкой (Single-clad fibers) фирмы Saint Gobain Crystals состоит из сцинтиллирующего керна на основе полистирола с показателем

преломления 1.60, плотностью 1,05 и обернутого пленкой из полиметилметакрилата с меньшим показателем преломления равным 1.49, чтобы обеспечить лучшую отражающую поверхность и, значит, увеличить длину затухания.

Образцы сцинтилляционных волокон фирмы Saint Gobain Crystals приведены на рис.1.25. Схема передачи света по волокнам типа VCF-10, VCF-12, VCF-20 приведена на рис.1.26. Оптические характеристики волокон даны в табл. 1.2.

Features & Benefits		Properties				
Fiber	Emission Color	Emission Peak, nm	Decay Time, ns	1/e Length m*	# of Photons per MeV**	Characteristics/ Applications
BCF-10	blue	432	2.7	2.2	~8000	General purpose; optimized for diameters >250µm
BCF-12	blue	435	3.2	2.7	~8000	Improved transmission for use in long lengths
BCF-20	green	492	2.7	>3.5	~8000	Fast green scintillator
BCF-60	green	530	7	3.5	~7100	3HF formulation for radiation hardness
BCF-91A	green	494	12	>3.5	n/a	Shifts blue to green
BCF-92	green	492	2.7	>3.5	n/a	Fast blue to green shifter
BCF-98	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	Clear waveguide

* For 1 mm diameter fiber; measured with a bialkali cathode PMT
 ** For Minimum Ionizing Particle (MIP), corrected for PMT sensitivity

Также дополнительно может быть нанесено белое или черное покрытие на внешнюю поверхность оптоволокна для снижения оптических помех, возникающих в случае использования пучка связанных волокон. Внешнее покрытие снижает интенсивность сигнала полученного с волокна независимо от его длины.

Керн оптоволокна содержит в своем составе соединение из флуоресцирующих примесей подобранных таким образом, чтобы получить требуемые сцинтилляционные, оптические и радиационно-стойкие характеристики. Обычно сцинтилляционная эффективность волокна держится возле максимума и для оптоволокон типа VCF-10, VCF-12, VCF-20 составляет 2.4% (номинальное значение). Это означает, что волокна данных типов создают 8 000 фотонов/МэВ из минимальной ионизирующей частицы. Однако эффективность захвата позволяет собрать только менее 4% созданных фотонов для переноса через волокно.

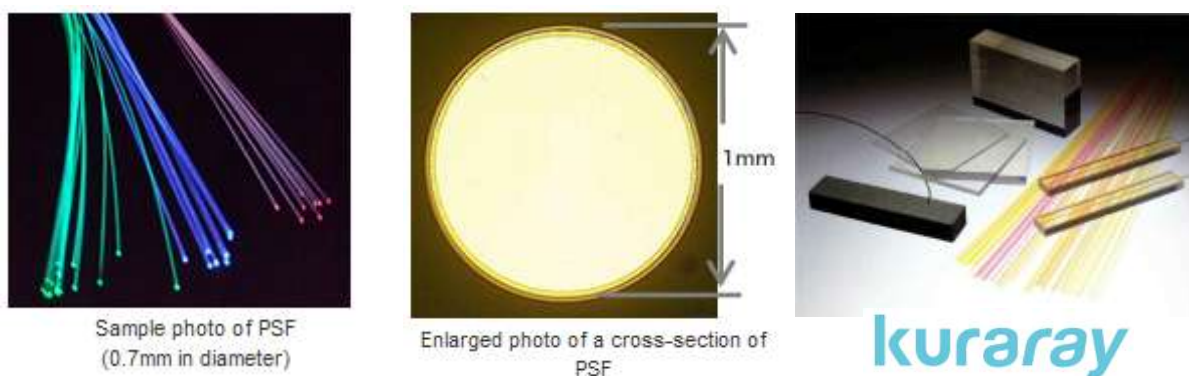


Рис. 1.26. Образцы сцинтилляционных полимерных волокон и пластмассовых сцинтилляторов фирмы KURARAY

Сцинтилляционные волокна с несколькими оболочками (Multi-clad fibers). Этот особый тип сцинтилляционных волокон имеет второй слой оболочки из фторированных акрилатов, обладающий меньшим показателем преломления – 1,42, что позволяет получить полное внутренне отражение от второй границы. Дополнительные фотоны создаваемые в волокнах с несколькими оболочками увеличивают выходной сигнал до 60% по сравнению со стандартными волокнами с одной оболочкой. Компания Saint Gobain Crystals предлагает стандартные размеры сцинтилляционного волокна от 0.25 мм до 5 мм в диаметре с поперечным сечением в виде круга или квадрата. Сцинтилляционное волокно может поставляться заказчикам в виде предварительно нарезанных кусков или катушек с намотанным волокном длиной до 500 метров [83].

Японская компания KURARAY изготавливает сцинтилляционное оптоволокно с 1992 года. Благодаря превосходной стабильности параметров сцинтилляционное оптоволокно фирмы KURARAY заслужило признание многих ученых и инженеров по всему миру. В 1993 году KURARAY впервые в мире разработала оптоволокно с несколькими оболочками, обладающее световыходом на 50% больше по сравнению со стандартными волокнами с одной оболочкой. Благодаря этому достижению удалось улучшить свойства оптоволоконных детекторов для изучения физики высоких энергий. Оптоволокно KURARAY играет активную роль не только в научных исследованиях, но и в изучении атомной энергии. Образцы продукции фирмы KURARAY приведены на рис.кр.

Компания KURARAY предлагает стандартные размеры сцинтилляционного волокна от 0.2 мм до 2 мм в диаметре с

поперечным сечением в виде круга или квадрата. Сцинтилляционное волокно может поставляться заказчиком в виде предварительно нарезанных кусков или катушек с намотанным волокном длиной до 500 метров [84].

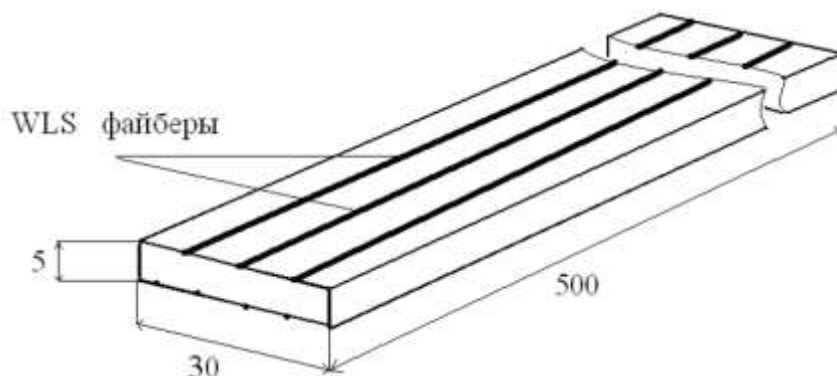


Рис. 1.27. Внешний вид сцинтилляционного стрипа

В последнее время широкое распространение получили сцинтилляционные детекторы со светосбором на основе спектросмещающих переизлучателей – шифтеров (WLS – wave length shifter) [85]. Сцинтилляционные фотоны, попадая внутрь шифтера, переизлучаются в зеленую часть спектра. Изготовленные из такого шифтера световоды – фибры используются для транспортировки переизлученных фотонов на фотоприемник. Длина затухания света в WLS-файберах достигает нескольких метров и поэтому фотоны в них могут проходить значительные расстояния. Применение технологии WLS для светосбора в сцинтилляционных детекторах позволяет использовать более дешевый сцинтиллятор, компактные ФЭУ, а также создавать малогабаритные, легкие и дешевые конструкции.

В работе [86] представлены результаты математического моделирования светособирания в системе «стрип – волокно» (рис. 1.27.). Показано, что объемная длина затухания (BAL) существенно влияет на световой выход при значениях 20...150 см. На основе анализа существующих способов получения сцинтилляционных стрипов предложена концепция бесшнековой экструзии из специально приготовленного сцинтилляционного полимера. Приведены технологическая схема и описание основных стадий процесса получения. Изготовлено и протестировано более 3000 сцинтилляторов длиной 7 м с соэкструзионным светоотражающим покрытием. Представлены результаты измерения

основных функциональных параметров пластмассовых сцинтилляторов. На лучших образцах стрипов достигнута высокая прозрачность ($BAL=150$ см) и отражающая способность покрытия ($R=95\dots96$ %). Световой выход сцинтилляционных стрипов достигает 9 фотоэлектронов, что на 40...50 % выше лучших мировых аналогов [87].

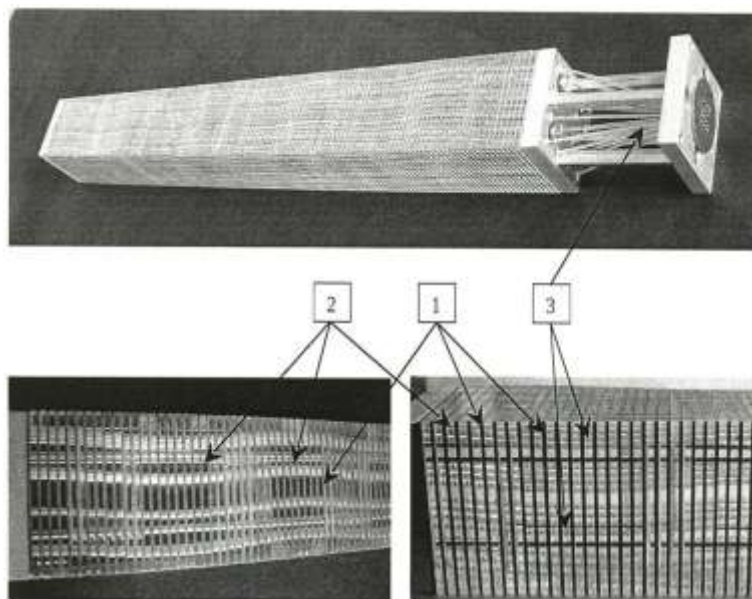


Рис. 1.28. Общий вид модуля калориметра

Для регистрации нейтральных и заряженных частиц в исследованиях по физике высоких энергий и ядерной физике используются модули калориметра, который состоит из чередующихся слоев поглотителя и сцинтиллятора, со сбором сцинтилляционного света с помощью спектросмещающих волокон, проходящих через отверстия в слоях поглотителя и сцинтиллятора, при этом отверстия в пластинах поглотителя и сцинтиллятора, через которые проходят переизлучающие волокна, располагаются по спирали. На рис. 1.28 показан общий вид модуля калориметра и вид сбоку и сверху его передней части. Модуль собран из пластин свинца 1, пластин сцинтиллятора 2 и спектросмещающих волокон 3. Модуль собран из 16 типов пластин свинца и сцинтиллятора, центры отверстий в которых для каждого типа сдвинуты по горизонтали и вертикали на несколько десятых долей миллиметра. Такое расположение отверстий обеспечивает спиральное расположение спектросмещающих волокон.

Для регистрации одиночного электрона ионизации применяется цилиндрический пропорциональный счетчик со спектросмещающими волокнами (рис.1.29).

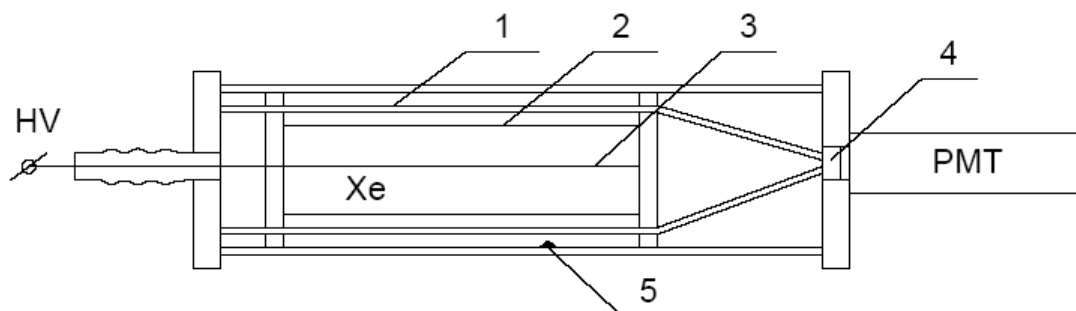


Рис. 1.29. Цилиндрический пропорциональный счетчик со спектросмещающими волокнами 1-спектросмещающие волокна, 2-проволочный катод, 3-анод, 4-окно, 5 - ^{241}Am

На основе волокнистых полимерных сцинтилляторов разработан принципиально новый фильтрующий материал, соединяющий в себе способность к фильтрации радиоактивных загрязнений жидкостей и газов с возможностью осуществлять непрерывный контроль за уровнем радиоактивного загрязнения [88]. Для его изготовления использовалась технология производства нетканых фильтрующих материалов методом электростатического прядения. Получены ультратонкие волокна на основе полистирола с различными люминесцирующими добавками. Полученные бифункциональные фильтрующие материалы испытаны в лабораторных условиях в режиме реального времени в составе детектора на основе ФЭУ-100. Измерены эксплуатационные параметры: чувствительности детектора по радону, линейности радиационного отклика и радиационной устойчивости. В полистирольных сцинтилляторах в качестве первичной люминесцентной добавки применяется пара-терфенил (pTP) или дифенилоксазол (PPO) в количестве нескольких массовых процентов. Для эффективности регистрации люминесценции аппаратурными методами обычно вводят сместитель спектра – вторичную добавку, например, дифенилоксазолилбензол (POPOP) [89, 90].

Для получения ультратонких волокон полимерного сцинтиллятора использовали процесс электропрядения в постоянном электрическом поле. Через тонкий капилляр – первый электрод – в область электрического поля подается жидкость. Между жидкостью в

капилляре и противоэлектродом создается разность потенциалов высоковольтным источником. Вследствие контакта с электродом жидкость заряжается, затем под действием электрического поля ускоряется, вытягиваясь в тонкую струйку. Если в качестве исследуемой жидкости используется полимерный раствор, то после испарения растворителя струйка фиксирует свою форму в виде тонкого волокна и оседает на противоэлектроде. Чем меньше расход подаваемой жидкости через капилляр и выше разность потенциалов, тем меньший диаметр имеет волокно. Волокно получали вытяжкой в постоянном электрическом поле напряженностью 30 кВ/м. Толщина изготовленных таким образом волокон находилась в интервале 1-5 мкм. Волокна укладывались в виде мата. В зависимости от диаметра волокон удельная плотность мата составляла 40-70 г/м².

Наряду с разработками полимерных волоконных сцинтилляторов разрабатываются и детекторы на неорганических материалах. Так, было показано [91], что использование в качестве чувствительных элементов радиационных детекторов волоконных и нанокристаллических сцинтилляторов вместо используемых обычно объемных монокристаллов способно существенно улучшить важнейшие детекторные параметры: чувствительность, пространственное, спектрометрическое и временное разрешения, радиационную прочность. Это обусловлено несколькими особенностями указанных новых форм сцинтилляторов: повышенной однородностью в распределении активаторов, увеличением доли мягких рентгеновских квантов во вторичном излучении за счет высокой частоты столкновений горячих электронов с поверхностью наночастиц, формированием оптических нанорезонаторов с высокой добротностью, ускоренной аннигиляцией радиационных дефектов при их быстром выходе на поверхность

На рис.1.30 приведен фотонный сендвичевый детектор, состоящий из сцинтиллятора BC404 и спектросмещающих полимерных волокон (WLS fibers-BCF 99-29AA) длиной 30-60 см [92].

В работе [93] приведены результаты исследования детекторов со светосбором на основе спектросмещающих волокон (файберов), вклеенных в регулярном порядке в сцинтилляционные пластины с одинаковой площадью (1x1м²) и разной толщиной сцинтиллятора: 1,3 и 5 см. Приводятся преимущества и недостатки таких счетчиков, с точки зрения их использования в ливневых установках ШАЛ.



Рис. 1.30. Фотонный сендвичевый детектор

В работе [94] представлены результаты исследований оптических и радиационных характеристик спектросмещающих волокон на кварц-полимерной основе, изготовленных путем нанесения пластмассовых покрытий с зеленой спектросмещающей добавкой К-27 на кварцевые керны волокон. Новые спектросмещающие волокна с покрытиями на основе фторированного ПММА показали уровень радиационной стойкости >90 кГр. Указаны возможные пути дальнейшего улучшения их оптических и радиационных характеристик. Одним из новых и перспективных направлений в солнечно-земной физике является мюонная диагностика активных процессов в атмосфере Земли и гелиосфере с целью их непрерывного мониторинга и раннего обнаружения [95]. Метод мюонной диагностики основан на регистрации и анализе в режиме реального времени пространственно-временных вариаций проникающей компоненты вторичных космических лучей – мюонов.

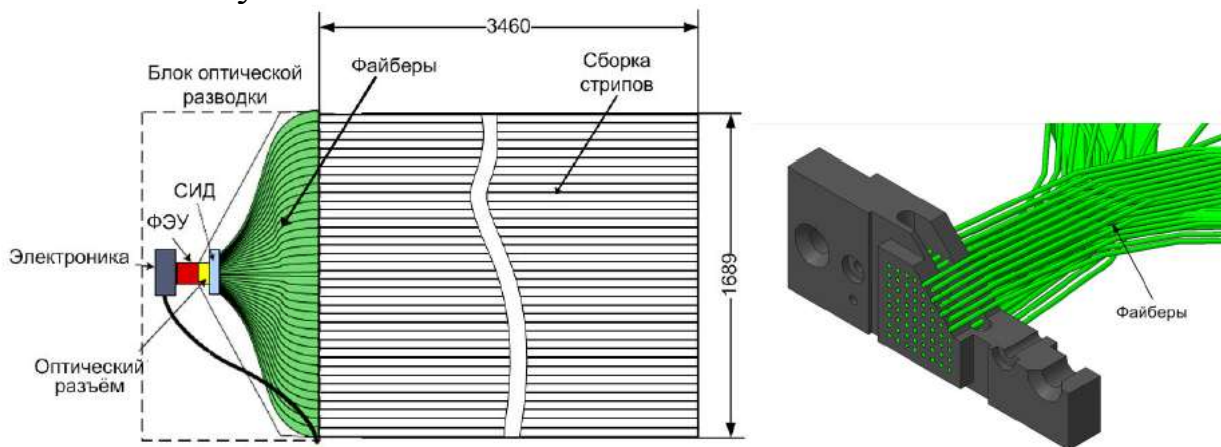


Рис. 1.31. Схема базового модуля сцинтилляционного мюонного годоскопа: слева – схема компоновки базового модуля; справа – оптический разъем

Основным подходом к решению задач мюонной диагностики является одновременная регистрация мюонов с различных направлений (годоскопический режим). Для его реализации необходимы широкоапертурные координатно-трековые детекторы большой площади – мюонные годоскопы, способные в режиме реального времени регистрировать и определять параметры трека каждого мюона, пересекающего установку. В качестве базовых элементов годоскопа используются длинные сцинтилляционные полоски стрипы (рис.1.31). В середине одной из больших граней каждого стрипа сделана канавка (глубиной 2 мм, шириной 1.6 мм) для вклейки оптическим клеем (BC-600, Saint-Gobain, США) спектросмещающего оптического волокна (файбер, Kuraray Y11-175 1 mm, Япония). Один конец оптоволокна каждого стрипа заведён на соответствующий пиксель 64-анодного ФЭУ H7546 (Hamamatsu, Япония). При прохождении заряженных релятивистских частиц через стрип образуется сцинтилляционная вспышка, фотоны которой частично попадают в спектросмещающее оптоволокно и, переизлучаясь в зеленую часть спектра, доходят до ФЭУ. Обладая большой длиной ослабления, файбер позволяет использовать относительно недорогой сцинтиллятор, что существенно снижает стоимость годоскопа. Для улучшения светосбора со стрипов производится полировка обоих концов каждого файбера. Торцы противоположенный ФЭУ и канавка заклеиваются посеребренным зеркальным скотчем на полиэфирной основе (ЗМ, марки 850, США). Это увеличивает световыход с дальнего от ФЭУ конца стрипа более чем в два раза. Незаклеенные концы оптоволокна от каждого стрипа, располагающиеся в блоке оптической разводки, сведены в оптический разъём, с помощью которого центры концов файберов позиционируются напротив центров соответствующих ячеек фотокатода ФЭУ (см. рис.1.31).

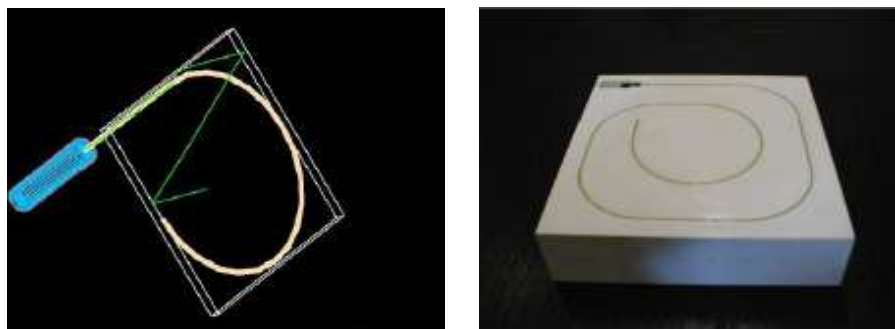


Рис. 1.32. Мультипиксельный модуль со спектросмещающим волокном

На рис. 1.32 приведен мультипиксельный модуль со спектросмещающим волокном, который применяется в сцинтилляционных датчиках, расположенных в центре Финляндии [96, 97]

Оптимальным для решения задач мюонной диагностики является мюонный годоскоп на сцинтилляционных стрипах с оптоволоконным светосбором. Для обеспечения работоспособности такого годоскопа в условиях большой загрузки была разработана иерархическая информационно-измерительная система. В качестве базового регистрирующего элемента используются сцинтилляторы со вклеенными спектросмещающими оптическими волокнами-файберами, концы которых сводятся на 64-анодный ФЭУ Н7546. 64 уложенные в едином светоизолированном прочном корпусе вместе с ФЭУ и блоком электроники, образуют базовый модуль детектирующей системы годоскопа (рис.1.33) [98].



Рис.1.33. Сцинтиллятор со спектросмещающими волокнами

Сцинтилляционные детекторы, установленные на сторонах мюонного детектора, представляют собой счетчики нового поколения со съемом света спектросмещающими волокнами (рис.1.34) изготовленные в Объединенном Институте ядерных исследований [99]. Конструкция счетчика модернизированного центрального мюонного сцинтилляционного детектора приведена на рис.1.34.

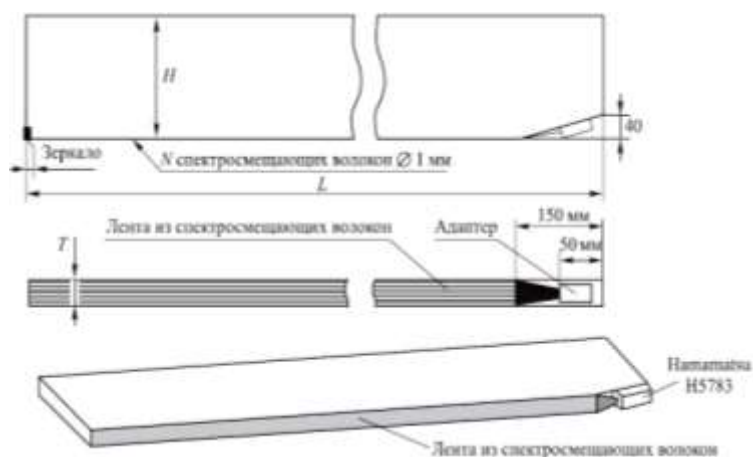


Рис. 1.34. Конструкция счетчика модернизированного центрального мюонного сцинтилляционного детектора

Срок службы полимерного материала является зачастую самым важным фактором лимитирующим их использование. Различные виды воздействия окружающей среды на полимерные материалы приводят к деструкции макромолекул. Большинство видов воздействия таких как, облучение (γ -, β -, α -, УФ- излучением, лазерным), механическое, в той или иной мере связаны с нагревом полимера. Основным механизмом разрушения аморфных полимеров ниже температуры стеклования, является термофлуктуационный. Разрушение полимеров при этом механизме происходит вследствие тепловых флуктуаций, приводящих к разрыву химических связей. Срок службы полимерного материала определяется периодом времени, в течение которого в условиях эксплуатации, происходит значительное изменение характеристик полимерных композиций, связанных в основном с изменением химической структуры полимера. Поэтому процессы термодеструкции полимеров являются предметом интенсивных исследований [100, 101, 102, 103].

В связи с проектированием в Европе новых установок, регистрирующих высокоэнергетические частицы, возрос интерес к флуоресцирующим оптически прозрачным полимерам, которые могут использоваться в качестве сцинтилляторов. Преимущества полимерных сцинтилляторов по сравнению с неорганическими очевидны – это хороший квантовый выход, сцинтилляционная эффективность, хорошо отработанные технологические режимы получения прозрачных полимеров. В связи с увеличением радиационных нагрузок в процессе эксплуатации сцинтилляторов в качестве радиационно-устойчивой матрицы используется полистирол.

Исследованию термодеструкции полистирола и его сополимеров посвящено значительное количество работ [104, 105, 106]. Изучение влияния различных факторов на эксплуатационные характеристики полистирольных композиций, применяемых в сцинтилляционной технике является актуальной задачей.

Важно выяснить взаимосвязь между основными параметрами, характеризующими основу сцинтилляционной композиции и эксплуатационными характеристиками сцинтилляторов, такими как предел прочности, световой выход, длина затухания светового сигнала.

При термостарении, также как и при других видах внешнего воздействия, происходит разрыв химических связей с образованием радикалов. Первоначальные частицы, обладающие высокой реакционной способностью (радикальные пары, захваченные электроны, ион-радикалы, алкильные радикалы) реагируют с кислородом воздуха с образованием менее реакционноспособных частиц – стабилизированных или вторичных радикалов. Под воздействием кислорода воздуха первичные радикалы могут окисляться с образованием пероксидов, которые и регистрируются методами ЭПР спектроскопии. Экспериментальные данные по скоростям деструкции образцов позволяет соотнести наибольшую термическую стабильность макромолекул с наиболее регулярной полимерной структурой. На прочность материала влияет только отщепление водорода и образование срединного радикала. Эти же процессы влияют и на величину световых выхода сцинтиллятора.

Уменьшение количества излучающих центров связано с образованием радикалов, что пропорционально количеству срединных радикалов, а также связано с возможными конформационными изменениями в молекуле пара-терфенила (увеличение концентрации неизлучающей модификации). К этим двум процессам, приводящим к уменьшению световых выхода, а следовательно и длины затухания сигнала, при измерении последней характеристики добавляется поглощение испущенного вторичным люминофором (РОРОР) излучения, образовавшимися пероксирадикалами и другими стационарными окрашенными частицами [107, 108, 109].

Зависимость прогнозируемого времени стабильности характеристик сцинтилляторов от метода получения полимера очевидно связана с тем, что первичное поглощение и распределение

энергии в полимерных материалах не избирательно, дальнейшее ее превращение и перераспределение обеспечивает локализацию химических и структурных изменений в определенных областях системы – областях структурной неоднородности. В связи с этим модификация таких параметров материала как ММР, концентрации добавок и НМО (надмолекулярной организации – методы получения) позволяет влиять на однородность (гомогенность) системы и изменять как функциональные так и эксплуатационные свойства материала.

Изменение предела прочности сцинтилляторов связано с деструкцией полистирольной матрицы как внутри образцов, так и на поверхности. Важным фактором при получении сцинтилляторов является состояние поверхности образца, шероховатости, трещины и т.п., что сказывается как на величине световыхода исходных образцов, так и на процессах старения. При нарушении технологических режимов получения, в процессе старения (недели, месяцы) происходит образование на поверхности мелких трещин подобных крейзам (серебрение), что является дефектом и приводит к браку сцинтилляторов. Особенно важно состояние поверхности для радиационностойких сцинтилляторов, которые изготавливаются со значительными добавками антирадов (до 20%), что понижает температуру стеклования и как известно, процессы крейзеобразования усиливаются вблизи точки температуры стеклования.

При нагревании первоначальное разрушение полимера возникает на различных примесях и неоднородностях. В сцинтилляторах такими примесями служат люминесцентные добавки, поэтому термическая стабильность сцинтилляционных композиций всегда ниже, чем чистой матрицы – полистирола. Нагревание материала стимулирует процессы термодеструкции полимерной матрицы в первую очередь вблизи неоднородностей, т.н. термохимическую неустойчивость.

На основе проведенных исследований было показано, что стабильность характеристик люминесцентных полистирольных композиций может целенаправленно изменяться оптимизацией НМО материала, или иными словами подбором температурных режимов их изготовления. Это будет обеспечивать необходимый уровень стабильности оптических свойств в жестких условиях эксплуатации [110, 111].

Раздел 2. Строение и способы получения полимерных оптических волокон

2.1. Строение полимерных оптических волокон

Полимерный световод (Plastic Optical Fiber, ПОВ) для оптического диапазона длин волн по своей структуре аналогичен кварцевому волокну и конструктивно представляет собой классический диэлектрический волновод с круглым поперечным сечением.

В настоящее время нормативные документы японского института по стандартизации JIS в целях унификации рекомендуют применение ступенчатых полимерных световодов со следующими номинальными значениями диаметров сердцевины и оболочки: 980/1000, 735/750 и 485/500. Аналогичная классификация принята на международном уровне и используется МЭК. Согласно стандарту IEC 60793-2, эти световоды носят наименование волокон классов A4a-A4c, соответственно [112]. Кроме указанных на практике встречаются волокна и других типоразмеров, однако наибольшее распространение получили световоды 980/1000.

Из полимера могут быть изготовлены как многомодовые, так и одномодовые световоды. Исторически одномодовые волокна появились раньше, однако для широкой инженерной практики они уже не представляют интереса, поскольку заметно уступают своим кварцевым аналогам по критически важному параметру – величине вносимых потерь. Кроме того, в случае перехода на одномодовую технику теряются основные достоинства полимерных конструкций, а именно – большой диаметр сердцевины и простота изготовления разъёмных соединителей.

Многомодовые полимерные волокна имеют следующие основные разновидности:

обычные, или высокоапертурные (High NA) ступенчатые (в некоторых публикациях они называются стандартными); эта разновидность световодов имеет числовую апертуру $NA \approx 0,5$, и коэффициент широкополосности, как правило, обычно не выше 40 МГц x 100 м; низкоапертурные (Low NA) ступенчатые с числовой апертурой $NA \approx 0,25-0,3$ и коэффициентом широкополосности около 100 МГц x 100 м; градиентные с $NA \approx 0,17-0,3$ и коэффициентом широкополосности вплоть до 200 МГц x км и даже более.

В случае перехода на параболические профили показателя преломления в сочетании с использованием новых материалов возникает потенциальная возможность резкого улучшения характеристик полимерных световодов. Так, Lucent Technologies еще в 1999 г. продемонстрировала практическую возможность передачи информационного потока со скоростью 10 Гбит/с на расстояние свыше 100 м по оптическому кабелю с полимерными волокнами типа Lucina. Использованный в эксперименте световод при диаметре сердцевины 120 мкм имел коэффициент затухания менее 20 дБ/км на рабочей длине волны 1300 нм. Для изготовления его световедущей части применялся фторированный полимер СУТОР, разработанный компанией Asahi Glass. Массовому внедрению этой техники препятствует ее чрезвычайно высокая стоимость.

Известны также опытные образцы многослойных и многоканальных полимерных волокон. Цель разработок заключалась в увеличении коэффициента широкополосности за счет снижения числовой апертуры без уменьшения площади поперечного сечения сердцевины и прямо связанной с ней эффективности ввода излучения. Многослойное волокно, у которого ступенчатый профиль лестничного типа был сформирован за счет соответствующего подбора показателей преломления внутренней (одной или нескольких) и внешней оболочек (multi step index и, как частный случай двух оболочек, double step index), позволяет получить числовую апертуру $NA \approx 0,3$ и коэффициент широкополосности 100 МГц x 100 м. Волокно данной структуры было разработано в 1999 г. компанией Mitsubishi Rayon и представляет собой изделие переходного типа, объединяющее основные черты и свойства ступенчатых и градиентных световодов. Многоканальный полимерный световод (multi core step index) выполнен по схеме регулярного оптического жгута с сердечником в виде монолитной сборки из нескольких круглых двухслойных светопроводящих элементов с диаметром сердцевины около 100 мкм. Такая конструкция при аналогичных с предыдущими изделиями параметрах числовой апертуры и широкополосности позволяет на порядок снизить минимально допустимый радиус изгиба волокна и довести его примерно до 3 мм.

Самая простая конструкция световода представляет собой длинную нить, состоящую из цилиндрической сердцевины, оболочки и защитного покрытия. Принцип действия световода основан на

эффекте полного внутреннего отражения. Для этого в качестве сердцевины подбирается материал с более высоким показателем преломления по отношению к оболочке. Способность такого устройства обеспечить эффективную канализацию света определяется разностью показателей преломления сердцевины и оболочки: $\Delta n = n_c - n_{об}$. Для нормального функционирования световода эта величина должна составлять 2-3% от значения n_c .

Сначала рассмотрим более простые моды *плоского волновода*, поскольку они представляют собой результат наложения (интерференции) двух плоских волн. Плоскую волну можно описать как совокупность параллельных лучей. Волновой фронт (т.е. поверхность постоянной фазы) такой волны представляет собой плоскость. Предположим, что на торец световода падает плоская волна. Если угол падения на торец меньше угла входа волокна, то попавшие на торец световода лучи проходят внутрь и распространяются вдоль волновода. Лучи будут распространяться вдоль ломаных линий, отражаясь поочередно от каждой из поверхностей волновода.

В общем случае разность фаз между парами отраженных лучей не постоянна, поэтому в некоторых точках вдоль оси наблюдается интерференционное сложение амплитуд (конструктивная интерференция), в других – интерференционное гашение (деструктивная интерференция) вследствие чего интенсивность света меняется вдоль оси. Только некоторые выделенные совокупности лучей формируют интерференционную структуру, характеризующуюся постоянством распределения интенсивности вдоль волновода. Такие совокупности лучей и формируемая ими интерференционная структура называются модой распространения волновода или волноводной модой.

В зависимости от числа мод, которые могут распространяться по световоду, их разделяют на одномодовые и многомодовые (см. рис. 2.1). Последние могут быть как со ступенчатым, так и с плавным изменением показателя преломления сердцевины в поперечном сечении (так называемые граданы). Информация по оптическим волокнам передается кодами в виде серии импульсов света, составляющих биты.

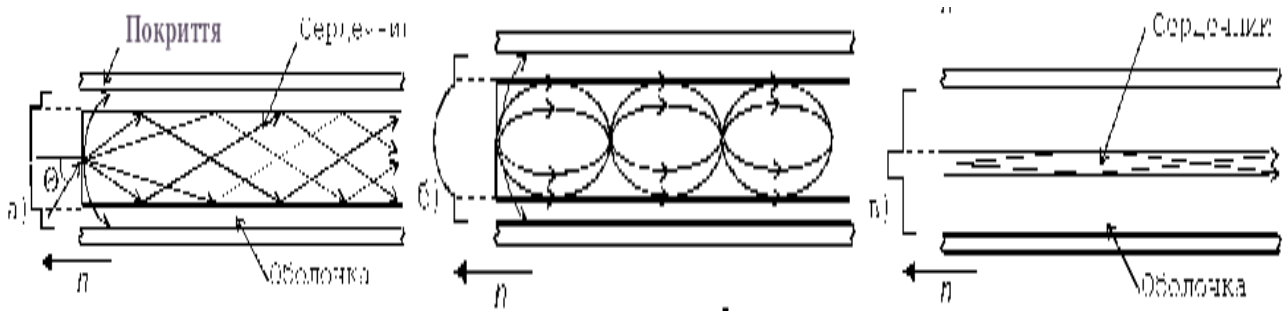


Рис. 2.1 Схема волоконно-оптического волновода:

а) ступенчатое многомодовое; б) градиентное; в) ступенчатое одномодовое.

Для уменьшения разброса времени задержки различных световых лучей используются градиентные световоды. Показатель преломления таких световодов постепенно уменьшается с удалением от оси волокна (рис. 2.1. б). Из-за такого изменения показателя преломления лучи, распространяющиеся под углом к оси, в среднем, распространяются в среде с меньшим показателем преломления, чем показатель преломления на оси волокна. Волноводы с параболическим профилем показателя преломления обладают очень малым разбросом времени задержки и обеспечивают широкую полосу пропускания.

Краткий импульс, передаваемый по ступенчатому волокну, распространяется в виде дисперсии мод: лучи, распространяющихся по световоду под малыми углами к его оси, проходят более короткую дистанцию, чем лучи, идущие под большими углами к оси.

Дисперсия мод ограничивает скорость передачи информации.

Количественно уширения импульса можно выразить через числовую апертуру волокна:

$$A = \sqrt{n_c^2 - n_{os}^2} \approx \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.1)$$

величину, определяющую максимальный телесный угол θ собираемых световодом лучей (см. рис.2.1). За критерий принимается время задержки лучей, распространяющихся под критическим для полного внутреннего отражения углом, относительно времени распространения аксиального луча:

$$\delta\tau \approx \frac{A^2}{2n_c c}, \quad (2.2)$$

где c – скорость света. На практике более удобно пользоваться величиной, пропорциональной обратному значению $\delta\tau$ и выражающей количество бит передаваемой информации в секунду.

В результате дисперсии мод скорость передачи информации по ступенчатым многомодовым волокнам ограничивается десятками мегабит в секунду.

В градиентном волокне проходящие разными путями лучи, практически одновременно сходятся в точку, поэтому распространение импульса меньше, чем в ступенчатом волокне, и скорость передачи сигналов возрастает. Оптические потери в этих волокнах по данным [113] составляют 56 дБ/км на длине волны 688 нм.

Важным моментом в работах по созданию полимерных градиентов является разработка критериев их оптического качества. Известно [114], что наилучшими оптическими характеристиками обладают градиенты, распределение показателя преломления в которых близко к закону:

$$n^2(r) = n_0^2 \sec^2 hgr = n_0^2 (1 - gr)^2 + h_4 (gr)^4 + h_6 (gr)^6 + \dots (2.3)$$

где n_0 – показатель преломления на центральной оси волокна; r – его радиус; g, h_4, h_6 – постоянные распределения. Дисперсия мод отсутствует, если $h_4 = 2/3; h_6 = -17/45$. Регулирование ГПП в соответствии с идеальным распределением весьма затруднительно, однако экспериментально было показано [114], что, если показатель преломления распределяется согласно квадратичному закону, то скорость передачи информации можно увеличить на два порядка, по сравнению со ступенчатыми многомодовыми волокнами.

Для улучшения характеристик волокна и повышения скорости передачи информации в ступенчатом волокне диаметр сердечника уменьшают до нескольких микрон и сокращают разницу в показателях преломления сердцевины и оболочки. В таком волокне проходит только основная мода (HE_{11} – мода), распространяющаяся в пределах малого угла к оси волокна, и скорость передачи достигает сотен гигабит за секунду. Такие волокна называются одномодовыми.

Ассортимент кварцевых оптических волокон в основном ограничен одномодовыми и градиентным световодами, а полимерные – получают в виде градиентных и многомодовых со ступенчатым изменением профиля показателя преломления.

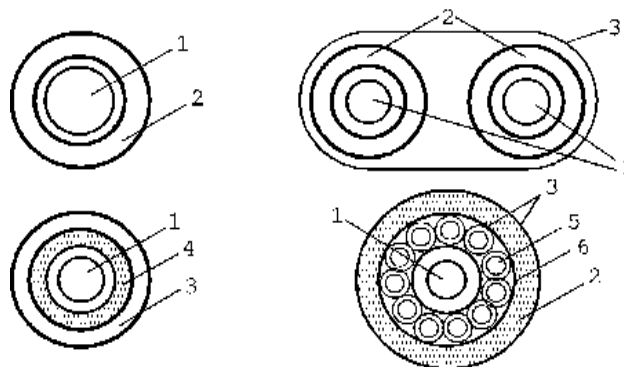


Рис. 2.2. Примеры конструкций оптических кабелей с ПОВ:
 1 – волокно; 2 – полиэтилен; 3 – поливинилхлорид; 4 – арамидное
 волокно; 5 – проволока из мягкой стали; 6 – бумажная лента

Наряду с посредственной прозрачностью, большинство полимерных материалов имеют еще два существенных недостатка. Это низкая термостойкость полимеров и их недостаточная устойчивость к воздействию агрессивных сред. В связи с этим предпринимаются меры по дополнительной изоляции ПОВ. Схематическое изображение в разрезе нескольких типов таких кабелей подано на рис. 2.2 [115]. Естественно, выбор той или другой конструкции кабеля, количество в нем световодов определяются его назначением и условиями эксплуатации.

Рассматривая обзорные работы по оптическим волоконным сенсорам за последние 15 лет видно, большинство потребителей удовлетворяется оптическими изделиями, позволяющими передавать сигнал на расстояние до 20м со скоростью до 10 мегабит в секунду, и эту область полностью перекрывают характеристики уже существующих ПОВ.

2.2. Волокна со ступенчатым профилем показателя преломления

ПОВ со скачкообразной модификацией профиля показателя преломления по сечению волокна в принципе можно получить непрерывной экструзией сердцевины с последующим нанесением материала оболочки; циклической соэкструзией сердцевины и оболочки; вытягиванием волокна из заготовки. Все эти методы используют объемную полимеризацию материала сердечника.

Первые два из указанных процессов являются обычной технологией для производства ПОВ, которую применяют ведущие мировые производства. Способ вытягивания волокна из преформы более адаптирован к индустрии силикатных волокон, хотя имеются примеры его применения и для получения полимерных световодов [116].

Непрерывная экструзия. Схематически процесс непрерывного получения ПОВ изображен на рис.2.3. В качестве основного отличия этого способа укажем на возможность получения волокон непосредственно из мономерных композиций, что обеспечивает высокую его производительность.

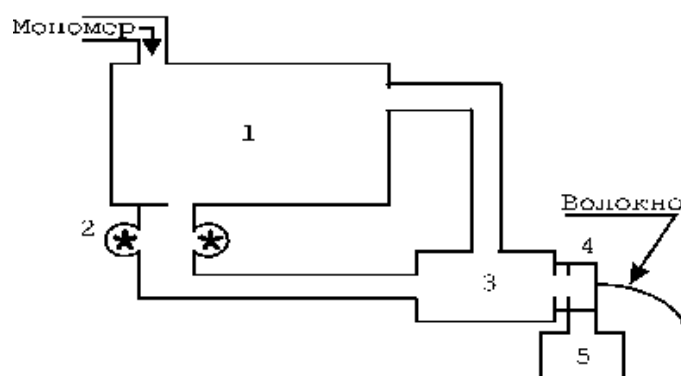


Рис. 2.3. Схема получения ПОВ непрерывной экструзией

Здесь мономер, содержащий инициатор полимеризации и переносчик цепи, загружается непрерывно в реактор (1). Температура реактора, количество инициатора и переносчика цепи в загружаемой смеси определяются условием поддержания стационарной реакционной массы с составом полимер-мономер, в которой содержание первого колеблется в пределах 60-80%. При температуре реактора $\sim 150^{\circ}\text{C}$ эта композиция свободно поступает к механическому насосу (2) и может быть выдавлена им к экструдеру (3). При резком уменьшении давления, соответствующим образом спроектированном экструдере остаточный мономер испаряется и возвращается в реактор. Таким образом, поступающая в фильеру (4) полимерная масса содержит уже менее 1% мономера. На выходе из фильеры сердцевина сразу же покрывается оболочкой из другого экструдера (5).

Поддерживающий в реакторе режим конверсии реакционной массы значительно ниже 100% приводит к снижению температуры и

увеличению скорости процесса. Присутствие мономера пластифицирует реакционную смесь и поэтому прохождение ее через насос и экструдер возможно при более низкой температуре. Таким образом, снижается термодегградация полимера и связанные с этим оптические потери в волокне.

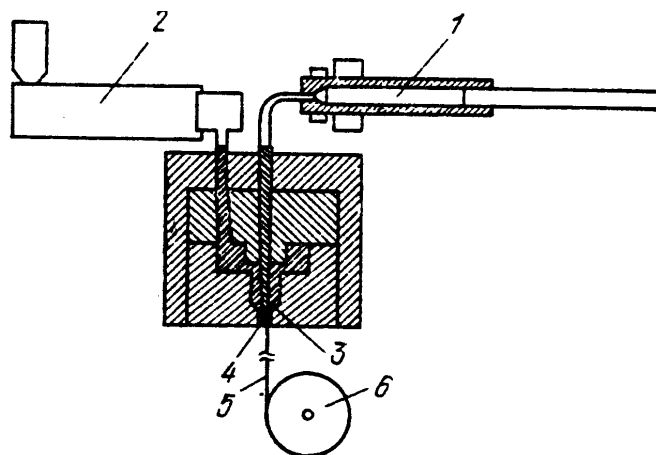


Рис.2.4. Экструзионная головка для формирования полимерного волокна типа сердцевина – оболочка: 1 – шнековый цилиндр с полимером с высоким значением показателя преломления; 2 – шнековый цилиндр с полимером с низким значением показателя преломления; 3 – центральная фильера; 4 – кольцевая фильера; 5 – ПОВ; 6 – намоточный барабан.

Скорость синтеза увеличивается вследствие явления автоускорения, которое обусловлено экзотермической природой реакции полимеризации некоторых мономеров, в частности ММА и стирола. При этом обнаружено, что имеется оптимальная вязкость, необходимая для эффективного использования данного явления. При очень низкой вязкости реакционной смеси происходит конвективный тепловой перенос, при высокой – кипение мономера и в обоих случаях последующая неомогенность массы. При 140°С оптимальная концентрация полимера в мономере составляет для ПММА 62,4% и увеличивается до 79,6% при 160°С.

Для изготовления ПОВ можно использовать также готовое полимерное сырье в виде гранул. После прогрева полимеров до пластичного состояния волокно может быть получено плунжерным либо шнековым методом [117]. В шнековом методе используются два типа гранул для формирования сердцевины и оболочки.

Экструзию проводят двумя шнеками через соответствующие формирующие головки (рис.2.4). Данный метод имеет свои недостатки: нуждается в специальных гранулированных материалах высокой чистоты, оборудования из нейтральных сплавов и полного удаления летучих компонентов во время экструзии.

Преимущества метода плунжера заключается в возможности использовании, как гранул, так и заготовки, которая помещается в рабочий цилиндр. В нагретом состоянии сердцевина световода продавливается через формирующее сопло под давлением плунжера (рис.2.5).

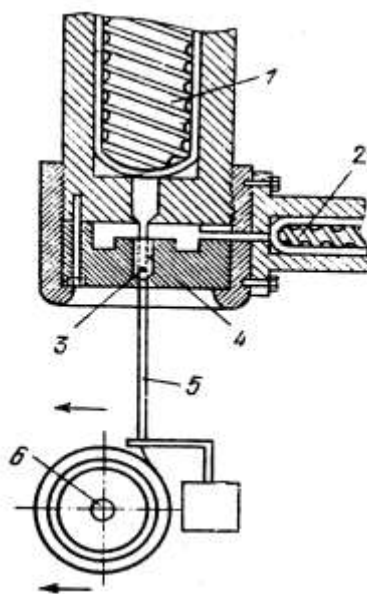


Рис.2.5. Схема плунжерной установки: 1 – плунжерный цилиндр с полимером для сердцевины; 2 – плунжерный цилиндр с полимером для оболочки; 3 – кольцевое фильерное отверстие; 5 – центральное фильерное отверстие; 6 – намоточный барабан

Циклическая соэкструзия. Принципиальная схема установки для получения волокон данным способом приведенная на рис. 2.6.

Значительным преимуществом данного метода получения ПОВ является полная герметичность аппаратуры, что исключает попадание в массу полимера загрязняющих примесей. Не случайно именно с использованием такого оборудования были получены наиболее прозрачные ПОВ [118, 119, 120, 121, 122].

Мономер перегоняется из первой емкости (1) в реактор (4), который споласкивается перегнанным мономером. Переносчик цепи и инициатор полимеризации перегоняются или сублимируются из

второй емкости (2) в реактор. Реактор закрывается и разогревается до температуры $\sim 180^{\circ}\text{C}$, при которой происходит полимеризация массы. После завершения реакции температура повышается к $\sim 200^{\circ}\text{C}$ и расплавленный полимер выдавливается из реактора давлением паров азота. На полимерное ядро сразу же наносится оболочка.

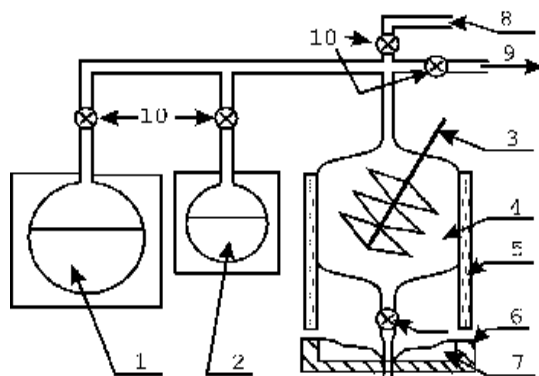


Рис.2.6. Схема получения ПОВ циклической соэкструзией:
 1 – первая емкость; 2 – вторая емкость; 3 – мешалка; 4 – реактор;
 5 – термостат; 6 – нагреватель полимера оболочки; 7 – полимер оболочки;
 8 – линия подачи азота; 9 – линия к вакуумному насосу;
 10 – вентили

Очевидно, что описанная технология не позволяет наладить непрерывное получение ПОВ, ввиду необходимости циклической загрузки сырья. Это снижает скорость производства волокна.

Вытягивание волокон из заготовки. Технологическая схема изготовления ПОВ вытягиванием из заготовки приведена на рис. 2.7.

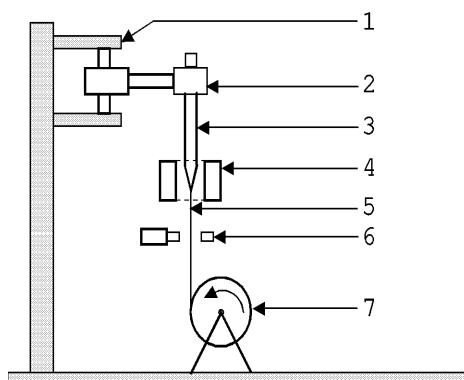


Рис.2.7. Схема получения волокон вытягиванием:
 1 – прецизионный подающий механизм; 2 – держатель;
 3 – заготовка; 4 – нагреватель; 5 – волокно;
 6 – устройство контроля за толщиной волокна; 7 – барабан.

Полимерный стержень – сердцевину – получают с помощью экструзии либо полимеризацией в форме. На образовавшуюся заготовку наносится оболочка осаждением полимера из раствора. Возможен и такой прием: твердый холодный стержень вводят в предварительно сформованную трубку – оболочку – при температуре последней, близкой к переходу используемого полимера в стеклообразное состояние. Эту форму вытягивают в виде волокна. Возможно, также последовательное во времени нанесение оболочки на формируемое волокно, из расплава либо раствора полимера, предназначенного для покрытия (рис.2.8).

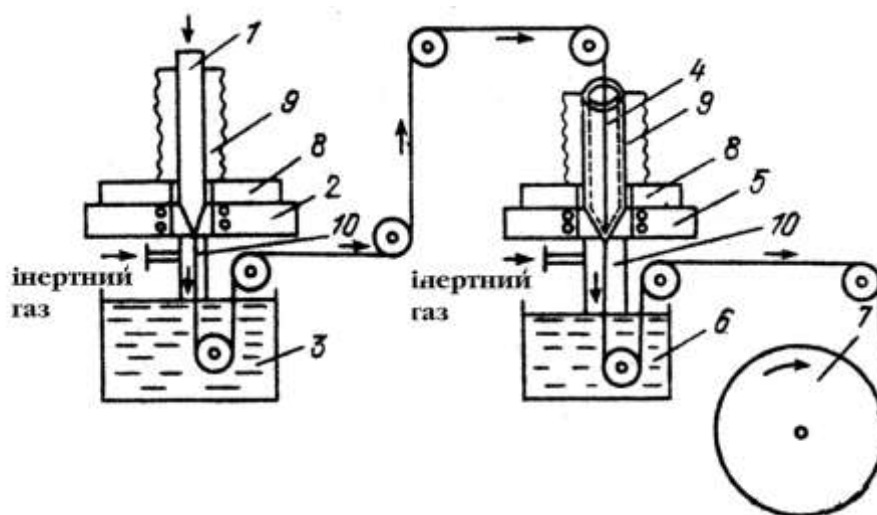


Рис.2.8. Схема получения волокна с последовательным нанесением оболочки: 1– полимерный штабик для сердцевины, 2, 5– электрическая печь, 3, 8–холодильники, 4 – полимерная трубка для оболочки, 6 – ванна для охлаждения, 7– намоточная бабина, 9, 10 – герметизирующее устройство.

2.3. Получение градианов

Фотосополимеризация. Смесь из нескольких мономеров (обычно 2-4) с различными показателями преломления и содержащую УФ-чувствительный инициатор полимеризации помещают в прозрачную полимерную трубку. Трубка устанавливается вертикально и подвергается вращению вокруг центральной оси, через боковую поверхность производится облучение от УФ-источника. При этом за счет поглощения создается

радиальный градиент освещенности и соответственно скорости полимеризации. Если сомономерии отличаются по полимеризационной активности и полимеризация идет достаточно медленно (обычно скорость продвижения цилиндра диаметром 3 мм составляет от 0,3 до 1,2 мм/мин [123]), то малоактивный мономер концентрируется вблизи оси трубки. Схематически процесс изображен на рис.2.9.

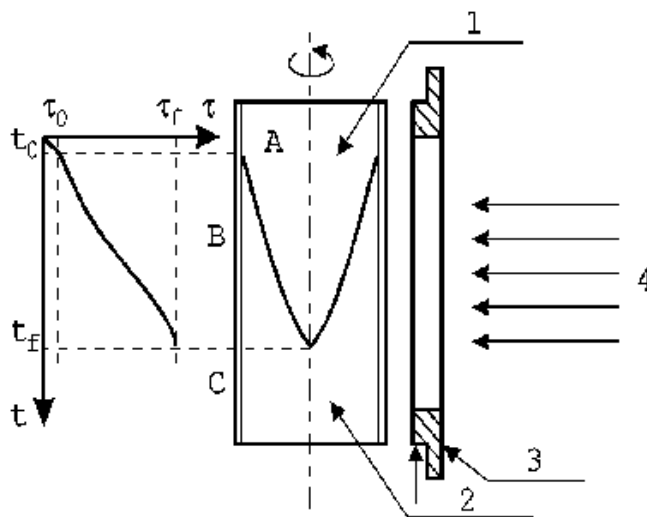


Рис. 2.9. Схема получения волокон с ГПП:

1 – мономер; 2 – сополимер; 3 – подвижный экран; 4 – УФ-излучение

Выбор мономеров должен осуществляться таким образом, чтобы их реакционные способности обеспечивали требуемое распределение показателя преломления.

Рассмотрим для определенности фотосополимеризацию двух мономеров: M_1 и M_2 . В ходе этого возможны такие реакции:



Здесь k_{ii} , k_{ij} - константы скорости реакций роста полимерной цепи.

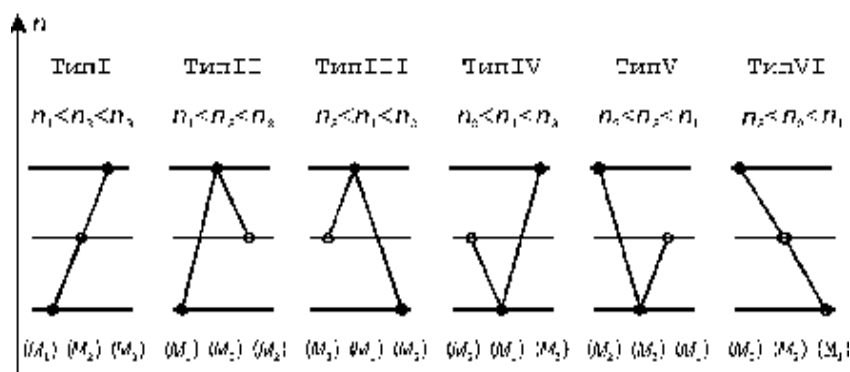
В итоге этих четырех реакций соотношения между композицией сополимера и смеси мономеров составляет:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{M_1 (r_1 M_1 + M_2)}{M_2 (r_2 M_2 + M_1)} \quad (2.5)$$

Это соотношение отражает относительный расход мономеров M_1 и M_2 . Коэффициенты r_1 и r_2 – удельные реакционные способности – определяются как:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.6)$$

Таким образом, после индукционного периода t_0 формируется точка А (рис. 2.9) и сополимер содержит преимущественно мономер M_1 (если $r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$). Затем возрастает концентрация сополимера в зоне В до степени конверсии P_f (за время t_f). Из-за различия в реакционной способности мономеров M_1 и M_2 первый расходуется более быстро, так что в конце полимеризации (зона С) концентрация M_1 (вне оси цилиндра уменьшается), тогда как концентрация M_2 растет.



Реакционная способность

Рис. 2.10. Возможные типы профиля ГПП ПОВ зависимости реакционной способности компонентов (M_1, M_2, M_3) тройной мономерной системы

После облучения преформы дополимеризация осуществляется термически. Для получения волокон сформированную фотосополимеризацией, преформу подвергают растяжению при нагревании.

В случае фотосополимеризации трех разновидностей мономеров (M_1, M_2, M_3), используемые для этой цели мономеры должны удовлетворять условия:

$$r_{ij} > 1; r_{ji} < 1 \quad (i < j) \quad (2.7)$$

На начальной стадии синтеза происходит преимущественно полимеризация мономера M_1 затем постепенно полимеризуются

другие мономеры в последовательности M_1, M_2, M_3 . В соответствии с распределением показателя преломления по мономерам возможно 6 типов распределения ГПП (рис.2.10).

Типичные комбинации мономеров с соотношением к указанным типам данные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Примеры тройных мономерных систем

Тип	M_1	M_2	M_3
I	ММА (1,49)	Акрилонитрил (1,52)	Винилбензоат (1,58)
II	ММА (1,49)	Винилбензоат (1,58)	Винилфенилацетат (1,567)
III	ММА (1,49)	N-винилкарбазол (1,68)	Винилацетат (1,47)
IV	Фенилметакрилат (1,57)	Изопропилметакрилат (1,47)	Винилбензоат (1,58)
V	Бензилметакрилат (1,57)	Винилацетат (1,47)	Винилфенилацетат (1,567)
VI	Метилатропат (1,56)	ММА (1,49)	Этилакрилат (1,47)

В скобках указаны показатели преломления n_D^{20} соответствующих гомополимеров.

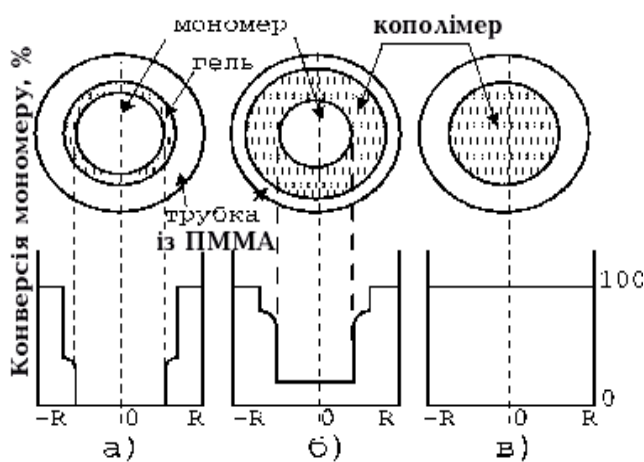


Рис. 2.11. Схематическое изображение в разрезе преформы и распределение фазы по ее радиусу (R) в начале (а), в процессе (б) и в конце (в) полимеризации по *interfacial-gel* технологии

Interfacial-gel кополимеризация. Данный способ получения материалов с ГПП предложен в работах [124]. Таким образом, могут быть изготовлены материалы с радиальным, аксиальным и сферическим ГПП.

В принципе, данная технология отличается от фотосополимеризационной методики лишь способом инициации синтеза. Здесь реакционная масса полимеризуется термически. Используемая мономерная смесь, должна соответствовать условию (1).

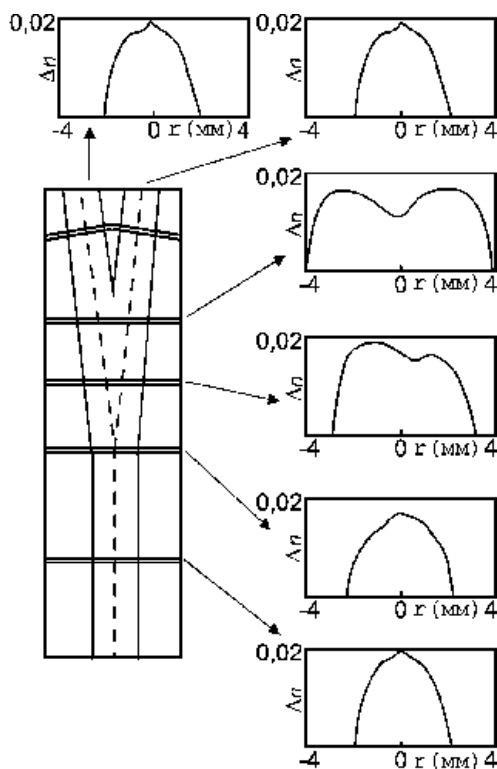


Рис. 2.12 Распределение показателя преломления в Y – образно разветвляющемся световоде

В начальный момент времени смесь мономеров, и инициатор контактируют с поверхностью полимерного субстрата и слегка «налипают» на поверхность. Таким образом, в условиях, когда параметры растворимости смеси близки к полимеру, на поверхности формируется тонкогельная фаза. Скорость сополимеризации в геле выше, чем в мономере, и реакция синтеза протекает в направлении от поверхности вглубь массы (рис.2.11 [125]). Для смеси ММА – бензакрилат – винилфенилацетат полимеризацию проводили в емкости (материал – ПММА) при температуре 50-90°С (присутствие гидрохинона ингибировало полимеризацию в массе).

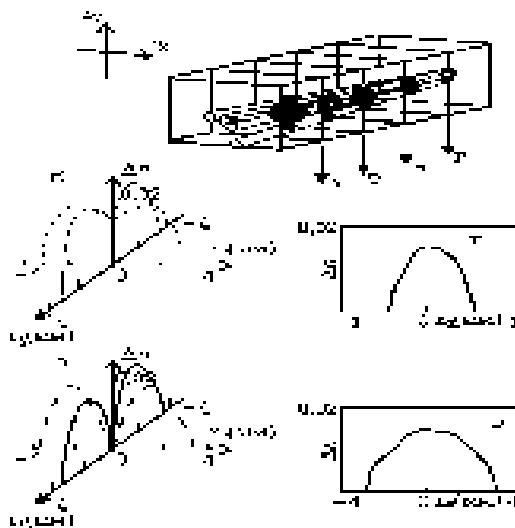


Рис. 2.13. Распределение показателя преломления в световоде с четырьмя разветвляющимися каналами

Так как сополимерная фаза образуется с гель – фазы преимущественно в направлении, перпендикулярном поверхности, изменяя форму реактора можно добиться довольно сложных и разнообразных зависимостей ГПП. В качестве примера на рис.2.12 и 2.13 приведены характеристики полученных данным способом разветвляющихся световодов с углом разветвления $\sim 15^\circ$. Диаметр волокна, возможно, варьировать в пределах 0, 5-4 мм.

Метод диффузии. При этом способе получения ПОВ [126] стержень из полимера P_1 с высоким показателем преломления смачивают в мономере M_2 с низким показателем преломления. Диффузия мономера M_2 может приводить к набуханию полимера P_1 , в связи с чем смачивание мономером M_2 осуществляется с применением нанесенного на внешнюю поверхность P_1 покрытия из полупроницаемой пленки. После дополимеризации преформы получается полимер P_2 с градиентным показателем преломления по сечению заготовки.

Для достижения требуемого распределения показателя преломления, возможно, изменять концентрацию диффузанта на границе преформы в ходе процесса либо проводить диффузию нескольких сополимеризующихся с матрицей мономеров с разными показателями преломления [127].

Идея использования механизма диффузии для получения изделий из ГПЗ может быть воплощена и в другой форме. В

литературе описан пример, когда смесь двух сополимеров – I (винилхлорид с поливиниловым спиртом) и II (винилхлорид с винилацетатом) – с показателями преломления 1,542 и 1,515 соответственно, была экструдирована в виде заготовки, которую затем длительное время выдерживали в 1,2-дихлорэтане. При этом значительная часть сополимера I перешла в раствор. После вытяжки волокна оно имело показатель преломления в центре и на поверхности 1,540 и 1,534, соответственно.

Для придания полимерным материалам ГПП в принципе пригодна методика с использованием и неорганических материалов, подобно технологии получения кварцевых волокон с ГПП. Для этого, например, сополимеры карбоновых кислот и α – олефинов обрабатывают гидроксидами или алкохолями одновалентных металлов, в результате чего их ионы связываются с карбонильными группами сополимера [10]. Затем из полученного материала формируют заготовки (без ГПП), которые в дальнейшем обрабатывают производными металлов, ионы которых отличаются от уже внедренных поляризуемостью, что приводит к взаимодиффузии ионов. В результате в заготовке создается распределение концентрации ионов двух металлов, соответствующее квадратичному распределению показателя преломления по сечению заготовки.

Для указанной обработки используют такие пары металлов, как цезий и натрий, рубидий и литий. Подобный прием позволил получить волокна из сополимеров метакриловой кислоты и этилена с внедренными ионами цезия и натрия, показатель преломления которых изменялся от 1,523 в центре до 1,510 на внешней поверхности световоду.

Очевидно, что подобной технологией можно получать также пленки, пластины и более сложные изделия с ГПП.

Следующие два метода получения материалов из ГПП предназначены для изготовления лишь линзовых стержней, так как в качестве компонент ГПП предусмотрено использование поперечно – сшитых полимеров. Возможно, что развитие данных методик может привести к созданию волокон из ГПП на основе термореактивных материалов (см. следующий раздел).

По технологии удаления мономеров испарением [10] смесь двух мономеров M_1 и M_2 , соответственно с низким и высоким показателем преломления (и высокой и низкой скоростью полимеризации), помещается в цилиндрическую ампулу и

предварительно термически полимеризуется. Химический состав полимера после этого представлен в основном звеньями M_1 , тогда как M_2 сохраняется преимущественно в виде низкомолекулярной фракции. Полученный гель извлекается из трубки и непрореагировавший мономер испаряется при пониженном давлении. После достижения требуемого распределения компонент в радиальном направлении проводится окончательная полимеризация. С использованием в качестве мономера M_1 поперечно-сшитых этилендиметакрилата ($n_D=1,51$) или изобутилметакрилата ($n_D=1,48$), а в качестве мономера M_2 – стирола ($n_D=1,60$) возможно получение стержней с $\Delta n=0,03$.

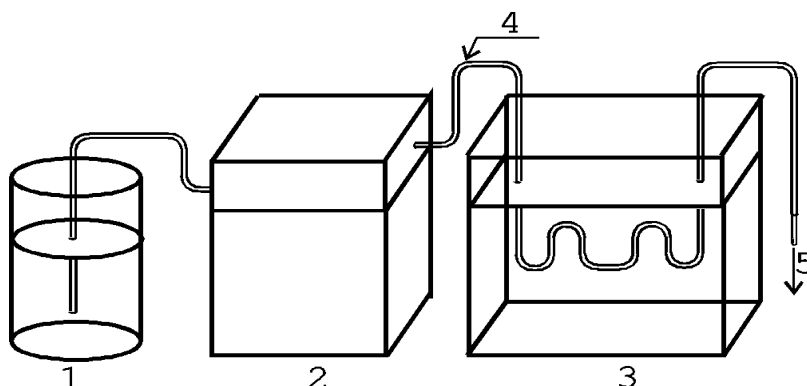
При двустадийном способе сополимеризации [128] поперечно-сшитый мономер M_1 с высоким коэффициентом преломления частично полимеризуют в цилиндрической емкости. Полученный в форме стержня гель извлекается и смачивается в растворе мономера M_2 (низкий показатель преломления) или гелеобразный стержень выдерживается в газовой среде, состоящей из паров M_2 и азоту. При такой обработке мономер M_2 диффундирует в стержень, после чего осуществляют сополимеризацию. Регулированием равновесия между скоростью диффузии и скоростью сополимеризации возможно создание ГПП в радиальном направлении стержня. В качестве сомономера M_1 возможно применение ДЭГБАК ($n_D=1,50$) или диарилфталата ($n_D=1,57$) с использованием в качестве мономера M_2 ММА ($n_D=1,49$) и трифторэтилметакрилата ($n_D=1,42$).

Накатка пленки с ГПП. Этот способ получения стержней с градиентным профилем показателя преломления основан на наматывании на цилиндрический образец пленки прозрачной синтетической смолы с непрерывным изменением показателя преломления в направлении намотки [заявка Японии 59-81602]. Другой способ заключается в том, что с использованием двух экструдеров получают полимеры с различными показателями преломления, которые затем смешивают и формируют состав с непрерывно изменяющимся показателем преломления. Прессованием получают полимерную пленку, которую с помощью вытяжных роликов наматывают на образец и получают многослойный стержень. Поверхность раздела между отдельными слоями пленки ликвидируется термообработкой.

2.4. Волокна из термореактивных материалов

Научно-исследовательские работы в области формирования волокон из термореактивных пластмасс почти не проводились. Так как в этом случае нагревание не переводит полимер в текучее состояние, экструдирование либо вытяжка здесь не могут быть применимы. Поэтому процесс формирования необходимо проводить в то же время с полимеризацией.

В работе [129] был разработан и исследован процесс формирования волокон на основе термореактивных полимеров в технологическом режиме, схематически приведенном на рис. 2.14. Помимо тепловой полимеризации был также изучен способ формирования волокна в трубке посредством лазерного облучения. Проведенные эксперименты показали, что в принципе их приложение даст возможность получения оптических волокон.



*Рис. 2.14. Схематическое изображение экспериментальной установки для получения волокна из термореактивного материала:
1 – емкость с мономером; 2 – насос; 3 – теплообменник;
4 – трубка, в которой формируется волокно*

2.5. Полимеры для покрытия неорганических волокон

В волоконной оптике достаточно широкое распространение получили бикомпонентные световоды, в которых для материала сердцевины используется неорганическое стекло, а покрытие выполнено из полимерного материала. Кроме того, органические покрытия на волокна наносятся также с целью их предохранения от механических повреждений.

Наиболее оптимальным покрытием является двухслойное, состоящее из первичного – на основе материала с малым модулем упругости, и вторичного – прочного твердого покрытия, обеспечивающего механическую защиту и изоляцию. Такое строение оптического кабеля сводит к минимуму потери за счет микроизгибов волокна, которые могут появиться при колебании температурного режима во время его эксплуатации за счет внутренних напряжений, возникающих в материале покрытия, и, в то же время, предохраняет волокно при возможном приложении нагрузки. В зависимости от требуемых свойств толщина покрытия может меняться в широких пределах.

При использовании полимеров в качестве оболочки сердечника из неорганического материала помимо низкого показателя преломления необходима хорошая их адгезия к стеклу. Такими свойствами обладают фторполимеры и кремнийорганические соединения [130]. Последние нашли промышленное применение. Так, диметилсилоксан ($n_D^{20}=1,406$) характеризуется хорошей прочностью, его модуль упругости почти не изменяется от -55°C до 85°C [131]. Но липкость материала требует нанесения дополнительного покрытия.

Если при своем распространении свет не испытывает полного внутреннего отражения, а выходит за пределы оболочки, то возвращение света в оболочку приводит к возникновению шумов (оболочечной моды), поэтому показатель преломления следующего за оболочкой покрытия (первичный буфер) должен быть больше показателя преломления оболочки, что предотвращает возвращение света, однажды вышедшего за пределы оболочки. В качестве такого, совместимого с полидиметилсилоксаном материала можно использовать полиметилфенилсилоксан.

Как первичные буферы на разных этапах также использовались лаки на основе акриловых и целлюлозных ацетатбутиратов, фторуглеродные полимеры типа тефлона и др., полибутадиеновые соединения. Однако, требование высокой скорости нанесения и отверждения таких покрытий привело к выбору УФ-отверждаемых акриловых полимеров. В частности, был разработан ряд акрилатов кремния, с модулем упругости несколько МПа (при комнатной температуре).

В работе [132] были исследованы в качестве материалов для буферных покрытий волокон полиуретанакрилаты. Свойства полиуретанакрилата, в зависимости от входящего в него полиола,

могут изменяться в значительных пределах – от мягкого до твердого, что позволяет их рекомендовать для первичных и вторичных буферных покрытий.

Основные требования к материалам оптической оболочки ПОВ: показатель преломления должен быть меньше, чем показатель преломления сердцевины; 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°C 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 [133].

2.6. Материалы буферного и защитных покрытий оптических волокон

Первичное защитное покрытие 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. Первичное защитное покрытие должно 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 учитывать температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), который должен приближаться к ТКЛР материала световода.

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

Материалы первичного защитного покрытия УФ-отверждения 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.

Вследствие большого диаметра сердцевины защитное покрытие волокна практически не оказывает влияния на параметры световода как направляющей системы электромагнитных колебаний. Поэтому толщина оболочки может быть уменьшена по сравнению с кварцевыми световодами как в абсолютных, так и в относительных величинах до 7-10 мкм. В качестве материала оболочки применяются различные фторированные полимеры с $n=1,42-1,46$. Минимальная рабочая температура серийных волокон, изготовленных из полиметилметакрилата, составляет -20°C , максимальное значение этого параметра достигает $70-85^{\circ}\text{C}$. На время не свыше 1 мин температура может повышаться даже до 100°C без ущерба для оптических и механических характеристик изделия. Таким образом, рабочий температурный диапазон материала вполне достаточен для

массового использования в офисной и отчасти промышленной сферах.

В качестве первичного защитного покрытия могут выступать металлы и неорганические соединения. Металлы наносят на поверхность оптического волокна в процессе его вытяжки. Используются следующие металлы: олово, индий, свинец и алюминий. Неорганические ПЗП выполняются из SiN_4 , SiC , TiC , TiO_2 . Разработана технология покрытия световодов оболочкой из углерода.

При изготовлении оптических волокон 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 оптическое волокно. Буферный слой выполняется из мягкого полимерного материала, например из кремнийорганических или уретанакрилатных композиций [134].

В качестве материала сердцевины используется ряд полимеров с хорошей прозрачностью; наиболее же перспективны, с точки зрения получения низкого уровня потерь полистирол, поликарбонат и полиметилметакрилат (PMMA). Наилучшими характеристиками по этому критерию обладает полистирол, однако из-за высокой хрупкости возможности его использования для изготовления световодов оптических кабелей весьма ограничены. Поликарбонат имеет повышенное затухание, но сохраняет свои оптические и механические свойства при температурах вплоть до $130\text{-}140^\circ\text{C}$. Благодаря этому изготовленные из него световоды обеспечивают максимальную эффективность в тех областях, где требуются линии длиной не более нескольких метров, причем они должны эксплуатироваться при повышенных температурах, как, например, компьютерные системы управления двигателями и прочее бортовое оборудование легковых автомобилей представительского класса. Полиметилметакрилат за счет своей хорошей пластичности и умеренных значений коэффициента затухания на рабочих длинах волн является наиболее подходящим материалом для кабелей в линейной части информационно-вычислительных систем офисного и промышленного назначения.

Раздел 3. Полимеры для производства оптических волокон

3.1. Материалы, применяемые для изготовления ПОВ

Чрезвычайно высокие требования к прозрачности полимеров для ПОВ делают получение удовлетворительного сырья для производства световодов трудной задачей. Выпускаемые промышленностью материалы не могут соответствовать прежде всего по степени чистоты. Поэтому для изготовления ПОВ требуется проведение предварительного анализа и работ по очистке исходных реагентов.

3.1.1. Полиметилметакрилат

Из всех пластиков наилучшей прозрачностью и устойчивостью к климатическим воздействиям обладает ПММА. Он относится к оптическим материалам, в которых, к тому же, удачно сбалансированы хорошая формуемость с механической прочностью. К недостаткам ПММА следует отнести его низкую абразивную стойкость и значительное влагопоглощение.

Поэтому в качестве материала световодного канала в ПОВ наиболее широко используется ПММА. Он имеет относительно слабое поглощение света в диапазоне длин λ волн видимой области спектра ($\lambda=520\div 780$ нм) и по этому показателю значительно превосходит ПС и ПК (минимальный уровень ослабления оптического сигнала в ПК-ПОВ составляет 600 дБ/км при $\lambda=770$ нм). Теплостойкость ПММА невысока – максимальная рабочая температура не превышает 85°C . При более высокой температуре ПММА окисляется, что приводит к увеличению оптических потерь. По теплостойкости ПОВ из ПММА уступают ПОВ из ПК, которые могут работать при температурах до 145°C . Оболочка ПММА-ПОВ часто изготавливается из полиамида или фторполимеров, например, полифторалкилакрилатов или полифторалкилметакрилатов. Ассортимент ПОВ из ПММА включает степ- и градиентные волокна.

Материалы, применяемые для изготовления ПОВ.

Химические формулы мономеров, из которых получены оптические полимерные материалы и световоды, приведены в таблице 3.1.

Химическая формула	Название мономера (условное сокращение)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	метилметакрилат (ММА)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	тетрафторпропилметакрилат (МН-1)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	гексафторпропилметакрилат (МФ)
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	метилакрилат (МА)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	октафторамилакрилат (АН-2)
$\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	тетрафторпропилфторакрилат (ФН-1)
$\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_5$	стирол

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 обуславливают реологические свойства полимеров. Влияние молекулярно-массового распределения на свойства ПОВ пока еще детально не изучено. Материалы для ПОВ, кроме рассмотренных выше требований, должны 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°C. Гораздо раньше наблюдается выделение летучих компонентов и образование пузырей. При температуре выше 230°C 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 α -метилстиролом; растворение поли- α -метилстирола в мономерном метилметакрилате с дальнейшей полимеризацией метилметакрилата; сополимеризацию метилметакрилата с амидом N-аллималеиновой кислоты; сополимеризацию метилметакрилата с α -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 T_g . 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 /км получено температуре 150°C (в качестве материала оптической оболочки используют различные сополимеры винилиденфторида). Коэффициент затухания ПОВ с сердцевиной из этого материала остается постоянным даже при воздействии температуры 125°C 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.

ПММА получают радикальной полимеризацией $MMA:CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ – бесцветной прозрачной жидкости с $n_D^{20}=1,4146$ – в массе, суспензии, эмульсии или растворе. Однако последние способы не позволяют получать чистый однородный полимер для оптических целей, дополнительно появляется проблема очистки полимера от эмульгатора, диспергатора и др. Ведущие производства ПОВ используют полимеризацию в массе.

Подготовка мономера включает ряд стадий: отмывка от ингибитора полимеризации; сушка над Na_2SO_4 , CaH_2 ; удаление полярных примесей на Al_2O_3 ; ректификация при пониженном давлении с использованием нелетучих ингибиторов и фильтрация от механических примесей.

В табл. 3.2 [135] приведены сведения о содержании основных примесей в промышленном ММА. На основе мономеров такой степени чистоты удастся получить ПОВ с уровнем светопотерь лишь 1200-2000 дБ/км.

Фильтрация мономера на порах размером до нескольких микрон в принципе удаляет механические включения в ПММА [136]. В промышленности используется ступенчатая система фильтрации на лавсановых пленках, используются также мембранные фторопластовые фильтры и полые полипропиленовые волокна.

Исследования по очистке ММА адсорбционными способами показали, что эффективными осушителями мономера являются цеолиты. Содержание воды после обработки снижалось в мономере до 0,003%.

Таблица 3.2.

Содержание примесей в ПММА из промышленного и очищенного ММА

Показатели	ММА	
	исходный по ГОСТ20370-74	очищенный
Массовая доля основного вещества, % не более	99, 8	99, 97
Массовая доля воды, % не более	0, 05	0, 02
Массовая доля МАК, % не более	0, 004	0, 001
Массовая доля органических примесей * (ацетон, метанол, МА, МИБ, ЭМА, МОИБ), % не более	0, 15	0, 005
Содержание металлов (Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Co), % не более	$1 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6} - 2 \cdot 10^{-7}$
Число механических включений размером более 5 мкм в литре, не более	2000	отсутствуют
Активность**, %	5-20	8-10
Цветность, не более	10	1

*МА – метилацетат, МИБ – метилизобутират, ЭМА – этилметакрилат, МОИБ – метил- α -оксиизобутират

**Активность определена как степень конверсии за 20 мин при температуре 140 °С в присутствии кислорода воздуха без добавления инициаторов

Гидрохинон и дифенилопропан адсорбируются на активированном угле; с помощью окиси алюминия достигается глубокая очистка ММА от ингибиторов, перекисных соединений и метил- α -оксиизобутирата. Однако, уровень содержания других примесей после очистки данными адсорбентами не снижается, поэтому как более эффективная рассматривается ректификационная очистка, результаты которой отражены в табл. 3.2.

Промышленные технологии синтеза ПММА для производства ПОВ нами уже описаны выше. Здесь лишь добавим, что в качестве инициатора при непрерывном способе получения ПММА используют дитретбутилпероксид, третбутилпербензоат, дикумилпероксид. Оптимальное количество наиболее часто используемого дитретбутилпероксида составляет 0,2-0,45 моль%. В качестве регуляторов молекулярной массы используются алифатические меркаптаны (н-бутил-; третбутил-; н-додецил-) в количестве 0,1-0,2 моль%.

Получение ПММА оптимально в следующих технологических режимах:

$$\sqrt{A/B} \leq 10^{-2} \quad (2); \quad AB \leq 3 \cdot 10^{-5} \quad (3)$$

$$\frac{B + 10.3}{A} \leq 2.9 \cdot 10^6 \quad (4) \quad , (3.1) (3.2) (3.3)$$

где A – количество молей инициатора в 100 г мономера, B – период полураспада инициатора при температуре реакции. Несоблюдение условия (2) влечет за собой снижение термостойкости полимера; условия (3) – налипание полимера на стенки реактора; условия (4) – возрастание выхода побочных продуктов, олигомеров.

Для циклической полимеризации ПММА используют емкость из нержавеющей [Заявка Японии 57-96303], хромированной или позолоченной сталей [Заявка Великобритании 2007870]. Полимеризация проводится в присутствии инициаторов азобисизобутиронитрила; бензоилпероксида или лауроилпероксида и регулятора молекулярной массы – додецилмеркаптана. При синтезе под избыточным давлением выше температуры кипения мономера применяются инициаторы дитретбутилпероксид; третбутилпербензоат; азотретбутан и регулятор молекулярной массы – третбутилмеркаптан. Кинетику фотодеполимеризации пленок полиметилметакрилата выше температуры стеклования было рассмотрено в работе [137].

Степ-волокна из ПММА, которые с высокой производительностью изготавливаются формованием из расплава, являются наиболее распространенным типом ПОВ. Показатель n преломления сердечника равен 1,492 и постоянен по всему сечению волокна, значение n оболочки варьируется в зависимости от материала от 1,412 до 1,417 (в случае использования фторполимеров). Степ-волокна характеризуются большим затуханием светового сигнала (150 дБ/км при $\lambda=650$ нм). Максимальная величина полосы пропускания ПММА степ-волокон составляет около 100 МГц на расстоянии 100 м. Увеличить полосу пропускания степ-волокна можно путем формирования многоступенчатого профиля показателя преломления.

Например, степ-волокно с двойным ступенчатым профилем показателя преломления, работающее на длине волны 520 нм, способно обеспечить скорость передачи оптического сигнала до 125 Мбит/с.

У большинства ПОВ – обычный, ступенчатый профиль показателя преломления, не изменяющийся по сечению волокна. Световоды со ступенчатым профилем показателя обеспечивают наименьшую полосу пропускания среди многомодовых волокон. Волокно со ступенчатым профилем (СП, SI) легко изготавливается; такой профиль имеет большинство используемых волокон.

СППОВ с другим материалом сердцевины может обладать чуть более широкой или узкой полосой пропускания в зависимости от различия показателей преломления между внешним и внутренним слоями. ПОВ с двухступенчатым профилем (ДСП-ПОВ) было разработано в середине 1990-х гг. в поисках компромисса между более широкой полосой пропускания и хорошими изгибными свойствами. Вторая оптическая оболочка обеспечивает более эффективное направление пучка в изгибах, тогда как внутренняя, с меньшим показателем преломления, снижает модовую дисперсию.

3.1.2. Полистирол

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°C в течение нескольких часов. Длительный нагрев (примерно 1000 ч) при умеренных температурах (около 60°C) почти не влияет на свойства ПС. Полистирол обладает высокой водостойкостью и морозостойкостью. Его свойства не изменяются при длительной выдержке в воде при температуре 50°C. 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 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.

Полистирол имеет прозрачность хуже, чем ПММА, однако он обладает отличными формуемостью и механическими характеристиками. К его недостаткам относятся легкость возникновения двулучепреломления и плохая устойчивость к климатическим условиям. В то же время, ПС является наиболее радиационностойким полимером.

Полистирол получают радикальной полимеризацией стирола: $C_6H_5-CH=CH_2$ – жидкости с $n_D^{20}=1,5468$. Как и для ПММА, основные проблемы получения оптически прозрачного ПС связаны с очисткой исходного мономера, качество которого резко снижается в процессе

хранения. Прозрачность волокон находится в прямой зависимости от процента содержания примесей в мономере (табл. 3.3 [140]).

Таблица 3.3.

**Зависимость уровня оптических потерь в волокнах
ПС от чистоты стирола**

Чистота стирола, %	Потери, дБ/км
99, 97	300-400
99, 94	600
99, 87	800
99, 61	1100-1200
99, 48	1600-2000

Промышленные образцы стирола подвергаются очистке от механических включений на микрофильтрах и полых волокнах [Заявка Японии 57-9632], однако это лишь незначительно снижает потери в полимере.

По данным [141] высокие светопотери в ПС в сине-зеленой области спектра определяются наличием в мономере растворимых примесей. Их количество может колебаться для органических соединений: $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ мас.%; для воды: $(1,5-5) \cdot 10^{-2}$ мас.%; ингибитор – третбутилпирокатехин: $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ мас.%. В то же время, применение адсорбционных и дистилляционных методов очистки может снизить светопотери до значений, близких к теоретическому пределу [142] (рис.3.2). Здесь в качестве адсорбента использована окись алюминия, дистилляция осуществлена перегонкой и ректификацией при пониженном давлении в токе очищенного инертного газа.

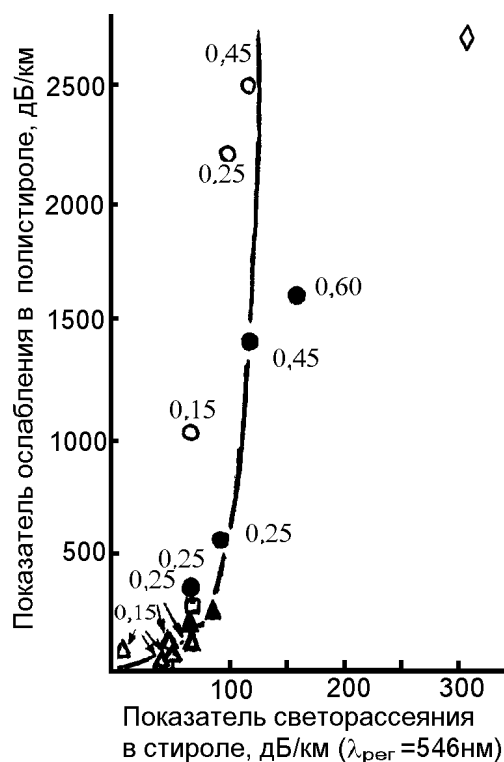


Рис. 3.2. Зависимость избыточного показателя светоослабления в ПС ($\lambda_{рег}=542$ нм) от избыточного (сверх значения в эталонном образце, полученном очисткой на центрифуге с ускорением $7 \cdot 10^3$ g в течении 0,5 ч) показателя светорассеяния в стироле ($\lambda_{рег}=546$ нм) при различных способах очистки:

- – фильтрация;
- – адсорбция + фильтрация;
- – адсорбция + перегонка;
- ▲ – адсорбция + ректификация + фильтрация;
- ▽ – адсорбция + ректификация;
- ◇ – промышленный стирол.

На рисунке числа соответствуют эффективному диаметру пор фильтра в мкм

Значительный положительный эффект в плане снижения светорассеяния волокном оказывает многократная перегонка и декантация мономера в реакционной аппаратуре (см. рис. 5). При этом мономер подвергается также циклическому замораживанию жидким азотом и вакуумированию (10^{-2} Па) с целью дегазации.

Стирол легко полимеризуется при термоинициировании. Для получения полимера возможно также использование химических инициаторов – азопроизводных и пероксидов, регуляторов

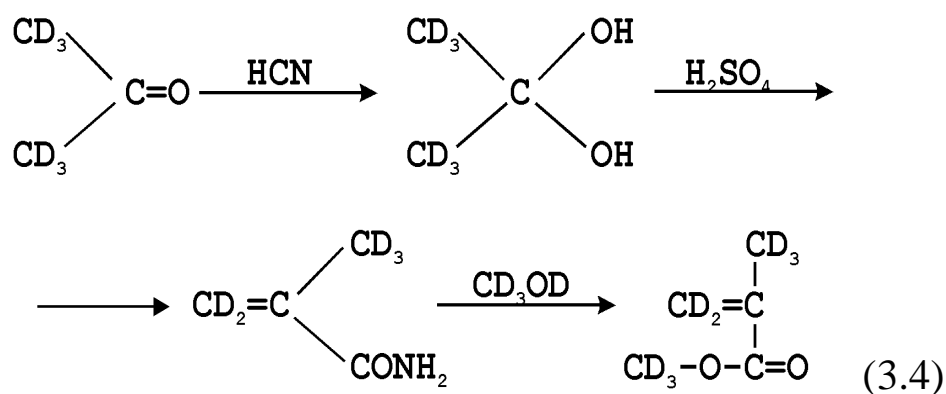
полимерной цепи – алифатических меркаптанов [Заявки Японии 57-96302,57-122402], тиоспирта (10^{-1} - 10^{-2} моль/л). Полимеризацию выполняют двухстадийным способом: на первой стадии при температуре 120-150°C в течении ~18 ч; на второй – температура постепенно повышается до 180°C.

В зависимости от достигнутой степени полимеризации ПС температура его вытягивания в волокно составляет 160-260°C.

3.1.3. Дейтерированные полимеры

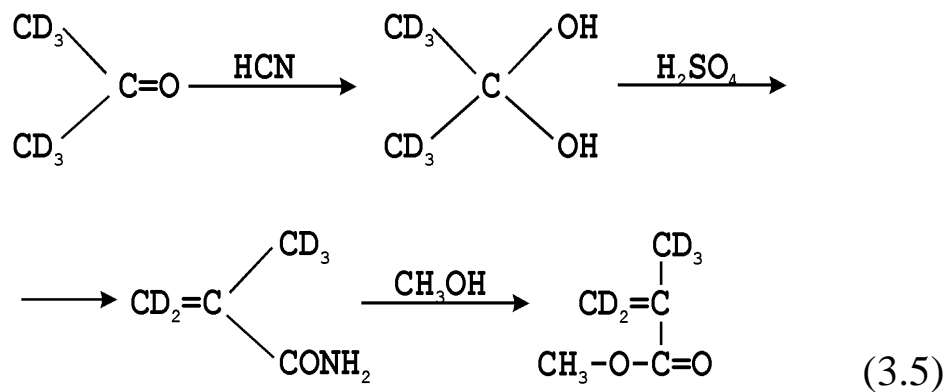
Физические и оптические свойства дейтерированных гомологов ПММА близки к немодифицированным полимерам. Показатель преломления полностью дейтерированного ПММА составляет 1,485 ($\lambda=650$ нм).

Первыми были получены волокна на основе полностью дейтерированного ПММА (ПММА-d₈). Мономер синтезирован с использованием в качестве исходного сырья метилацетона-d₆ (d:99%) с MeOH-d₄ (d:99, 5%):



Обычно требуется около 0,8 кг ацетона-d₆ и 0,55 кг MeOH-d₄ для получения 1 кг ПММА-d₈.

Для снижения себестоимости производства используется дейтерированный ацетон-d₆ и обычный метиловый спирт с целью получения частично дейтерированного ПММА (ПММА-d₅). При этом замещается 62,5% протонов дейтерием:



Условия синтеза дейтерированных полимеров в основных чертах отвечают режимам получения обычного ПММА, с использованием тех же инициаторов и регуляторов молекулярной массы. Так как дейтерированные мономеры отличаются более высокой скоростью полимеризации, реакцию можно проводить при более низкой температуре (<100°C [Заявка Великобритании 2007870]).

Известны ПОВ и на основе дейтерированного ПС (ПС-d₈) [143]. Его полимеризация благодаря обратному изотопному эффекту также происходит в более мягких условиях [Заявки Японии 57-142601, 57-81204], однако в следствии высокой себестоимости сырья промышленное изготовление волокон на основе этого материала неэффективно.

3.1.4. Материалы для термостойких полимерных оптических волокон

Использование ПОВ в аэрокосмической технике, а также автоматических системах (автомобилестроение и т.п.) имеют более широкие перспективы, так как в данных областях применения световодов дистанции передачи сигналов значительно короче (десятки метров), в сравнении с информационными линиями связи. Это снижает жесткость требований к светопрозрачности волокнам до 200-1000 дБ/км. Однако, одновременно выдвигается требование повышенной термостойкости волокна. Для наиболее широко применяющихся в качестве сердцевины ПОВ ПС и ПММА температура размягчения составляет всего лишь 100-105°C, в то время как необходимая их длительная эксплуатация при T=120-180°C. На практике же, содержание в полимере даже менее 1% остаточного

мономера приводит к снижению T_c ниже 90°C . Таким образом, допускается лишь кратковременное превышение температуры 80°C , однако полного возобновления оптических характеристик волокна после этого не происходит.

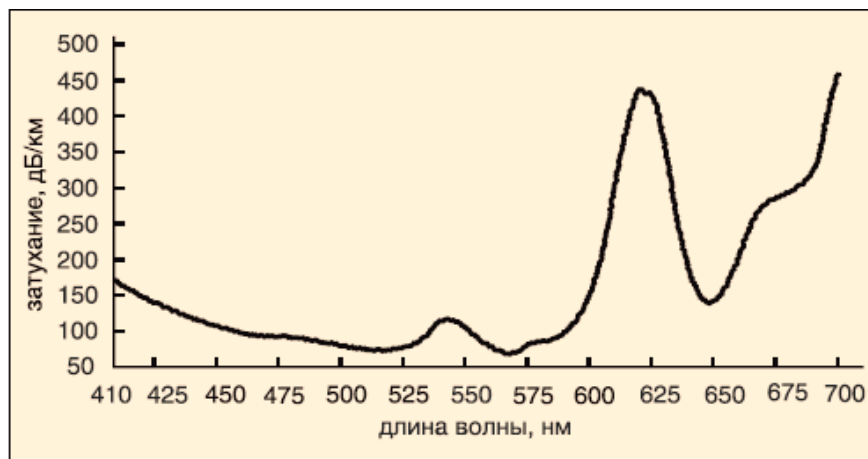


Рис. 3.3. Спектр затухания полиметилметакрилатового волокна. Минимум затухания приходится на 520 нм и 650 нм. Именно эти длины волн были выбраны для передачи на скоростях 100 Мбит/с и 1 Гбит/с соответственно

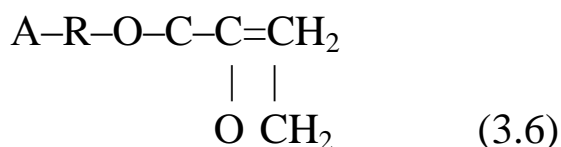
В определенных пределах термостойкость ПММА можно повысить, проводя полимеризацию при температурах выше T_c [Заявка Японии 57-81205, Заявка Великобритании 2089352]. Это относится также и к ПС [Заявка Японии 58-16163]. Однако, при высоких температурах синтеза становятся заметными процессы деструкции полимера, который отражается на прозрачности волокон.

В этой связи, значительная опытная работа проводится в направлении поиска других путей повышения термостойкости ПОВ. Во внимание принимаются как новые полимерные материалы, композиции сополимеров, так и модифицирования традиционных материалов разного типа низкомолекулярными добавками. Некоторое повышение термостойкости ПММА достигается использованием в качестве регуляторов молекулярной массы производных меркаптокислот, например, гликольдимеркаптоацетата, пентаэритритолтетрабис-(3-меркаптопропионата), 2-метоксибутил-3-меркаптопропионата и введением в реакционную смесь пластификаторов. Добавки в ПММА диетилфталату, антиоксидантов и дилаурилтиодипропионата позволяют получать ПОВ с оптическими

характеристиками, которые практически не изменяются при температуре эксплуатации $\sim 120^{\circ}\text{C}$. Температурный диапазон пригодности ПОВ из ПС- ядром можно распространить приложением к стиролу диизопропилфумарату [Заявка Японии 59-117513].

Волокна на основе ПММА, которые применяются в телекоммуникационных установках, имеют оптические потери от 0,6 до 3,5 дБ на длине волны 0,5 мкм (рис.3.3) [144]. В работе [145] описаны волокна из ПММА полученные фотохимической полимеризацией, качество которых сравнивается со стеклянными, кварцевыми, силиконовыми волокнами и полиамидными пленками.

Другое направление улучшения термосвойств ПОВ – использование разнообразных композиций сополимеров, в частности, сополимеров ММА и алкилметакрилатов с высоким содержанием углерода ($\text{C}=8\div 20$) [Заявка Японии 58-34404, Европ. Пат. 97325]:



параметры, которых характеризуются высшими значениями T_c , относительно ПММА. Здесь А – полициклическая и R – алкильная группы. Температурные исследования этих сополимеров показали, что для многих наблюдается снижение светопроходимости на 20 дБ/км в интервале к 70°C и на 150 дБ/км при высоких температурах. Однако, во всех случаях оптические потери были значительно ниже при сопоставлении результатов с данными для волокон с чистого ПММА.

Таблица 3.4.

Физико-механические показатели полимеров

Состав	Массовое соотношение Сополимеров	Температура размягчения $^{\circ}\text{C}$	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ММА+МА	9:1	132	78,0	4,0	3600
ММА+МА	8:1:1	130	94,4	4,4	3083
ФМ	-	180	81,0	3,8	3000

* α – Фторметилметакрилат.

Последние характеризуются ростом оптических потерь на 150 дБ/км при 70°C, которые затем увеличиваются на 1000 дБ/км после экспозиции 7 часов при 105°C. Лучшие результаты были получены для сополимера с составом: борнилметакрилат – ММА-МА (15:83:2), увеличение потерь после его выдержки в течение 6 час при T=125°C совсем не наблюдалось.

Среди других композиций отмечаются сополимеры ММА с малеиновым ангидридом, стиролом, амидами (N-фенилмалеинимид); продукты полимераналогичной реакции ПММА из диметилмочевинной; сополимеры стирол-акрилонитрил [146]. Термостойкость ПОВ увеличивается и при сополимеризации ММА с МАК (табл. 3.4 [147]). Как видно из данных табл. 4.7, повышенной температурой размягчения характеризуется и фторированный ПММА. Вообще, фторсодержащие полимеры вызывают интерес как с точки зрения повышения термостойкости ПОВ, так и в связи с направленным регулированием оптических свойств волокон, на чем мы еще остановимся дальше.

Наконец, рассмотрим альтернативные ПММА и ПС-прозрачные полимеры для ПОВ, которые отличаются высокой термостойкостью.

3.1.5. Поликарбонаты

Недостатком ПММА и ПС их сополимеров являются сравнительно низкие термостойкость и ударопрочность. Существенно выше эти показатели у поликарбонатов (ПК). Они представляют собой полиэферы двухатомных фенолов различного строения и угольной кислоты.

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°C. 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.

Способы получения ПК, обстоятельно изложенные в литературе [148]. Существуют различные методы изготовления оптоволокна с полый или твердой сердцевиной из поликарбоната, такие как метод капиллярной укладки, метод сверления и вытягивания [149], и метод диффузионной коэкструзии [150]. Однако влияние параметров экструзии на структурные, механические и оптические характеристики сердцевины оптического волокна из поликарбонатного полимера с использованием одношнекового экструдера широко не исследовано. Поэтому в работе [151] варьировали температурный градиент и скорость вытяжки, чтобы оптимизировать параметры изготовления и получить высококачественную сердцевину оптического волокна из поликарбоната. Для достижения целей использовалась одношнековая экструзионная машина вместе с различными методами характеристики.

В качестве материала сердцевины для изготовления оптического волокна были выбраны коммерческие гранулы поликарбоната (ПК) приобретенные у Chi Mei Corporation (Тайвань) с чистотой $\geq 99\%$ и относительной плотностью ($H_2O=1$) $1,20 \text{ г/см}^3$. Изготовление сердцевины поликарбонатного оптического волокна осуществлялось с использованием собственного одношнекового экструдера. Перед процессом экструзии полимер сушили в сушилке для полимеров при температуре 120°C в течение не менее 4 часов. Процесс сушки имеет решающее значение для устранения содержания влаги в полимере, поскольку влага будет задерживать пузырьки в сердцевине во время процесса экструзии. Несмотря на то, что T_g для ПК составляет 150°C , температура экструзии была установлена эмпирически на уровне выше 250°C , поскольку температура ниже этого приводит к непригодной морфологии волокна с сердцевиной из поликарбоната для приложений в оптических устройствах. Температуру сопла или матрицы устанавливали на $250, 270, 290$ и 310°C , и исследовали влияние этой температуры. Так как нагревательный элемент располагался вдоль шнека, то возникает градиент температуры за счет теплообмена с окружающей средой. Таким образом, рабочая температура должна быть высокой, чтобы поддерживать всю область оси вращения, чтобы иметь возможность сливать ПК при

температуре выше его температуры стеклования. При изготовлении сердечника из поликарбоната температуру в зоне подачи устанавливали на более низкое значение, чтобы избежать плавления полимера в зоне подачи и комкования в бункере. Тогда как в зонах сжатия и дозирования температура устанавливалась несколько выше, чем температура головки или сопла. Большая часть полимеров плавится в зоне сжатия, а последние частицы полимера плавятся в зоне дозирования перед его разгрузкой. При этом скорость шнека была зафиксирована на уровне 10 об/мин. Принципиальная схема экструдера показана на рис. 3.3а.

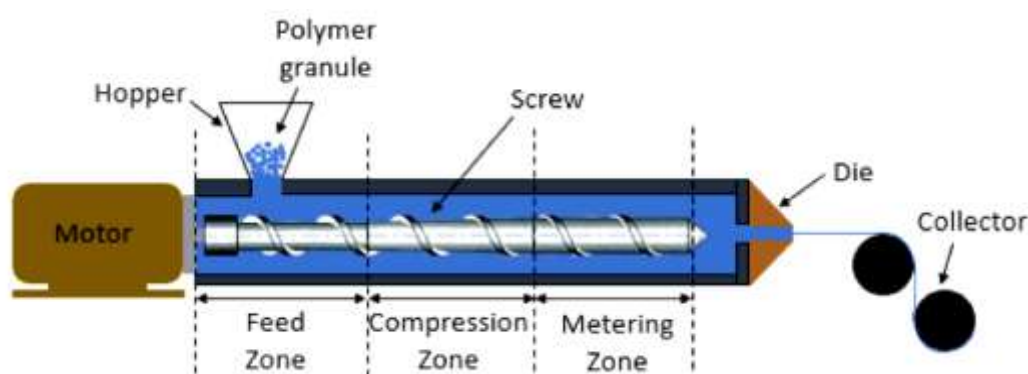


Рис 3.3а. Принципиальная схема одношнекового экструдера. Диаметр экструзионной головки составлял 1 мм, и в процессе экструзии средние колебания диаметра поддерживались на уровне ниже 10%.

Характеристика полимерного оптического волокна. Влияние температуры экструзии было охарактеризовано с точки зрения его оптических и термических свойств. Что касается оптических свойств, был проведен анализ светопоглощения, чтобы получить оптимальную температуру экструзии для сердцевины поликарбоната. Анализ светопоглощения проводили в видимом диапазоне на спектрофотометре UV-visNIR (Shimadzu UV-3600 Plus) при длине волны 200-700 нм. В этой характеристике поглощение света сердцевиной из поликарбоната, изготовленной при разных температурах, сравнивалось с исходным материалом. Гранулы ПК растворяли в дихлорметане и сушили в сушильном шкафу в течение 24 ч при 40°C на поверхности предметного стекла. Принимая во внимание, что для анализа поликарбонатного волокна после экструзии волокно разрезали на 2,5 см и уложили вместе, чтобы

сформировать плоскую поверхность. Позже образец волокна помещали в держатель образца и проводили анализ поглощения.

Инфракрасный анализ был проведен для дальнейшего подтверждения анализа поглощения света и наблюдения за деградацией любой функциональной группы для ПК, обработанного при различных температурах. НПВО-ИК анализ проводили на приборе Smart iTR (Thermo Scientific iS10), где образец помещали на кристалл и регистрировали спектр от 4000 до 500 см^{-1} . Затем широкополосный источник света с входной мощностью 10 мВт (THORLABS SLS201L/M) использовался для контроля способности ядра ПК передавать световой сигнал. Использовали волокно длиной 15 см и определяли выходную мощность. Принимая во внимание, что термостабильность образцов определяли с помощью термогравиметрического анализа (PerkinElmer, USA STA 8000). Структурный анализ был проведен с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для наблюдения за морфологией ядра ПК. Образец покрывали слоем платины в условиях вакуума и наблюдали с помощью микроскопа Hitachi TM3000. При этом механическое поведение волокна определяли с помощью испытания на растяжение. Скорость нагружения, используемая для проверки механических свойств волокна, составляла 10 мм/мин.

ПК - оптический материал, который сохраняет свои свойства в интервале температур от -137 к $130-140^\circ\text{C}$ [152]. Его шестимесячное исследование при $T=104^\circ\text{C}$ дает незначительное увеличение линейных размеров образцов. Обычно ПК имеет коэффициент преломления 1,58 и незначительную величину числа Абе, что делает его с оптической точки зрения подобным ПС. Были созданы также ПК с коэффициентом преломления от 1,58 до 1,65.

Переделывать ПК из расплава можно в интервале температур $240-300^\circ\text{C}$, он сохраняет в таких условиях стабильность в течение длительного времени и выдерживает кратковременное нагревание до 320°C . При этом необходимо сушка полимера до содержания влаги не более 0,01%, так как примеси воды в расплаве вызывают его разложение.

К другим достоинствам ПК можно отнести гибкость материала и высокую сопротивляемость к воздействию химических веществ. Он характеризуется также достаточно высокой ударной прочностью, низким уровнем влагопоглощения. Однако вязкость расплава ПК в диапазоне температуры формования много выше вязкости расплавов

ПММА или ПС. Как следствие, он хуже формируется и отличается значительным двулучепреломлением. Кроме того, ПК имеет низкую твердость поверхности.

В настоящее время разработаны ПОВ с ядром из ПК, рассчитанные для работы при 100°C, которые характеризуются уровнем оптических потерь 1000 дБ/км в интервале длин волн 770-950 нм [153].

Экспериментально продемонстрировано изготовление сердцевины поликарбонатного полимерного оптического волокна с использованием различных температур экструзии и скоростей вытяжки [154]. Температура экструзии оказывает значительное влияние на характеристики волокна. Оптимальная температура, при которой волокно проявляло наилучшие тепловые и оптические свойства, составляла 290 °С, однако при более высокой температуре из-за деструкции полимера волокно теряло свои свойства для распространения света. На механические свойства волокна влиял его диаметр. Увеличение скорости вытяжки до 20 об/мин привело к уменьшению диаметра волокна до ~341 мкм, а модуль Юнга и предел прочности при растяжении увеличились до 2,12 и 119,06 МПа соответственно.

Были попытки применения в волоконной оптике и полиамидов [Заявка Великобритании 2140582]. Обычный полиамид является кристаллическим материалом и, следовательно, малопрозрачным. Для получения прозрачных аморфных полиамидов применяют дикарбоновые кислоты с достаточно разветвленными радикалами, которые препятствуют образованию водородных связей и кристаллических структур.

Полиамиды имеют показатель преломления 1,5-1,6 и характеризуются прозрачностью в видимой области до 85% для образцов толщиной 2-4 мм мм [155]. Полиамид увеличивается в объеме на 0,2% при увеличении относительной влажности среды на 50%.

Производство аморфного полиамида в несколько раз дороже традиционных оптических пластмасс, тем не менее его высокая химическая и термостойкость позволяет рекомендовать такие материалы как сердцевину для ПОВ. Спектрально-люминесцентные свойства полиамидов исследовались в работах [156, 157, 158]. Фирмой Динамит Нобель АГ разработаны волокна с ядром из аморфного полиамида на основе метилового эфира изо- или

терефталевой кислоты и 2, 2,4-триметилгексаметилендиамина. Область прозрачности таких световодов с оболочкой из винилиденфторидтетрафторэтилену располагается около 800-900 нм и рабочий диапазон температур превышает 100°C.

Сходные с полиамидом оптические и термомеханические характеристики имеет полисульфон. Это высокотемпературная пластмасса с показателем преломления 1,633 и прозрачностью до 85%. Температура эксплуатации этого материала охватывает область от – 75 к 160°C. Технология получения полисульфона отличается высокой температурой, что требует специального оборудования. Хотя это увеличивает себестоимость продукции, однако полисульфон незаменим, если наряду с высокотемпературными рабочими режимами использования изделий необходима высокая их стойкость к химическим веществам.

Фоточувствительные полиимидные материалы на силиконовой основе используются в качестве многомодовых волокон на длине волны 1550 нм с оптическими потерями 0,5-1,0 дБ/км [159, 160]. В этом же диапазоне используются, и полимеры С20 и С21 описаны в [161], которые имеют оптические потери 0,1-0,2 дБ/см. Полимеры без галогенов имеют оптические потери большие - 1,0-1,5 дБ/см. С увеличением уровня галогенов в полимерах можно снизить оптические потери до 0,3 дБ/см. Описаны также полимеры с оптическими потерями $11,0 \pm 0,3$ дБ на длине волны 1,3 мкм.

В связи с появившимися сообщениями о создании термостойких ПОВ с сердцевиной из терморепактивных пластмасс здесь уместно охарактеризовать некоторые из представителей этого класса, оптические свойства которых позволяют создавать световод на их основе.

3.1.6. Аллиловые полимеры

Наиболее перспективными в этом плане являются аллиловые полимеры, среди которых широкое распространение получил ПДЭГБАК. На его основе отработана технология синтеза светопрозрачных стержней из ГПЗ.

Мономер ДЭГБАК представляет собой органический сложный эфир (см.стр.ххх). Кроме ДЭГБАК, для получения алиловых полимерных материалов используют диаминовые производные

других многоатомных спиртов, например, этиленгликоля и пропиленгликоля, аллиловые эфиры фталевых кислот, триаллилцианураты [162]. Использование последних приводит к получению оптических материалов с уменьшенной усадкой при отверждении и более высокой термостойкостью [Пат. 4205154 США].

С целью создания оптических материалов с высшим показателем преломления предложено использовать галогенсодержащие алифатические или циклические аллиловые соединения типа алиловых эфиров нафталиндикарбоновых кислот [Заявка Японии 57-8806].

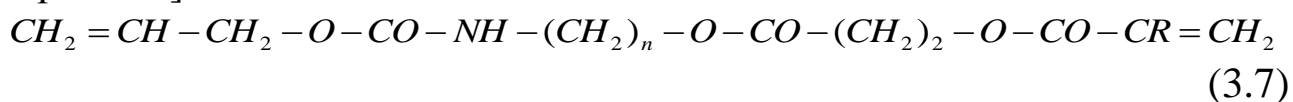
Вследствие пониженной реакционной способности алиловых производных в сравнении со стиролом или ММА, полимеризацию ДЭГБАК и его аналогов проводят в присутствии пероксидных инициаторов в более жестких условиях относительно режимов синтеза виниловых и акриловых полимеров. В качестве инициаторов используют пероксиды типа пероксикарбонатов, пероксиэфиров и диацилпероксидов [163]. Наряду с применением пероксидных инициаторов для полимеризации алиловых мономеров предложено использовать соединения типа 2, 2-азодиизобутиронитрила [Заявка Японии 60-124603], а также УФ – инициацию и синтез под воздействием ионизирующего излучения [Пат. 42737999 США].

При нагревании ДЭГБАК и родственных мономеров ниже 85°C образуется растворимый линейный форполимер с молекулярной массой от 7000 до 19000 в зависимости от типа инициатора. Пространственно – сетчатая структура образуется при дальнейшем подъеме температуры. Изучение кинетики полимеризации ДЭГБАК показало, что в присутствии пероксикарбонатов процесс протекает без индукционного периода, а порядок реакции по инициатору составляет 0,79. По результатам кинетических исследований полимеризации ДЭГБАК и сополимеризации этого мономера с другими алилкарбонатами [164, 165] можно сделать заключение о целесообразности ступенчатого подъема температуры во время синтеза.

По мнению авторов [166] и в соответствии с предложенной ими кинетической схемой, сравнительно низкие значения молекулярных масс линейного полимера, образующегося на первой стадии синтеза ПДЭГБАК, связаны с явлением дегградации передачи цепи. На более поздних стадиях полимеризации (сшивание) процесс

характеризуется вторым порядком по мономеру, вплоть до 80%-ной конверсии с энергией активации 10^4 - 10^7 кДж/моль.

Для расширения диапазона оптических и механических характеристик алиловых полимеров практикуется сополимеризация ДЭГБАК с различными мономерами. На основе композиций ДЭГБАК – диалилфталат синтезирован ряд материалов с $n_D=1,4943$ - $1,5733$ и числом Аббе от 31,5 до 58,9. Светопрозрачные сополимеры диалилмалоната и стирола сочетают механическую прочность и теплостойкость до 260°C [Пат. 100942 Великобритании]. Практический интерес представляют также материалы на основе смешанных алилово-акриловых мономеров типа [Пат. 2363546 Франции]:



где $R=\text{H}$; CH_3 ; $n=1-4$.

ПДЭГБАК может выдерживать длительное влияние температур, на 30 - 60°C выше, чем ПММА, и подвергаться кратковременному тепловому воздействию до 160°C без значительного ухудшения оптического и механического качества. Сопротивляемость к абразивному износу у него в 4-5 раз выше, чем в ПММА. Полиаллиловые материалы устойчивы также к атмосферному воздействию, действию органических растворителей, разбавленных растворов кислот и щелочей. Они обладают устойчивостью к биологическим средам, высокой стойкостью к старению, причем их механическая деформация не сопровождается ухудшением светопропускания.

Для получения термореактивных прозрачных пластмасс в качестве исходного сырья можно также использовать олигоэфиракрилаты. Они являются аналогами ММА и, полимеризуются по радикальному механизму, образуют трехмерную сшитую структуру. Показатели преломления таких материалов варьируются в пределах $1,49$ - $1,55$ [167]. В заключение отметим, что пластмассы выдерживают резкие изменения температуры лучше, чем неорганическое стекло. В диапазоне допустимых эксплуатационных температур элементы из оптических пластиков могут подвергаться многократным циклическим температурным изменениям без потери качества.

3.1.7. Фторсодержащие полимеры

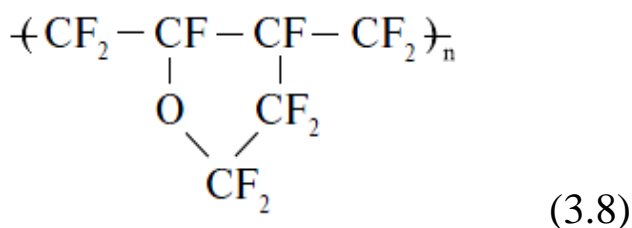
Появившиеся недавно на рынке ПОВ на основе перфторированных (с высоким содержанием атомов фтора) аморфных полимеров (ПФП), лишены недостатков, присущих ПОВ на основе ПММА. Атомы водорода в ПФП заменены на атомы фтора, и поскольку основные линии поглощения колебательного и деформационного спектров С-Ф связей сдвинуты в более длинноволновую область спектра, поглощение оптического сигнала в материале волокна существенно уменьшается. В диапазоне 800-1300 нм оно не превышает 15-25 дБ/км, что позволяет использовать те же источники и приемники излучения, которые применяются в оптических сетях связи на основе кварцевых оптоволокон. Низкий уровень ослабления оптического сигнала в широком спектральном диапазоне дает возможность повысить пропускную способность ПФ-ПОВ, используя технологию мультиплексирования VDM – смешения сигналов с различными длинами волн, когда по одному светопроводящему каналу распространяется несколько лучей с различной длиной волны.

Основные потери в ПММА ПОВ происходят из-за инфракрасного (ИК) поглощения, релеевского рассеяния и ультрафиолетового поглощения. Поскольку основное затухание в ПММА связано с колебательными гармониками связи С-Н, появление перфторполимеров (ПФП) открыло новую страницу в истории ПОВ. Аморфные перфторполимерные материалы существенно отличаются от ПММА по двум характеристикам: во-первых, по диапазону пропускаемых волн (от 600 до 1300 нм), во-вторых – потери в этом диапазоне составляют менее 50 дБ/км. Такое снижение потерь позволяет увеличить дальность передачи, а изменение диапазона – использовать менее дорогое оборудование, разработанное для кварцевого оптического волокна (диапазон 800-1300 нм). Перфторполимеры на длине волны 1300 нм вносят потери менее 20 дБ, менее 30 дБ на 800 нм и до 60 дБ на 650 нм.

На сегодня самое низкое ослабление в ПФ ПОВ составляет порядка 15 дБ/км на длине волны около 1300 нм, при этом теоретический минимум – менее 1 дБ/км. Однако эти результаты получены для волокна диаметром 100-150 мкм.

Ведущим мировым производителем ПОВ на основе ПФП является японская фирма Asahi Glass, по лицензии которой подобные

ПОВ выпускает и фирма Nexans Research Center (Франция). В США такие ПОВ производит фирма Chromis Fiberoptics. Фирма Asahi Glass выпускает ПОВ марки Lucina из полимера СУТОР (на основе фторбутиленвинилового эфира) с температурой стеклования 108 °С. Благодаря алициклической структуре элементарного звена макромолекулы СУТОР мало подвержены ориентации в процессе вытяжки волокна, что в свою очередь уменьшает потери, связанные с рассеянием оптического излучения [168].



Замещение водорода фтором в структуре полимеров снижает показатель преломления материалов, а также смещает окно прозрачности в длинноволновую область (уменьшается поглощение в области (С-Н) -обертонов). Высокая прозрачность фторсодержащих композиций в принципе дает возможность рассматривать их как кандидаты в материалы для ядра ПОВ. При этом, процент замещения связей (С-Н) фтором должен составлять не менее 50%, так как при более низких соотношениях вибрационные колебания (С-Н) – групп остаются серьезным фактором влияния на интенсивность поглощения света средой.

Снижение показателя преломления также положительным образом влияет на прозрачность полимера, так как при этом снижается интенсивность релеевского рассеивания. Однако низкий показатель преломления затрудняет выбор материала для оболочки таких волокон.

Снижение интенсивности поглощения ИК – полос (С-Н) – колебаний с увеличением показателя преломления среды можно было бы добиться не фторированием, а, например, хлорированием полимеров, однако последнее снижает теплостойкость волокон.

Поэтому фторсодержащие полимеры в настоящий момент рассматриваются главным образом как материалы для оболочки ПОВ и прежде всего ПОВ на основе ПММА. Для получения световода с сердечником из этого материала показатель преломления покрытия

должен быть не более 1,45. Это условие достигается, если фторированные полимеры содержат более 30 мас.% фтору.

В настоящее время синтезирована широкая гама полимеров на основе фторпроизводных акриловой кислоты, сложных эфиров метакриловой кислоты и фторированных спиртов, а также различные сополимеры α -фторакрилатов с алкил- и циклоалкилметакрилатами.

Эфиры общей формулы:



где $R = CH_3, H$; $X = CH_3, H$; $m = 2-10$; $n = 2-6$, получают из алифатических α -метиленкарбоновых кислот, в которых алкенильный радикал связан с карбоксильной группой, имеющей от 2 до 3 атомов углерода, и фторированных спиртов: $HCF_2(CF_2)_n CH_2OH$. При этом установлено, что такие полимеры обладают достаточной технологичностью для производства ПОВ при условии $m \geq 1$.

Свойства гомополимеров рассмотренного строения приведены у табл. 3.5 [169]. Как материалы покрытия в литературе рассматриваются фторакрилаты и с более разветвленной структурой: (3.10)

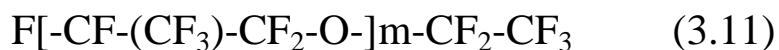
где $R = CH_3, H$; $X = CF_3, H$. Полимеры на основе этих соединений имеют показатель преломления близкий до 1,4.

Таблица 3.5.

Свойства гомополимеров фторакрилатов на основе мономеров типа $CH_2 = C(CH_3) - COOR$

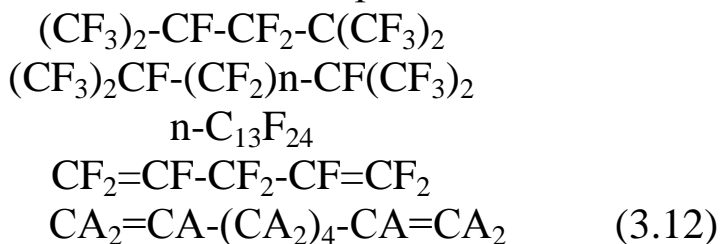
R	T_c, °C	n_D²⁰	R	T_c, °C	n_D²⁰
CH ₂ CF ₃	73	1,4107	CH ₂ CF ₂ CFHCF ₃	50	1,4010
CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	75	1,4200	C(CH ₃)CF ₂ HCF ₃	65	1,4005
CH ₂ CF ₂ CF ₃	72	1,395	CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇	89, 5	1,3672
CH ₂ CH(CF ₃) ₂	75	1,392	C(CH ₃) ₂ CF ₂ CF ₂	93	1,4200
CH ₂ CF(CF ₃) ₂	79	1,3800			

Наименьшие величины показателя преломления имеют полностью фторированные полимеры. Однако много фторсодержащих полимеров, такие, как политетрафторэтилен ($n=1, 35$), характеризуются высоким светорассеянием, что делает их малопригодными для оболочки ПОВ. Эти оптические свойства определены надмолекулярной структурой таких материалов (кристалличность). Так, например, перфторалкилы общей формулы:



при $m=9$ имеют коэффициент рассеивания в два раза ниже, чем у кварца [Пат. 3779627 США]. Однако при таком молекулярном весе эти продукты находятся в жидком состоянии и твердыми в обычных условиях их можно получить лишь при $m>1000$. В то же время, интенсивность светорассеяния с ростом m возрастает и превосходит показатель для кварца в 40 раз уже при $m=43$. Облучение политетрафторэтилена приводит к увеличению его прозрачности и работы в этом направлении интенсивно развиваются в последнее время [170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179]. Применение перфторполимеров для получения градиентов описано во многих работах. Такие полимеры имеют низкие оптические потери, термически стойкие и используются для передачи сигнала на расстояние 500-1000 м.

Использование гомополимеров в качестве оболочки ПОВ ограничено и другими обстоятельствами, в частности плохой совместимостью с материалом ядра. Так, из доступных полимеров политетрафторпропилметакрилат имеет недостаточную адгезию к ПММА. Другие, хотя и удовлетворяют требования к качеству склеивания с сердечником световодов на основе ПММА, но имеют высокую себестоимость. К таким относятся политрифторэтил, полигексафторизопротилметакрилат, а также соединение типа (6), где $m=1-4$, $n=3-15$; $X=CF_3$. Поэтому широко практикуется использование сополимерных систем. В таких композициях, состоящих из двух или больше компонентов, меняя рецептуру состава, можно закономерно изменять комплекс оптических свойств (показатель преломления, кристалличность) и придавать материалу требуемые адгезионные характеристики. В качестве исходных реагентов предложены [Пат. 3779627 США] полностью фторированные производные этилена и пропилена:



Их сополимеры и смеси полимеров в различных комбинациях довольно прозрачны и, как показали рентгеноструктурные исследования, доля кристаллических областей в образцах составляет менее 1%.

Удовлетворительные характеристики имеют ПОВ при использовании в качестве оболочки сополимера, изготовленного на основе тройной мономерной композиции А: В: С с большим удельным весом первой компоненты, которая выбирается из фторированных соединений акрилового или метакрилового рядов [180]. Добавка В – винильный мономер с гидрофильным радикалом – вводится для улучшения склеивания оболочки и ядра, повышения водо – , масло – и термостойкости ПОВ. Его содержание рекомендуется в пределах 0,05-10%. В этих пределах уже проявляется влияние добавки и, в то же время, не ухудшается прозрачность волокон и сохраняется низкий показатель преломления покрытия. Добавку С используют для придания материалу требуемого значения показателя преломления и температуры стеклования и в этом качестве могут выступать метакрилаты, акрилаты, стирол в количестве до 10%. Как компоненту В можно использовать акриловую и метакриловую кислоты, глицидилметакрилат, *α*-винилпирролидон, моноэфиры ненасыщенных карбоновых кислот.

Склонность к кристалличности тетрафторэтилена можно снизить введением сомономерных звеньев типа гексафторпропилена в количестве не менее 25%. На практике хорошо себя также зарекомендовали его сополимеры из винилиденфторидом (60-80%). Они аморфны, имеют низкую температуру плавления, хорошую адгезию к ПММА, термостойки и обладают высокой механической прочностью [181, 182].

Возможны и более сложные конструкции на основе тетрафторэтиленовых (Т) и винилиденовых (В) звеньев типа:



где $n=1-2$ и X – фрагмент статистического сополимера Т и В. Соотношение Т:В должно быть менее 5, так как в ином случае снижается прозрачность материала и его адгезия к ПММА. При $\text{T}:\text{B}<0,2$ эффект фторирования не проявляется. Термостойкость таких полимеров определяется условием числа структурных элементов во фрагменте X менее 6.

Хорошими оптическими свойствами обладают сополимеры винилиденфториду и с другими фторированными соединениями, например, гексафторпропиленом [Пат. 665395 Бельгии]. Состав с содержанием последнего 40% при 80°C переходит в жидкое состояние, что позволяет наносить покрытие на волокно

протягиванием его через ванну. Однако при комнатной температуре такие продукты все же сохраняют липкость, что требует нанесения вторичного покрытия из других полимеров.

Винилиденфторид и фторалкены полимеризуются в суспензии или эмульсии под давлением с использованием редокс-катализаторов и перекисных инициаторов. Для этих соединений все же сохраняется риск увеличения кристалличности структуры в процессе эксплуатации волокон, особенно при повышенных температурах.

Сополимеризацию можно использовать и для повышения термостойкости фторсодержащего материала оболочки. Для этого пригодны метакрилаты и акрилаты структуры:



где $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7$; $\text{R}_f=\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_3, \text{C}_2\text{F}_4\text{H}, \text{CF}(\text{CF}_3)_2$.

Удобно использовать также системы, в которых один мономер выбирается для повышения термостойкости, а другой – улучшает адгезию к ПММА. Как пример можно указать сополимер октафторамилметакрилат-тетрафторпропилметакрилат (60:40) [Заявка Великобритании 2089352].

Для фторакрилатов найдено, что термостойкость увеличивается также при их сополимеризации из ПММА и использовании в качестве регулятора молекулярной массы триэтиленгликоль-димеркаптана или пентаэритритолтетрабистиогликолятов.

Заслуживают внимания термостойкие свойства фторпроизводных α -фторакриловой кислоты (табл. 3.6), которые можно и дейтерировать.

Таблица 3.6.

**Свойства гомополимеров α -фторакрилатов типа
 $\text{CH}_2=\text{CF}\text{COOR}$**

R	T_с, °C	T_д, °C	n_D²⁰
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	105	350	1,37
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	103	336	1,40
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	111	330	1,37
$\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	118	341	1,36
CH_2CF_3	104	339	1,39

Гомополимеры, а также сополимеры этих соединений из алкил- и циклоалкилметакрилатами, характеризуются высокой температурой стеклования и деструкции, повышенной гибкостью. Полимеризацию фторалкиловых эфиров метакриловой и *α*-фторакриловой кислот проводят с использованием тех же инициаторов, что и для получения ПММА, а также фторорганического пероксидов $[(\text{HCF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$; $(\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ с теми же регуляторами молекулярной массы полимера. Известно негативное влияние на полимеризацию фторакрилатов растворенного в реакционной массе кислорода, что обуславливает требование дегазации смеси. Синтез поли-*α*-фторакрилатов легко идет по анионному, а также по радикальному механизму. Получение фторметакрилатов рекомендовано проводить в автоклаве (50 атм. 50-70°C).

3.1.8. Оптические волноводы на основе целлюлозы и шелка паука

Изготовление зеленых оптических волноводов на основе целлюлозы и шелка паука позволяет обрабатывать новые биосовместимые материалы. Волокна регенерированной целлюлозы используются в качестве сердцевины, а рекомбинантно полученные белки шелка пауков eADF4(C16) используются в качестве материала оболочки. Обнаруженное расслоение между сердцевиной и оболочкой можно обойти, используя модифицированный белок шелка паука с устойчивым связывающим целлюлозу доменом, обеспечивающим постоянную адгезию между ядром целлюлозы и оболочкой из шелка паука. Используемые материалы паутины были оптически охарактеризованы, и была определена теоретическая максимальная скорость передачи данных [183]. Результаты показывают, что оптические волноводные структуры перспективны, например, для медицинских приложений в будущем.

В основе полимерных оптических волокон лежит сердцевина, окруженная одной или несколькими оболочками с более низкими показателями преломления. Эти волокна преимущественно используются в приложениях на короткие расстояния, например, в электронных устройствах и медицинских приложениях, например, для фотодинамической терапии (ФДТ) или оптогенетической стимуляции [184, 185, 186]. Однако из-за их производства из

синтетических ресурсов и условий обработки в агрессивных растворителях или при высоких температурах желательно применять более экологически безопасные и биосовместимые подходы. Здесь описана одна такая система, в которой впервые регенерированная целлюлоза (RC) и рекомбинантный шелк паука перерабатываются в светопроводящую структуру с целлюлозой в качестве сердцевины и рекомбинантным шелком паука в качестве материала оболочки. Что касается факторов окружающей среды, преимущества этих материалов очевидны, поскольку целлюлоза получается из повторно выращенного растительного материала, а микроорганизмы могут производить рекомбинантные белки шелка пауков в крупномасштабных биореакторах. Превосходная биосовместимость целлюлозы в сочетании с биосовместимостью и экранирующими свойствами рекомбинантного шелка паука делают эти новые оптические волокна многообещающей альтернативой для медицинских применений. Оба материала в целом имеют большой потенциал для использования в оптоэлектронных устройствах благодаря своим оптическим свойствам. Здесь взаимодействие материалов со светом может быть специально изменено в зависимости от их использования. Целлюлоза была переработана в искусственно упорядоченные структуры, такие как фотонные кристаллы, хиральные нематические жидкие кристаллы и стопки Брэгга, а также в неупорядоченные структуры, такие как случайные лазеры для манипулирования светом в заданном направлении.

Целлюлоза была переработана в искусственно упорядоченные структуры, такие как фотонные кристаллы, хиральные нематические жидкие кристаллы и стопки Брэгга, а также в неупорядоченные структуры, такие как случайные лазеры, для целенаправленного управления светом. Кроме того, целлюлоза и ее производные также применяются в органических светодиодах, гибких сенсорных экранах, солнечных элементах, а также в оптических волокнах. Для оптических волокон была подготовлена пористая двухъядерная структура волокна, используя коммерчески доступные трубки из бутирата целлюлозы (показатель преломления 1,475) с различными диаметрами в качестве материала сердцевины и оболочки соответственно. Затем пространство между этими трубками было заполнено полидисперсным порошком гидроксипропилцеллюлозы (показатель преломления 1,337) для получения внутренней оболочки с более низким показателем преломления, что привело к

изготовлению оптических волокон из двух типов биоразлагаемой целлюлозы. Переработанная непосредственно в оптическое волокно целлюлоза служила для датчиков воды. Целлюлозу растворяли в ионной жидкости [EMIM]OAc и коагулировали в воде с образованием регенерированного волокна путем сухоструйного мокрого прядения. Регенерированное целлюлозное волокно затем покрывали ацетатом целлюлозы. Полученные биополимерные оптические волокна (биоПОВ) достигли минимума затухания 5,9 дБ/см на длине волны 1130 нм. Исследовали потенциал оптических волокон на основе целлюлозы для передовых инженерных приложений, что было достигнуто путем растворения микрокристаллической целлюлозы в бинарной системе растворителей, состоящей из DMAc/LiCl, и последующей ее коагуляции в этаноле с образованием волокна. Волокна были оптически охарактеризованы как без ацетата целлюлозы, пропионата ацетата целлюлозы и бутирата ацетата целлюлозы в качестве покрытий, так и с ними. Здесь волокна показали минимум затухания 0,56-0,82 дБ/см на длине волны около 860 нм, в зависимости от структуры оболочки. Кроме того, был определен предельный предел потерь при передаче оптических волокон из целлюлозы. Это показало, что оптические волокна на основе целлюлозы могут заменить волокна на основе ископаемых в будущем, если внешние потери будут уменьшены.

Для оптических структур на основе шелка показано, что шелк тутового шелкопряда из *Bombyx mori* может быть переработан в отдельно стоящие биологические матрицы, демонстрирующие прочность материала, чтобы выдерживать использование при комнатной температуре в условиях окружающей среды, одновременно демонстрируя высокое оптическое качество (около 92% в видимом диапазоне). Кроме того, был продемонстрирован прямой биопечатный волновод, изготовленный из гидрогелей белка шелка *Bombyx mori*, просто напечатав его на подложке из боросиликатного стекла (показатель преломления 1,52), который показал более низкий показатель преломления, чем волокно белка шелка (показатель преломления 1,54). Также был изучен способ производства биосовместимых оптических волноводов путем объединения полосы пленки с гидрогелем, оба из которых сделаны из шелка *Bombyx mori*. Объединив морфологию гидрогеля, в которой основным фактором показателя преломления является вода, с сухой

пленкой, создали функциональную пленку/гелевую трубку, которая успешно направляет свет. Все эти исследования сочетали в себе аналогичный подход использования только одного компонента и окружающей среды в качестве «оболочки» с низким преломлением, что делало эти волокна менее полезными и очень хрупкими в большинстве сред и приложений. Гелеобразные или порошкообразные структуры также не устойчивы к повреждениям извне. Это критически важные параметры, если эти волокна должны использоваться в технологических или медицинских целях. В этих публикациях уже предполагалось, что целлюлоза и белки шелка являются многообещающими кандидатами для изготовления новых биосовместимых оптических волноводов, однако до сих пор литература была сосредоточена только на использовании белков шелка *Bombyx mori*.

Литература, посвященная целлюлозе в сочетании с рекомбинантными белками шелка пауков, немногочисленна. Шелк паука был смешан с целлюлозой, чтобы получить более прочные волокна, чем волокна, сделанные только из шелка паука. Два метода показали, что метка, связывающая целлюлозу, рекомбинантно присоединена к белку шелка паука, но сосредоточена на взаимодействии с кристаллами наноцеллюлозы в губках. Полученные данные подтвердили теорию о том, что сочетание обоих материалов дает материал, механические свойства которого превосходят свойства отдельных материалов. Кроме того, рекомбинантные белки шелка пауков представляют собой еще более многообещающий подход в оптических приложениях, чем шелк *Bombyx mori*. Он производится рекомбинантно, а это означает, что желаемые модификации могут быть встроены для улучшения оптических и механических свойств. В исследованиях именно это свойство было ключом к созданию возможных световодов с использованием белка шелка паука с целлюлозосвязывающим доменом (CBD), разработанного и произведенного для получения стабильной структуры ядра-оболочки волокон целлюлозного ядра. Это приводит к первому успешному сочетанию регенерированной целлюлозы и рекомбинантного паучьего шелка для изготовления оптического волокна.

Для медицинского применения оптические волокна должны удовлетворять ряду требований. Они должны быть биосовместимыми и стерилизуемыми, а также обеспечивать высокую степень передачи. И целлюлоза, и шелк паука являются биосовместимыми

соединениями. Эти два материала уже используются в различных медицинских целях, таких как перевязки ран, тканевая инженерия и системы контролируемой доставки лекарств. Изготовленные волокна можно было бы стерилизовать с помощью EtOH, и все используемые материалы обладают высокой пропускной способностью. Возможные стандартные приложения в медицине включают в себя передачу данных, считывание, управление эндоскопическим изображением или освещение. Чтобы обслуживать широкий спектр приложений, все больший объем данных должен передаваться за более короткий период времени из-за растущей цифровизации. Исходя из этого, была рассчитана зависимость теоретической скорости передачи данных от длины изготовленного волокна для выполнения производительности современного кабеля Ethernet 10 Гбит/с. Изготовленное волокно RC-eADF4(C16)-CBD длиной от 0,48 до 1,29 м может удовлетворить это требование. По сравнению с полимерными оптическими волокнами на основе синтетических материалов это является существенным ограничением полезной длины для технических приложений. Однако в медицинских приложениях обычно требуется всего несколько сантиметров. При этом не менее ~0,5 м оптического волокна можно было хирургическим путем ввести в ткань человека или животного. Биосовместимое волокно находится в контакте с живой тканью, а вне ткани его можно затем соединить с другим полимерным оптическим волокном, биосовместимым или небiosовместимым.

В дополнение к биологическому зондированию этот подход также позволяет использовать оптические волокна для оптогенетической стимуляции и фотодинамической терапии (ФДТ). Основным преимуществом является то, что оптические волокна на основе целлюлозы имеют наименьшее затухание в диапазоне длин волн, где биологическая ткань имеет наибольшую глубину проникновения для тех же длин волн. В результате оптические волокна не нужно имплантировать непосредственно в ткань-мишень, а нужно всего лишь в нескольких миллиметрах от нее. Это позволяет избежать повреждения каких-либо дополнительных окружающих тканей. В области оптогенетики оптические волокна могут быть использованы для характерной оптогенетической системы $V_{ph}P_1$ - $P_{ps}R_2$, чувствительной к 740-780 нм. Таким образом, могут активироваться несколько типов клеточных процессов.

При ФДТ обычные фотосенсибилизаторы имеют пик поглощения около 600-700 нм. Свет с большей длиной волны также предпочтителен, потому что он может проникать глубже в ткани, что позволяет воздействовать на более крупные ткани-мишени. Свет может быть доставлен от лазера, светодиода или лампы через оптическое волокно к фотосенсибилизатору. Между светом, фотосенсибилизатором и кислородом происходит реакция, направленная против рака. Таким образом, биосовместимые оптические волокна, состоящие из целлюлозы и рекомбинантного шелка пауков, отвечают многим требованиям в области медицины. После соответствующего использования и целлюлоза, и шелк могут подвергаться биологической деградации. Если необходимо избежать биоразложения, всегда можно покрыть эти биоПОФ дополнительными материалами, которые либо замедляют, либо предотвращают биоразложение. Таким образом, успешная комбинация обоих материалов в качестве оптических волокон может иметь большой потенциал применения в будущем благодаря многим упомянутым полезным свойствам. В этом контексте важно дополнительно оптимизировать производство целлюлозных волокон, чтобы уменьшить внешние эффекты затухания. Для процесса покрытия следует использовать подходящую систему неполярных растворителей, чтобы предотвратить образование дополнительных дефектов целлюлозы.

Раздел 4. Факторы светоослабления в полимерах

Светоослабление в ПОВ определяется как свойствами материала сердечника, так и покрытия. Распространяющийся по волокну свет ничтожно слабо проникает внутрь материала оболочки и, следовательно, коэффициент поглощения последней здесь играет второстепенную роль. Это утверждение можно проиллюстрировать спектрами пропускания кварцевого оптического волокна с полимерным покрытием и самого полимера, которые показаны на рис. 4.1. Хотя в спектре волокна и наблюдаются полосы поглощения колебаний (С-Н)-групп, входящих в структуру полимера, однако следует обратить внимание на различие масштабов, в которых приведены эти зависимости. Из данных рис. 14 б следует, что возрастание уровня потерь в материале оболочки на три порядка инициирует рост оптических потерь в волокне лишь в десять раз.

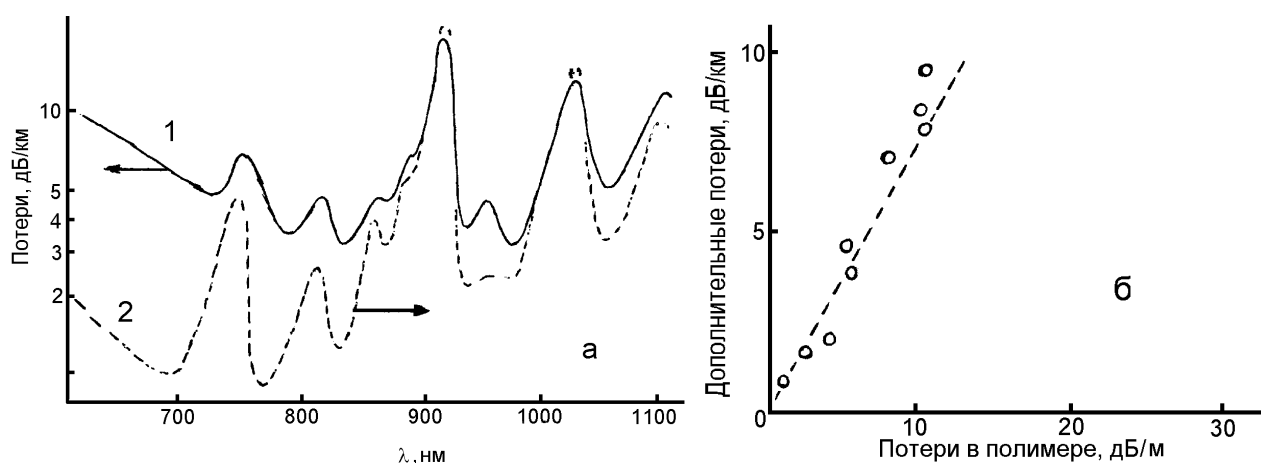


Рис. 4.1. Светопотери в кварцевом волокне с полимерным покрытием (1) и в самом полимере покрытия (2) (а); влияние прозрачности полимера покрытия на дополнительные потери в световоде (б)

В описанном примере оптические потери в материале покрытия обусловлены главным образом поглощением. Более существенно прозрачность световодов снижается если светоослабление в материале оболочки определяется рассеянием, например, в случае его кристаллической структуры. Кроме того, между сердечником и покрытием должен существовать надежный оптический контакт. Если склеиваемость сердечника и покрытия неудовлетворительна, то дополнительно возрастают оптические потери и одновременно ухудшаются механические характеристики ПОВ.

4.1. Механические свойства

Полимерные оптические волокна 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. 4.2). 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.

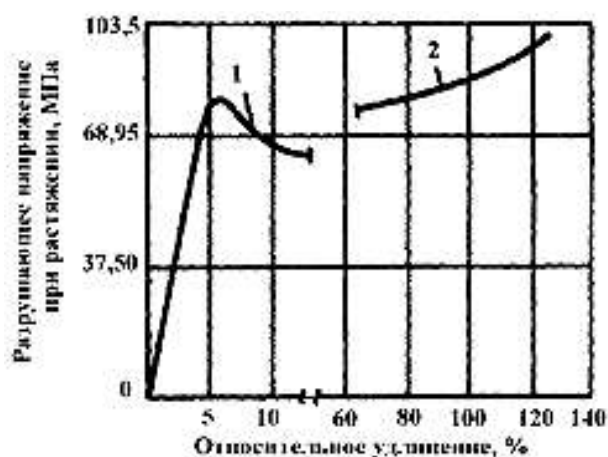


Рис. 4.2. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении в оптических волокнах от относительного удлинения.

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 изготавливают 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.

4.2. 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. 4.3).

Выбор соответствующих оптических пластмасс должен быть основан на изученных оптических свойствах материалов. Ниже мы кратко рассмотрим основные оптические характеристики органических полимеров и, насколько возможно, проанализируем их связь с молекулярной структурой.

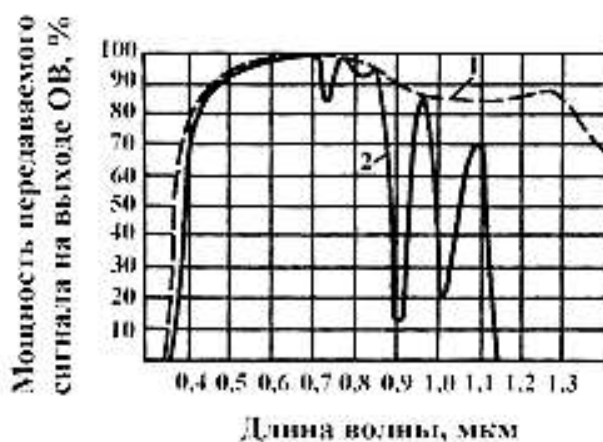


Рис. 4.3. Зависимость мощности передаваемого сигнала на выходе ОВ от длины волны. 1 - кварцевое ОВ; 2 - ПОВ

Таблица 4.1.

**Физико-механические свойства полимеров и неорганических
оптических стекол (НОС)**

Параметр	ПММА	ПС	ПК	ПДЭГ БАК	НОС
Показатель преломления (n_D^{20})	1,49	1,59	1,58	1,50	1,46-1,49
Число Аббе(ν_D)	58	31	30	57	20-100
Светопропускание* в оп- тическом диапазоне, (толщина в мм) ⁰ %	89-92	85-90	86	89-92	–
	4,5	5,7	–	–	2-4
$\partial n/\partial T \cdot 10^5, K^{-1}$	6-10	12	12-14	14	0,1-0,3
Фотоупругая постоянная (C_{6p}) $\cdot 10^7, \text{см}^2/\text{кг}$	4,5	5,7	–	–	2-4
Коэффициент линейного расширения (α) $\cdot 10^5, K^{-1}$	6-12** 20***	6-9	6-7	11	до 1,1
Влагопоглощение ****, %	0,3	0,05-0,2	0,15	0,2	–
Плотность (ρ), г/см ³	1,18- 1,21	1,05- 1,10	1,17- 1,24	1,32	2,2-5,9
Теплоемкость (C_V), Дж/г \cdot К	1,2-1,7	1,2-1,4	1,2	–	0,5-0,9
Теплопроводность (Λ), Вт/м \cdot К	0,16- 0,21	0,08- 0,14	0,17- 0,20	–	0,5-1,5
Теплостойкость по Вика, °С	100-140	95-115	160- 166	–	–
Теплостойкость по Мартенсу, °С	87-92	70-80	115- 127	–	–
Модуль упругости (E), МПа	2900- 3200	2700- 3100	2000- 2550	–	50000- 80000
Разрушающее напряжение, МПа:					
при растяжении	70-100	40-70	55-65	–	70-90
при сжатии	100-120	80-110	75-85	–	800- 2000
при изгибе	100-120	100-120	95	–	–

Ударная вязкость, кДж/м ²	13-18	16-22	5-6	–	0,5-1,5
Твердость по Бриннелю (H _B), МПа	130-300	140-190	–	–	–
по шкале Мооса	2-3	2	2-3	–	5-7
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁸	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	10 ¹⁶ - 10 ¹⁷	–	–
Диэлектрическая проницаемость					
при 60Гц	3,7	2,6	2,9	–	–
при 10 ⁶ Гц	2,2	2,6-2,9	2,9	–	–
Тангенс угла диэлектрических потерь					
при 60 Гц	0,05	0,0002	0,007	–	–
при 10 ⁶ Гц	0,03	0,0002- 0,02	0,0075	–	–

**) С учетом потерь на отражение;*

***) При T=293-330K;*

****) При T=330-370K;*

*****) 24-часовое погружение при 23 °C*

4.2.1. Прозрачность

Очевидно, что наиболее важной характеристикой оптического материала является его прозрачность. Среди органических полимеров в этом плане наибольший интерес представляют: ПММА, ПС, ПДЭГБАК, ПК, полициклогексилметакрилат, поливинилхлорид, поли-4-метилпентен-1, эфиры целлюлозы и др., а также различные их сополимеры. Наиболее высокими коэффициентами пропускания в видимой области спектра среди названных обладают ПММА, ПДЭГБАК и полициклогексилметакрилат, ПС, ПК (см. табл.4.1 [187]).

В общем случае прозрачность среды является функцией нескольких факторов. Прежде всего, при падении света на поверхность материала, а также на его выходе, происходит частичное отражение луча на границе двух сред. Далее происходят

многократные потери излучения за счет его поглощения и рассеяния. Таким образом, основной вклад в светопотери определяется отражением, поглощением и рассеянием.

Светопотери за счет отражения на границе двух сред характеризуются коэффициентом отражения R (или пропускания Γ), которые даются уравнениями Френеля:

$$R = \frac{n-1}{n+1}; \quad (4.1) \quad \Gamma = \frac{4n}{(n+1)^2} \quad (4.2)$$

для нормально падающего из вакуума света. Здесь n - показатель преломления среды. Т.е. коэффициент отражения на границе воздух-полимер велик для материалов с высоким коэффициентом преломления. При нормальном падении света для ПММА ($n_D=1,49$) потери в этом случае составляют $\sim 3,5\%$, которые можно снизить применением иммерсии.

Для пучка света, падающего произвольным образом, уравнения Френеля усложняются, R и Γ зависят от поляризации падающей волны [188].

Потери излучения при его прохождении сквозь среду характеризуются коэффициентом ослабления света. Если I_0 – интенсивность падающего излучения и I – интенсивность прошедшего, то связь между I_0 и I дается законом Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-\alpha_l l), \quad (4.3)$$

где α_l и есть коэффициент ослабления (обычно выраженный в см^{-1}), l - толщина образца.

В области волоконной оптики более удобно использовать коэффициент ослабления, выраженный в децибеллах на километр, дБ/км:

$$\beta = (10/L) \lg(I_0/I), \quad (4.4)$$

где L - длина волокна в километрах.

Связь между α_l и β дается выражением:

$$\beta [\text{дБ/км}] = 4,342 \cdot 10^5 \alpha_l [\text{см}^{-1}] \quad (4.5)$$

Коэффициент ослабления зависит как от поглощения, так и от рассеяния света. Хотя эти процессы всегда происходят одновременно, тем не менее есть примеры, когда главную роль играет лишь один из них. Понимание этого является важным при определении главного источника потерь и, тем самым, в выборе направления проведения работ по повышению прозрачности среды.

Следовательно, коэффициент α_l можно переписать:

$$\alpha_t = \alpha_a + \alpha_d, \quad (4.6)$$

где α_a и α_d – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

Потери в ПОВ за счет поглощения и рассеяния обычно классифицируют на собственные и несобственные (т.е. в принципе полностью устранимые) источники светоослабления (см. табл.4.2).

Таблица 4.2.

Источники светоослабления в полимерах



Рефракция и дисперсионные характеристики. Коэффициент преломления материала аналитическим образом определяется как [189]:

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2[R] / V}{1 - [R] / V}},$$

где $[R]$ - молекулярная рефракция и V - молекулярный объем звена цепи. Как видно из данных табл. 4.3 [190], молекулярный объем существенно не изменяется в зависимости от типа полимера и, таким образом, коэффициент преломления в основном определяется рефракцией, т.е. поляризуемостью.

Атомная рефракция водорода равна 1,028. Замещая в структуре полимера водород атомами с меньшей либо большей величиной рефракции можно закономерным образом варьировать величину показателя преломления. Так, сравнивая значения n для полиэтилена и его фторированного аналога – политетрафторэтилена (атомная рефракция фтора 0,81) – можно убедиться, что фторирование приводит к снижению n .

Молекулярный объем мономерного звена полимеров

Полимер	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	Полимер	$V, \text{см}^3/\text{моль}$
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	30, 8	Поливинилхлорид	57,1
ПММА	85, 5	Полиакрилонитрил	47,8
ПС	97, 9	$-\text{[CH}_2-\text{CH(OH)}\text{]}_n-$	36,7
Поливинилбутираль	120, 4	$-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_n-$	37,0
ПДЭГБАК	207, 6	Полиэтилентерефталат	147,7
$-\text{[CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_2\text{CF}_3)\text{]}_n-$	117, 4	Нейлон-6	102,7
$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	47, 6		

Зависимость показателя преломления от длины волны для наиболее распространенных оптических полимерных материалов и неорганических стекол приведена на рис. 4.4.

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.

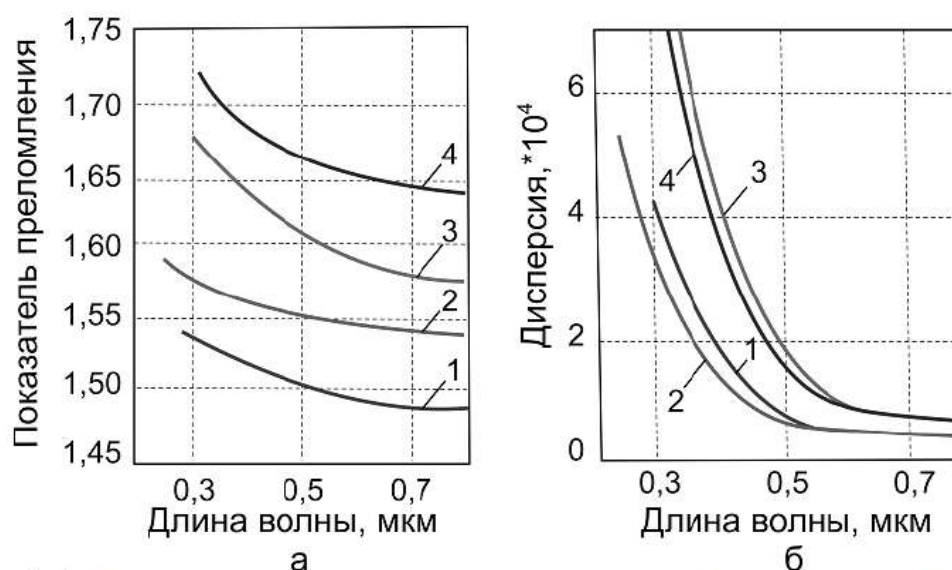


Рис 4.4 Зависимость показателя преломления (а) и дисперсии (б) различных веществ от длины волны. 1 – полиметилметакрилат; 2 – кварц; 3 – полистирол; 4 – флинт

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

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.

В то же время, замена водорода атомами галогенов типа хлора, йода, брома повышает показатель преломления среды. Так, несмотря на то, что поливинилхлорид характеризуется несколько более высоким молекулярным объемом относительно полиэтилена, однако значение атомной рефракции хлора (5,84) почти в 6 раз превышает значение для водорода, что и определяет более высокое значение n для поливинилхлорида.

Таблица 4.4.

Коэффициенты преломления полимеров

Полимер	n_D^{20}	Полимер	n_D^{20}
Сополимер (тетрафторэтилен-гексафторпропилен)	1,338	Поли-н-бромфенил-метакрилат	1,5964
Политетрафторэтилен	1,35-1,38	Полидиаллилфталат	1,572
Политрифторэтиленметакрилат	1,437	ПС	1,59-1,592
ПММА	1,4893	Полипентахлорфенилметакрилат	1,608

Полициклогексилметакрилат	1,5680	Поли-о-хлорстирол	1,6098
Поли-2-хлорэтилметакрилат	1,517	Поли- α -нафтилметекрилат	1,6410
Поли-2-бромэтилметакрилат	1,5426	Поливинилнафталин	1,6818
Полибензилметакрилат	1,5860	Поливинилкарбазол	1,683
Полифенилметакрилат	1,5706	Полипентабромфенил метакрилат	1,71

Для ароматических циклов рефракция очень велика (приблизительно в 20 раз превосходит значение для водорода), что обусловлено высокой поляризуемостью π -систем. Это определяет наиболее высокие значения n для таких материалов (табл.4.4).

4.2.2. Влияние температуры на характеристики полимеров для ПОВ

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

Рэлеевские потери увеличиваются с повышением температуры, однако этот процесс до T_g 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.

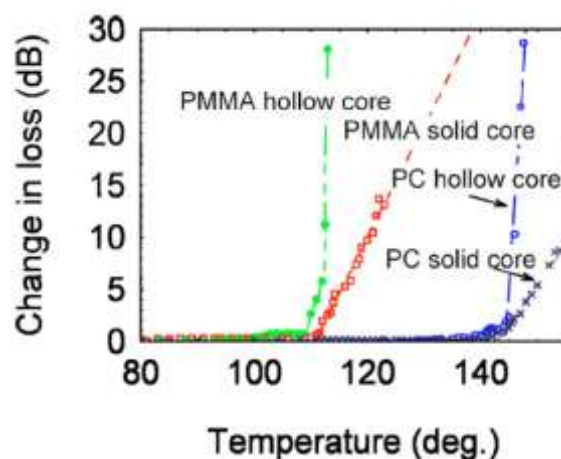


Рис.4.5. Изменение оптических потерь от температуры
(Color online) Measured change in transmission loss as a function of temperature

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 T_g 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 T_g имеют при комнатной температуре более высокую эластичность, чем полимеры с высоким значением T_g .

Существенным недостатком полимеров, как оптических материалов, является зависимость их показателя преломления от температуры. Температурный коэффициент показателя преломления для органических стекол составляет $(1,0-2,0) \cdot 10^{-4}$ на 1°C [191], что на порядок больше, чем для силикатных стекол (табл.4.1).

Температурная зависимость показателя преломления дается выражением:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = (n - 1) \left[\frac{1}{P} \cdot \frac{\partial P}{\partial T} + \frac{1}{[R]} \cdot \frac{\partial [R]}{\partial T} \right] \quad (4.8)$$

т.е. обуславливается объемным расширением P и рефракцией $[R]$. Второе слагаемое в уравнении имеет слабую температурную зависимость и на практике им можно пренебречь. Следовательно, зависимость $\partial n / \partial T$ определяется коэффициентом объемного

(линейного) расширения, в следствии чего по порядку величины эти параметры для полимеров совпадают (см. табл. 7). Для ПММА значения n как функция от T показаны на рис.4.6.

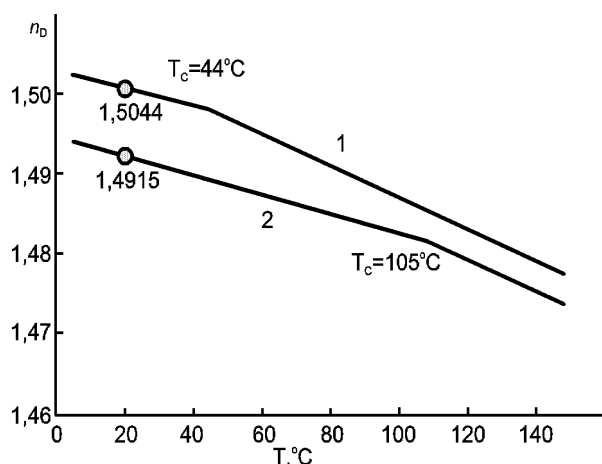


Рис. 4.6. Температурная зависимость показателя преломления для изотактического (1) и атактического (2) ПММА

В качестве параметра, определяющего дисперсию света, выступает число Аббе:

$$v_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}, \quad (4.9)$$

где n_C , n_D , n_F – коэффициенты преломления на фраунгоферовских длинах волн (см. табл. 4.5).

Таблица 4.5.

**Зависимость коэффициентов преломления ПС
от длины волны и температуры**

Спектральная линия	$\lambda, \text{Å}$	Температура		
		15°C	35°C	55°C
A	7679	1,581	1,578	1,575
C	6563	1,587	1,584	1,581
D	5896	1,592	1,589	1,586
F	4861	1,606	1,503	1,600
G	4358	1,617	1,614	1,612

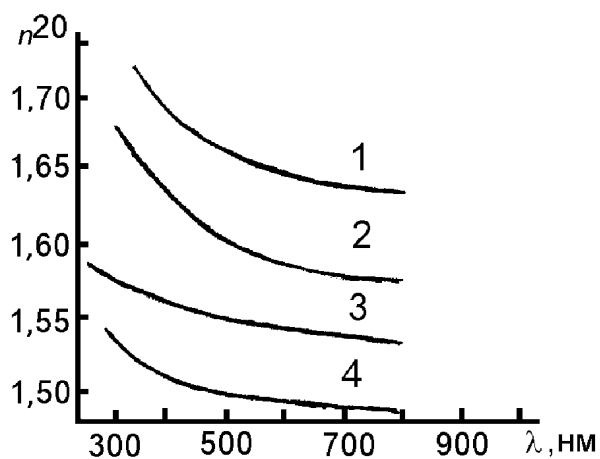


Рис. 4.7. Зависимость показателя преломления от длины волны для флинтстекла (1), ПС (2), кварца (3) и ПММА (4)

Большие числа Аббе отвечают малой зависимости коэффициента преломления от λ (рис.4.7).

Полимеры с высоким коэффициентом показателя преломления обычно имеют низкие значения числа Аббе, так что зависимость между n и ν_D обратно пропорциональна (см. табл.4.1).

4.2.3. Двулучепреломление

Величина двулучепреломления для полимерных материалов определяется как их молекулярной структурой, так и условиями получения изделий. Из сравнения строения ПММА, ПС и ароматического ПК авторы сделали заключение о большей анизотропии двух последних, т.е. наименьшим двулучепреломлением из исследованных полимеров характеризовался ПММА [192]. Из анализа величины поляризуемости мономерных единиц этих полимеров и ориентационного распределения мономеров в полимерной цепи был сделан вывод о более существенном вкладе в оптическую анизотропию материалов первого фактора: большая ориентационная упорядоченность звеньев в ПММА в сочетании с низкой поляризуемостью его мономерных единиц определяет его более высокую оптическую изотропность в сравнении с ПС и ПК.

Условия формирования полимеров оказывают влияние на двулучепреломление за счет ориентации макромолекул, которая

зависит от вязкости расплава, и от напряжения сдвига, возникающего в процессе формования. Для подавления двулучепреломления рекомендуется применять различные меры типа увеличения температуры формования, снижения степени полимеризации расплава и др. В общем случае величина двулучепреломления снижается в следующем ряду технологических приемов: метод формования с помощью литья под давлением \geq экструзионный метод формования $>$ метод формования прессованием $>$ метод формования полимеризацией в форме. В первом случае оптическая разность хода лучей достигает 150-300 нм/см, которую однако можно снизить удачным выбором режима процесса до 20-50 нм/см.

Двулучепреломление, возникшее в среде под воздействием напряжения сжатия или растяжения, характеризуется постоянной фотоупругости (постоянная Брюстера). Ее определяют по величине двулучепреломления в расчете на единицу напряжения:

$$C_{\sigma p} = \frac{\Delta n}{d(\sigma_0 - \sigma)}, \quad (4.10)$$

где σ и σ_0 – продольное и поперечное напряжения, d – толщина образца. Обычно полимеры имеют постоянную фотоупругости большую, в сравнении с неорганическими стеклами, однако для ПММА это значение сравнимо с последними (см. табл. 7).

4.2.4. Оптическая неоднородность

Процесс получения полимеров сопряжен также с возникновением локальных внутренних напряжений, что в свою очередь увеличивает оптическую неоднородность материала. Можно выделить два типа таких напряжений: конвекционные дефекты и дефекты в виде блоков и вкраплений. Первые обусловлены вихревым и ламинарным течением массы в реакционной смеси за счет тепловой конвекции. Вторые дефекты провоцируются объемной усадкой при понижении температуры системы. Коэффициенты усадки некоторых материалов приведены в табл. 4.6.

Как видно, эти величины довольно существенны. Возможные пути снижения дефектов связаны с выбором температурных режимов полимеризации и учетом различия плотности мономеров и полимеров.

перспективой, так как не разработаны методы синтеза самих спироэфиров и исходных компонент для них, не изучена кинетика их полимеризации.

4.3. Поглощение излучения полимерной матрицей

4.3.1. Примеси

Влияние инородных поглощающих включений в полимерах было обнаружено довольно давно и показано, что именно они в большинстве случаев являются доминирующей причиной поглощения излучения как поверхностью, так и объемом полимерных оптических элементов. Лишь предпринятые работы по глубокой очистке мономеров и других исходных реагентов от разного рода поглощающих примесей позволили серьезно рассматривать полимеры как материалы для волоконной оптики.

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, антистатика 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, обуславливающим поглощение в интервале длин волн от 0,2 до 1,0 мкм. Присутствие в молекуле вблизи хромофорных групп других групп – таких, как ОН, NH₂, ОСН₃, увеличивает длину волны поглощения (батохромный эффект). Такие группы, которые сами не поглощают, но повышают интенсивность поглощения и смещают его в длинноволновую область спектра, называют аукохромами. Смещение полос поглощения и изменение их интенсивности наблюдается и при взаимодействии хромофорных групп между собой.

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.

Наиболее часто среди примесей встречаются ионы переходных металлов, гидроксильные группы, металлические и неметаллические включения, например, из материалов тиглей и др.

Мономеры или полимеры, которые получают в металлических емкостях, растворяют в себе во время синтеза определенное количество металла. Некоторые из них, такие как платина, содержатся в виде микровключений свободного металла и вызывают значительное светоослабление в широком диапазоне длин волн. Переходные металлы, относящиеся к четвертому периоду таблицы элементов, образуют ионы, которые отличаются особо мощным светорассеянием и имеют широкие интенсивные полосы поглощения. Интенсивность поглощения отдельного атома этих металлов зависит

от конкретной степени его окисления. Степень окисления атома определяется физико-химическими условиями, при которых синтезирован материал, и в ряде случаев может варьироваться посредством тщательного подбора условий синтеза.

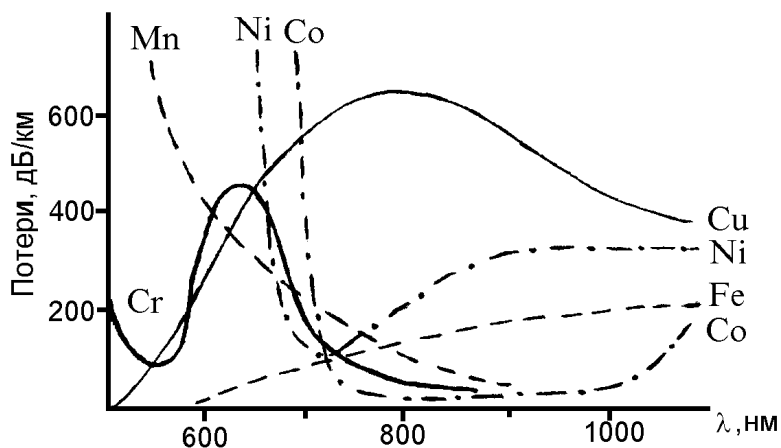


Рис.4.8. Влияние переходных металлов на прозрачность волокон из натриево-кальцево-силикатного стекла. Содержание примеси $10^{-4} \%$

Ионы металлов Fe^{+3} , Fe^{+2} , V^{+3} , V^{+5} , Mn^{+3} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , а также примеси Ti, Co, Sn и др. имеют электронные переходы в области 0, 3-1, 0 мкм и приводят к появлению в материалах полос поглощения, которые отличаются значительной шириной и для отдельных ионов различаются длинами волн максимального поглощения (рис. 4.8, табл. 4.7 [194]). Исходя из значений коэффициентов экстинкции этих ионов можно заключить, что их концентрация 20-25 ppb вызывает дополнительные светопотери ~ 20 дБ/км в максимуме полосы.

Таблица 4.7.

Влияние примесей переходных металлов на светопоглощение материала

Примесные ионы	Поглощение λ_{\max} , нм	Допустимая концентрация (относительные массовые доли) примесных ионов		
		На длине волны максимального поглощения для затухания		На длине волны 0,8 мм для затухания
		20 дБ/км	1 дБ/км	хатания 20 дБ/км
V^{3+}, V^{5+}	0,475	$18 \cdot 10^{-7}$	-	$36 \cdot 10^{-7}$
Mn^{3+}	0,50	$18 \cdot 10^{-7}$	-	$18 \cdot 10^{-5}$
Ni^{2+}	0,65	$4 \cdot 10^{-7}$	-	$26 \cdot 10^{-7}$
Cr^{3+}	0,675	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$83 \cdot 10^{-7}$
Cu^{2+}	0,8	$9 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
ОН-	0,95*	$25 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$30 \cdot 10^{-7}$
Fe^{2+}	1,10	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$15 \cdot 10^{-7}$

**Второй обертона ионов гидроксила.*

Исследован состав полимеров на содержание примесей переходных металлов методом нейтронно-атомного анализа. Результаты этих испытаний приведены в табл. 4.8. Авторы работы указывают, что тщательной очисткой удается достичь в полимерах незначительных концентраций ионов металлов, при которых их влияние на оптические потери почти отсутствует.

Примеси ионов гидроксила в исходных материалах и изделиях являются также значительным источником превышения реально наблюдающегося светоослабления над теоретическим минимумом. Этому способствует и вода, которая может быть адсорбирована на поверхности полимера. При этом, ПММА характеризуется значительным влагопоглощением (0,3 вес.% за 24 ч при 23°C), по сравнению с другими полимерами. У полистирола этот показатель составляет 0,2 вес.% в аналогичных условиях.

Еще более высоким уровнем влагопоглощения характеризуется дейтерированный ПММА. При температуре ниже 60°C

влагопоглощение ПММА зависит от атмосферной влажности и испытывает насыщение 1,7 вес.% при относительной влажности воздуха 90% [195].

Таблица 4.8.

**Концентрации загрязняющих примесей
(относительные массовые доли)**

Полимер	Концентрация элементов, 10 ⁶			
	Co	Cr	Mn	Fe
ПММА				
высокой чистоты	1,0	12	0,19	<100
технический	3,3	24	33	<100
ПС				
очищенный	0,8	127	0,7	<100
технический	6,5	19	4,3	<100

Поглощение обусловленное валентными колебаниями гидроксильных групп ОН приходится примерно на длину волны 2800 нм. Положение высших обертонов (ν_n) и проявляющихся частот деформационных (δ) колебаний (О-Н)-связи даны в табл. 4.9 [справочник].

Совокупный анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что концентрация гидроксила ~1 ppb вызывает дополнительное светопоглощение в волокне 1 дБ/км.

Возможные пути снижения светопотерь за счет ионов гидроксила состоят в очистке материала, составляющего волокно, либо дейтерировании гидроксильных групп. В первом случае возможно снизить концентрацию ОН до нескольких десятков ppb, что определяет потери в 3,25 дБ/км на длине волны 1,39 мкм [196]. Реакция замещения Н→D позволяет снизить потери до 1,5 дБ/км на этой же длине волны [197]. Эта реакция осуществляется при T свыше 150°C в атмосфере дейтерия по схеме [198]:

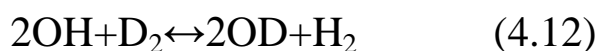


Таблица 4.9.

Длины волн максимумов полос и мощности светопоглощения обертонов и комбинационных колебаний ионов ОН

$\lambda_{\text{max}}^{\text{огл}}$, мкм	Мощность светопоглощения, дБ/км	Порядок обертона и комби-национной гармонике
1,37	2900	2v – первый обертон
1,23	150	2v + δ
1,125	3,4	2v + 2 δ
1,03	0,4	2v + 3 δ
0,95	72	3v – второй обертон
0,88	6,6	3v + δ
0,825	0,8	3v + 2 δ
0,775	0,1	3v + 3 δ
0,725	6,4	4v – третий обертон
0,674	0,9	4v + δ
0,614	0,5	5v – четвертый обертон
0,562	~0,2	5v + δ
0,500	~0,1	6v – пятый обертон

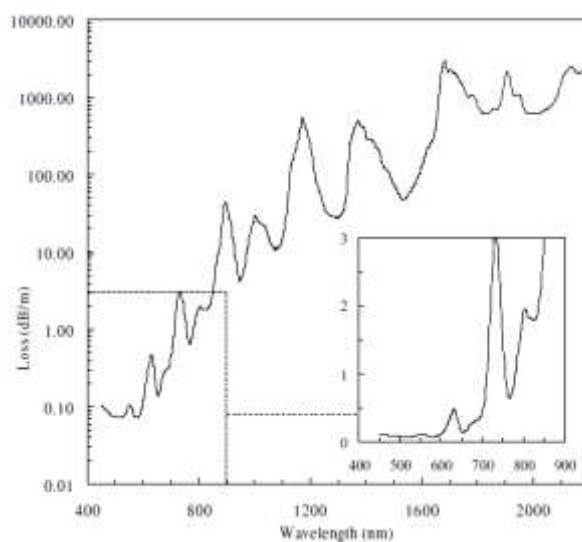


Рис. 4.9. Оптические потери в ПММА

Полоса поглощения, соответствующая второй гармонике группы ОН, при этом сдвигается до ~2,0 мкм (заменяется полосой

поглощения OD^-). Оптические потери волокна из ПММА приведены на рис. 4.9. На вставке приведены оптические потери в видимой и до области 850 нм. Минимальные оптические потери в окне прозрачности 650 нм составляют 0.15 дБ/м.

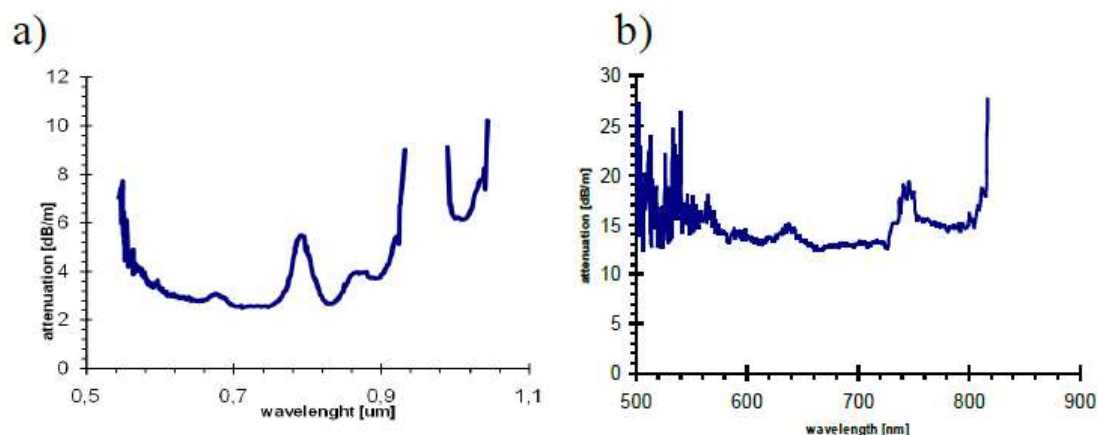


Рис. 4.10. Оптические потери в обыкновенном (а) и микроструктурированных полимерных волокнах диаметром 250 мкм (б)

На рис. 4.10 приведены оптические потери в обыкновенном (а) и микроструктурированных полимерных волокнах диаметром 250 мкм (б) [199].

4.3.2. Электронное поглощение

УФ-поглощение вещества вызывается электронными переходами и смещается по длинам волн при изменении состава матрицы. УФ-поглощение, обусловленное электронными переходами в структуре ПММА, возникает за счет $n \rightarrow \pi^*$ - переходов в эфирных связях, образующих молекулу, и $n \rightarrow \sigma^*$ - переходов на основе связи SH в структуре модификаторов молекулярного веса, используемого в процессе полимеризации.

В случае применения в качестве инициаторов полимеризации diazocompounds в поглощение вносят вклад $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходы.

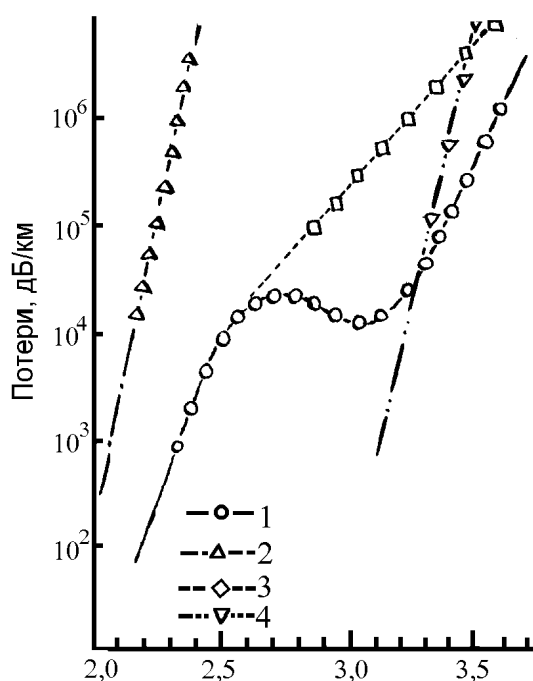
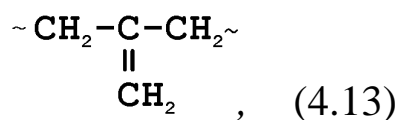


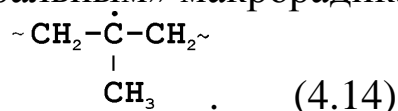
Рис. 4.11. Спектры поглощения ПММА (1), третбутана (2), *n*-бутилпентана (3) и ММА (4)

Спектры УФ-поглощения ПММА и исходных для его получения материалов приведены на рис. 4.11. Здесь использован в качестве инициатора полимеризации азобутан. Исследования свидетельствуют о предпочтительном использовании азопродуктов перед органическими пероксидами, вследствие меньшей интенсивности поглощения ими ультрафиолета.

Как видно из рис.4.11, исходное сырье для получения ПММА имеет линейную зависимость светоослабления от обратной длины волны. Однако ПММА показывает максимум поглощения около 360 нм, причина чего не совсем ясна. Некоторые связывают эту полосу с наличием остаточного азопродукта. Этому может быть и другое объяснение. По данным [200] чистый ПММА в виде пленки имеет максимум поглощения 214 нм (рис. 4.12). Причем, зависимость интенсивности этой полосы от времени УФ-облучения может свидетельствовать о ее С=С-природе. Предложен винилдиеновый тип образующихся двойных связей:



который может возникать в результате диспропорционирования низкомолекулярного радикала от отщепившейся сложноэфирной группы ПММА с «центральным» макрорадикалом ПММА:



Возможно, что в более батохромной области спектра такие центры поглощения, которые присутствуют в ПММА уже изначально, определяют полосы поглощения ассоциированного типа, что и обнаруживается в спектрах поглощения волокон на рис. 4.11. Справедливость подобного предположения выполняется для ПС.

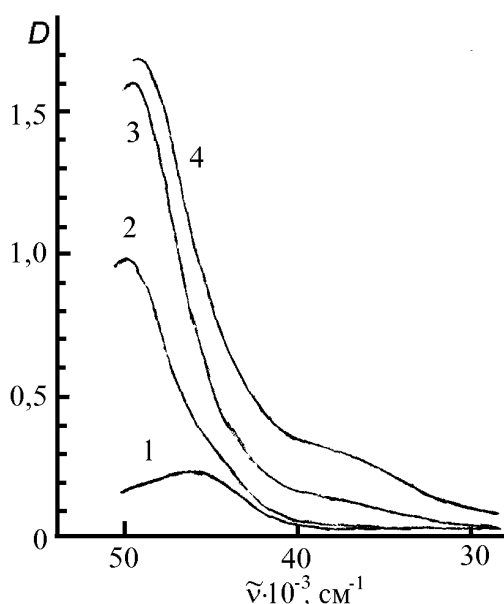


Рис. 4.12. Спектры поглощения тонкой пленки ПММА (1 мкм) после облучения нефльтрованным светом в течении 0 (1), 39 (2), 400 (3) и 965 минут (4)

В случае ПС и полимеров, содержащих ароматические группы, УФ-поглощение определяется электронными переходами в ароматическом ядре. Для ПС положение 0-0-полосы электронного перехода составляет 37150 см^{-1} [201]. Однако, в нормальных условиях оптические свойства ПС определяются в большей мере ассоциатами бензольных фрагментов, так как спектр флуоресценции ПС представлен полосой эксимерного типа [202]. В поглощении такие ассоциаты не выражены столь явным образом, но имеются основания полагать, что они влияют на прозрачность матрицы в пределах полосы эксимерной флуоресценции, т.е. в области, батохромно

смещенной на несколько тысяч обратных сантиметров, относительно 0-0-полосы электронного перехода в мономере. Такой вывод можно сделать из спектра синхронного сканирования ПС по длинам волн возбуждения и регистрации флуоресценции (рис.4.13 [203]). Как видно, в нем проявляются различные типы ассоциатов, концентрация которых зависит от условия получения образцов.

Образование ассоциатов присуще и другим ароматическим углеводородам (нафталин, антрацен, пирен и т.д.), введенных в полимеры как в виде твердого раствора, так и ковалентно связанных с макромолекулярными цепями [204, 205, 206]. Причем, влияние таких добавок либо фрагментов полимерных цепей на оптические потери в области прозрачности полимерной матрицы может достигать нескольких тысяч дБ/км. Например, введение 15% нафталина (положение 0-0-полосы электронного перехода в мономере 322 нм) в ПММА с целью повышения его радиационной стойкости снижало светопропускание волокон на его основе до 7300 дБ/км ($\lambda=430$ нм), в то время как волокна из немодифицированного материала характеризовались потерями 2700 дБ/км на той же длине волны [207].

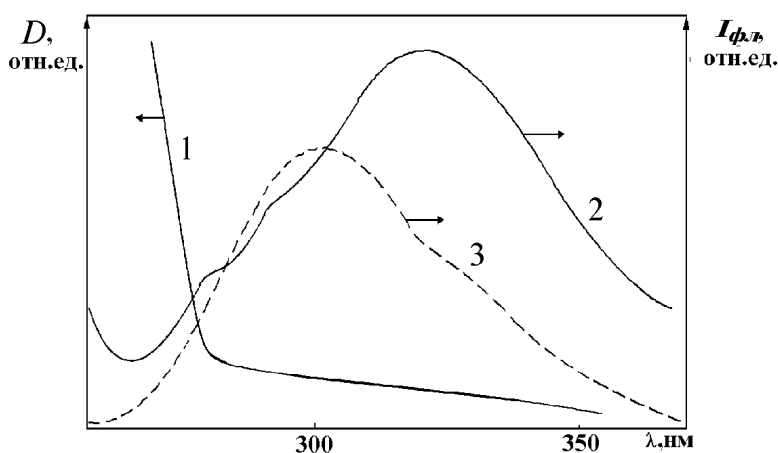


Рис.4.13. Спектры тонкой пленки ПС на кварцевом стекле:
 1 – поглощения; 2 – флуоресценции ($\lambda_{возб}=254$ нм); 3 – синхронного сканирования по длинам волн возбуждения и регистрации флуоресценции

С целью повышения эксплуатационных характеристик оптических полимеров в цепь матрицы вводят хромофорные группы не только органического происхождения [208], но и комплексы люминофоров с соединениями редкоземельных элементов [209].

Электронные переходы в хромофорных группах оптически прозрачных полимеров располагаются в ближней УФ-области [210], которая практически не представляет интереса с точки зрения волоконной оптики. Однако, хотя рабочая область прозрачности полимеров смещена к длинноволновому краю видимого спектра, оценка вклада длинноволнового «шлейфа» собственного УФ-поглощения в суммарное светоослабление средой является необходимой. Известно [211, 212], что интенсивность УФ-полосы поглощения твердых материалов подчиняется правилу Урбаха:

$$\beta_e = A_1 \exp\left[\frac{A_2}{\lambda}\right], \quad (4.15)$$

т.е. потери на поглощение β_e , обусловленные электронными переходами, имеют экспоненциальную зависимость от обратной длины волны. Приведем численные значения коэффициентов A_1 и A_2 , определенные эмпирически для ПС и ПММА:

$$\beta_e(\text{ПММА}) = 1.58 \cdot 10^{12} \exp\left[\frac{1.15 \cdot 10^4}{\lambda}\right], \quad (4.16)$$

$$\beta_e(\text{ПС}) = 1.10 \cdot 10^5 \exp\left[\frac{8.0 \cdot 10^3}{\lambda}\right]. \quad (4.17)$$

Отсюда можно оценить, что β_e для ПС составляет 98 дБ/км при 500 нм и 7 дБ/км при 600 нм, для ПММА β_e составляет менее 1 дБ/км уже при 500 нм.

Другими факторами, определяющими поглощение излучения веществом, являются двухквантовое и синглет-триплетное ($S_0 \rightarrow T_1$) поглощения. Процессы, ответственные за синглет-триплетные электронные переходы, являются запрещенными, однако они весьма чувствительны к малым возмущающим эффектам, которые в полимерах могут быть вызваны присутствием кислорода, ионов металлов и т.п. Теоретический расчет сил осцилляторов с учетом таких эффектов сложен и поэтому экспериментальные данные не сопоставимы с теорией.

Вероятность переходов между состояниями различной мультиплетности может быть получена отличной от нуля только при учете спин-орбитального взаимодействия. Синглет-триплетные переходы разрешаются вследствие спин-орбитального взаимодействия $T_{\pi\pi}^*$ с $S_{\pi\pi}^*$, $S_{\sigma\pi}^*$, $S_{\pi\sigma}^*$ - состояниями и S_0 -состояния с $T_{\pi\pi}^*$, $T_{\sigma\pi}^*$, $T_{\pi\sigma}^*$ -состояниями хромофорных систем.

При взаимодействии $S_{\pi\pi}$ - и $T_{\pi\pi}$ - состояний плоских хромофорных центров матричные элементы спин-орбитального

взаимодействия выражаются трехцентровым интегралом, содержащим только 2_{pz} -атомные функции (одно- и двухцентровые интегралы равны нулю). Вследствие малого перекрытия 2_{pz} -функций различных атомов и быстрого убывания энергии взаимодействия с ростом расстояния ($\sim r^{-3}$) величина этого элемента мала ($\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$) [213]. Для соединений типа ПС, обладающих хромофорными группами с элементами симметрии, матричные элементы спин-орбитального взаимодействия подчиняются правилам отбора и в силу этого, как и для многих ароматических углеводородов, нижнее $T_{\pi\pi^*}$ - состояние не связано спин-орбитальной связью с основным электронным состоянием. Для бензольных фрагментов расчет силы осциллятора $S_0 \rightarrow T_1$ – перехода дает величину $8,5 \cdot 10^{-11}$.

В случае $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ - состояний различной мультиплетности (в соединениях, содержащих атомы азота, кислорода, галоидов) в матричный элемент входят одноцентровые интегралы и энергия спин-орбитального взаимодействия повышается, например, до 10 и 100 см^{-1} для соединений с такими тяжелыми атомами как бром и йод, соответственно [214]. Вычисления сил осцилляторов $S_{\pi\pi} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ – переходов дают значения, равные 10^{-7} - 10^{-8} .

В молекулах, содержащих атомы кислорода, как это имеет место например в элементарном звене ПММА, или азота, содержащегося например в поливинилкарбазоле, величина силы осциллятора перехода $S_0 \rightarrow T_1$ значительно возрастает ($\sim 10^{-5}$).

Силы осцилляторов переходов при двухквантовом поглощении оцениваются $\sim 10^{-8}$.

Следует отметить, что поглощательные переходы, вызванные последними из отмеченных факторов, располагаются в видимой области спектра, однако их вклад в общие светопотери в ПОВ не рассмотрен.

4.3.3. Поглощение в ИК-области

В ИК-области поглощение определяется переходами между колебательными уровнями связей различных, в зависимости от состава полимерной матрицы, атомов и групп. Во многих случаях эти колебания можно рассматривать как ангармонические осцилляторы, уровни энергии для которых даются известным выражением:

$$E_n = h(\nu_0(n + \frac{1}{2}) - \nu_0 x(n + \frac{1}{2})^2), \quad (4.18)$$

где n – порядок обертона, $\nu_0 = (\text{здесь } k - \text{силовая константа, } \mu - \text{приведенная масса, } c - \text{скорость света}), \chi - \text{константа ангармоничности. Положение частоты колебаний } \nu_n \text{ можно вычислить:}$

$$\nu_n = \frac{E_n}{h} - \frac{E_0}{h} = \nu_0 n - x \nu_0 n(n+1) = \frac{\nu_1 n - \nu_1 x n(n+1)}{1 - 2x}. \quad (4.19)$$

Кроме этого, в спектрах поглощения проявляются также комбинации продольных колебаний связей с основной частотой деформационных колебаний (δ).

Интенсивность поглощения света валентными колебаниями быстро уменьшается с увеличением порядка гармоники:

$$\beta_\nu = B_1 \cdot \exp\left[-\frac{B_2}{\lambda}\right] \quad (4.20)$$

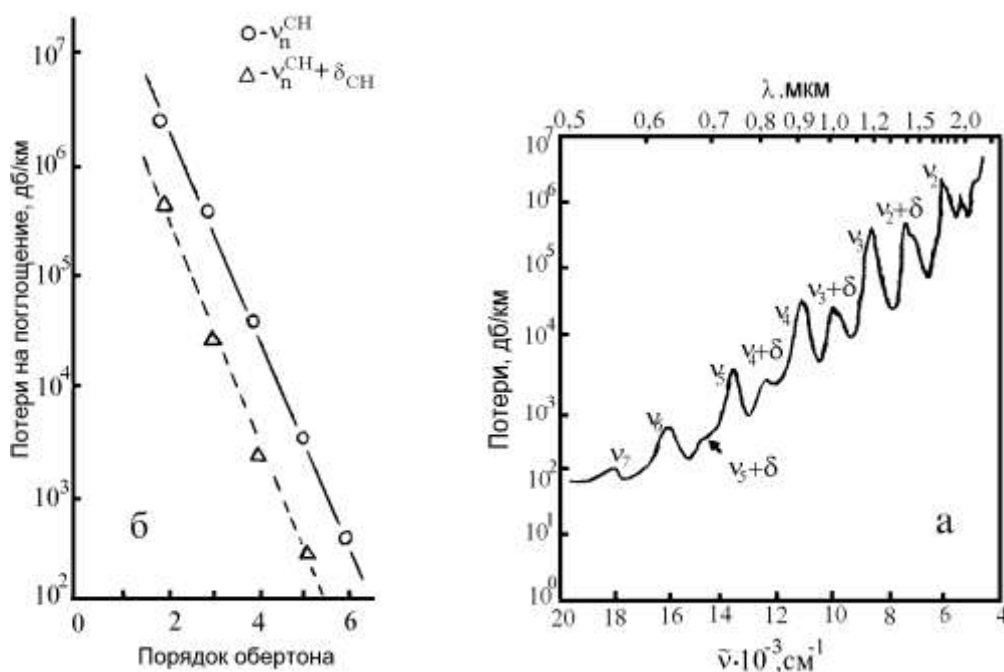


Рис. 4.14. ИК-спектр поглощения ПММА (а) и зависимость величины потерь от порядка обертона колебаний С–Н-связи (б)

Температурная зависимость ИК-полос поглощения материала волокна состоит в некотором сужении ширины линий: для ПОВ на основе ПС эта величина составляла менее 2% при понижении температуры от 60°C до температуры жидкого азота, без смещения полос по длинам волн.

Таблица 4.10.

Положения и интегральные интенсивности (E) полос поглощения валентных (С-Н)-колебаний

С-Н	λ , нм	λ^* , нм	E_n/E_1	$(E_n/E_1)^*$
ν_1	3390		1	1
ν_2	1729	1700	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
ν_3	1176	1175	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
ν_4	901	901	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
ν_5	736	735	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
ν_6	627	626	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
ν_7	549		$2,3 \cdot 10^{-6}$	
ν_8	492		$4,6 \cdot 10^{-7}$	
ν_9	447		$1,1 \cdot 10^{-7}$	

* Экспериментальные данные для ММА

(С-Н)-колебания. На рис. 4.14 а показана зависимость светопотерь в ПММА, обусловленных колебаниями (С-Н)-связей [215]. На рис.4.14 б приведена зависимость между порядком обертона и величиной светоослабления. Видно, что интенсивность поглощения как валентными колебаниями, так и их комбинационными гармониками имеют линейный характер, светопотери уменьшаются на порядок с увеличением n на один. Такая зависимость ИК-спектров может быть получена и расчетным путем, если принять константу ангармоничности $\chi=1,9 \cdot 10^{-2}$ (табл. 4.10 [216]).

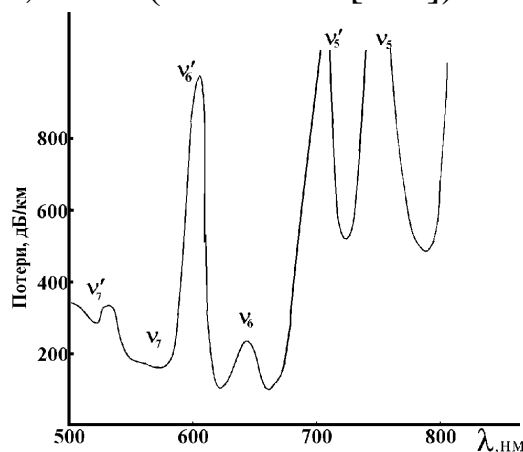


Рис. 4.15. Потери в волокне с сердцевинкой из ПС

Аналогично снижается интенсивность полос в спектре ПС (рис. 4.15). Здесь в видимой области доминируют высшие гармоники валентных колебаний алифатических (ν_n) и ароматических (ν_n') (С-Н)-связей. Проявляющиеся возле каждого пика в области более низких длин волн перегибы относятся к комбинационным полосам поглощения.

Частичное замещение водорода бензольного кольца приводит к изменению силы осциллятора колебаний (С-Н)-связей. Такой вывод можно сделать из анализа данных для модельных по отношению к ПС соединений – бензола и толуола (табл.4.11). Так, в ряду C_6H_6 , C_6HD_5 , C_6HF_5 сила осциллятора ν_3^{CH} - обертона равна $40 \cdot 10^{-9}$; $9,6 \cdot 10^{-9}$; $6,3 \cdot 10^{-9}$ соответственно. Полная замена (С-Н) на (С-D) приводит к заметному изменению области поглощения. Исключение составляет область $8700-8800 \text{ см}^{-1}$, где частоты ν_3^{CH} и ν_4^{CD} практически совпадают, различия наблюдаются лишь в величине силы осциллятора. Частоты ν_6^{CH} и ν_8^{CD} по значению близки, но их сила осциллятора отличается уже на два порядка.

Таблица 4.11.

Силы осцилляторов и частоты обертонов валентных СН-колебаний в бензоле и его производных

	C_6H_6		C_6D_6		$C_6HD_5(CH)$	
n^*	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	$\nu, \text{см}^{-1}$	f
1	3074	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2290	$7,2 \cdot 10^{-6}$	3063	$2,6 \cdot 10^{-6}$
2	5972	$6,6 \cdot 10^{-7}$	4497	$4,9 \cdot 10^{-7}$	5968	$8,1 \cdot 10^{-8}$
3	8786	$4,0 \cdot 10^{-8}$	6644	$2,4 \cdot 10^{-8}$	8810	$9,6 \cdot 10^{-9}$
4	11498	$3,3 \cdot 10^{-9}$	8734	$1,4 \cdot 10^{-9}$		
5	14072	$4,1 \cdot 10^{-10}$	10763	$3,3 \cdot 10^{-11}$		
6	16550	$6,7 \cdot 10^{-11}$	12746	$7,4 \cdot 10^{-12}$		
7	17904	$1,4 \cdot 10^{-11}$	14672	$2,1 \cdot 10^{-12}$		
8	21146	$3,5 \cdot 10^{-12}$	16525	$6,0 \cdot 10^{-13}$		
9	23276	$5,0 \cdot 10^{-13}$				
	$C_6HD_5(CD)$		C_6HF_5			
n^*	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	$\nu, \text{см}^{-1}$	f		
1	2285	$6,5 \cdot 10^{-6}$	3104	$6,5 \cdot 10^{-7}$		
2	4491	$4,4 \cdot 10^{-7}$	6087	$1,5 \cdot 10^{-7}$		
3	6640	$2,2 \cdot 10^{-8}$	8965	$6,3 \cdot 10^{-9}$		
4	8736	$5,3 \cdot 10^{-9}$				

* n – порядок обертона

Фторирование бензола приводит к увеличению прозрачности в области первого обертона (3100 см^{-1}) в 29 раз, тогда как дейтерирование – всего лишь в 7 раз. С увеличением квантового числа обертона соотношение значений сил осцилляторов (С-Н)- и (С-D)-колебаний уменьшается.

Как видно из приведенных данных, эффективность дейтерирования, как и любого другого замещения водорода на более тяжелый атом с целью уменьшения оптических потерь в области (С-Н)-колебаний, необходимо рассматривать для каждого обертона в отдельности. Например, в области $8700\text{-}8800 \text{ см}^{-1}$ неполное дейтерирование практически не меняет силы осциллятора.

Для толуола частота ν_5^{CH} орто-положения имеет значение 13965 см^{-1} и сила осциллятора $f=1,5 \cdot 10^{-10}$, а для мета- и пара-положений – $\nu=14061 \text{ см}^{-1}$, $f=3,1 \cdot 10^{-10}$. Поглощение в области колебаний ν_5^{CH} алкильных групп имеет параметры $\nu=13413 \text{ см}^{-1}$ и $f=1,4 \cdot 10^{-10}$. По величине силы осциллятора поглощение на частоте колебаний ν_5^{CH} алкильных заместителей в 2-3 раза меньше, чем для ν_5^{CH} – колебаний бензольного кольца. Таким образом, изменение симметрии молекулы бензола путем частичной замены атомов водорода приводит к незначительным изменениям сил осцилляторов переходов, но заметно варьирует область поглощения обертонов. Введением заместителей с тяжелыми атомами можно уменьшить оптические потери в области поглощения обертонов в 4-5 раз. Полное замещение еще более усиливает эффект, хотя в последнем случае значительно увеличиваются потери за счет батохромного смещения длинноволнового края полосы электронного поглощения.

(С-D)-колебания. Эффект дейтерирования смещает окно прозрачности полимеров в длинноволновую область. Если силовые константы k для связей С-Н и С-D полагать идентичными, то это видно из выражения для ν_0 :

$$\nu_0^{\text{C-D}} \cong \frac{1}{\sqrt{2}} \nu_0^{\text{C-H}} \quad (4.21)$$

Оценка ИК-спектров показывает, что отношение интенсивностей (С-D)- и (С-Н)-фундаментальных полос поглощения находится между 0,25 и 0,62, в зависимости от соединения.

Константа ангармоничности $\chi=1,46 \cdot 10^{-2}$ была получена несколько ниже для (С-D)-колебаний, относительно (С-Н).

Результаты основанных на этих данных расчетов приведены в табл. 4.12. Там же представлены экспериментальные данные для ММА-d₈.

Сравнение показывает, что вследствие меньшего значения χ для (C-D)-связи интенсивность (C-D)-обертонов понижается значительно быстрее, в сравнении с (C-H). Здесь как среднюю величину отношения интенсивностей фундаментальных полос (C-D)- и (C-H)-колебаний принято 0,4.

Как видно, в области 600-800 нм потери за счет (C-D)-полос приблизительно в 400 раз меньше, относительно поглощения (C-H)-обертонами.

(C-F)-колебания. В ИК-спектрах различных соединений положение фундаментальной частоты (C-F)-колебаний регистрируется в области 1000-1300 см⁻¹. По данным разных авторов константа ангармоничности для (C-F)-связи имеет величину $\sim 10^{-3}$. Вычисленные по этим данным положения (C-F)-обертонов и их относительные интенсивности приведены в табл.4.13. Как видно из табл. 4.13, интенсивность фундаментальной (C-F)-частоты в ~ 40 раз превосходит показатель для (C-H)-колебаний, однако в силу низкого значения константы ангармоничности (здесь принято усредненное $\chi=4 \cdot 10^{-3}$) наблюдается быстрое снижение интенсивности обертонов.

Таблица 4.12.

Положение и интегральные интенсивности (E) полос поглощения валентных (C-D)-колебаний

C-D	λ , нм	λ^* , нм	E_n/E_1	$(E_n/E_1)^*$	E_n/E_1^{CH}
ν_1	4484		1	1	0,4
ν_2	2276	2240	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
ν_3	1541	1550	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
ν_4	1174	1160	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
ν_5	954	965	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
ν_6	808		$3,7 \cdot 10^{-6}$		$1,5 \cdot 10^{-6}$
ν_7	704		$4,8 \cdot 10^{-7}$		$1,9 \cdot 10^{-7}$
ν_8	626		$7,2 \cdot 10^{-8}$		$2,9 \cdot 10^{-8}$
ν_9	566		$1,2 \cdot 10^{-8}$		$4,8 \cdot 10^{-9}$
ν_{10}	519		$2,3 \cdot 10^{-9}$		$9,2 \cdot 10^{-10}$

Таблица 4.13.

Положения и интегральные интенсивности (E) полос поглощения валентных (С-F)-колебаний

С-I	λ , нм	E_n/E_1	E_n/E_1^{CH}	С-F	λ , нм	E_n/E_1	E_n/E_1^{CH}
ν_1	8000	1	40	ν_{10}	830	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
ν_2	4016	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	ν_{11}	758	$5,7 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$
ν_3	2688	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	ν_{12}	698	$3,1 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
ν_4	2024	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	ν_{13}	647	$1,9 \cdot 10^{-18}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
ν_5	1626	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	ν_{14}	603	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$4,8 \cdot 10^{-18}$
ν_6	1361	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	ν_{15}	565	$8,0 \cdot 10^{-21}$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
ν_7	1171	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	ν_{16}	532	$5,8 \cdot 10^{-22}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$
ν_8	1029	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	ν_{17}	503	$4,5 \cdot 10^{-23}$	$1,8 \cdot 10^{-21}$
ν_9	919	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$				

В близкой ИК- и видимой областях потери, обусловленные колебаниями (С-F)-связей, на 8-10 порядков величины ниже, относительно (С-Н)- и (С-D)-колебаний.

(С-Cl)-колебания. Фундаментальная частота валентных (С-Cl)-колебаний располагается в области 600-800 см^{-1} . Как и в предыдущем случае, малая интенсивность фундаментальной частоты рассматриваемого колебания выше (в среднем в 8 раз) относительно (С-Н)-колебаний, однако низкая величина константы ангармоничности ($\chi=5,9 \cdot 10^{-3}$) обуславливает быстрое снижение интенсивности обертонов с увеличением n (табл. 4.14). Таким образом, в рабочей для оптических волокон области спектра потерями за счет (С-Cl)-колебаний можно пренебречь. Сказанное относится и к (С-Br)-колебаниям, для которых $\chi=(5-6) \cdot 10^{-3}$, а фундаментальная частота расположена вблизи 600 см^{-1} .

Таблица 4.14.

Положения и интегральные интенсивности (E) полос поглощения валентных (C-Cl)-колебаний

C-Cl	$\lambda, \text{нм}$	E_n/E_1	E_n/E_1^{CH}	C-Cl	$\lambda, \text{нм}$	E_n/E_1	E_n/E_1^{CH}
ν_1	12987	1	8	ν_{15}	945	$2,2 \cdot 10^{-18}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$
ν_2	6533	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	ν_{16}	892	$2,4 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-18}$
ν_3	4381	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	ν_{17}	845	$2,8 \cdot 10^{-20}$	$2,2 \cdot 10^{-19}$
ν_4	3306	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	ν_{18}	803	$3,5 \cdot 10^{-21}$	$2,8 \cdot 10^{-20}$
ν_5	2661	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	ν_{19}	766	$4,6 \cdot 10^{-22}$	$3,7 \cdot 10^{-21}$
ν_6	2231	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	ν_{20}	732	$6,4 \cdot 10^{-23}$	$5,1 \cdot 10^{-22}$
ν_7	1924	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	ν_{21}	702	$9,4 \cdot 10^{-24}$	$7,5 \cdot 10^{-23}$
ν_8	1694	$9,3 \cdot 10^{-11}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	ν_{22}	675	$1,4 \cdot 10^{-24}$	$1,1 \cdot 10^{-23}$
ν_9	1515	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	ν_{23}	650	$2,3 \cdot 10^{-25}$	$1,8 \cdot 10^{-24}$
ν_{10}	1372	$4,0 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	ν_{24}	627	$4,0 \cdot 10^{-26}$	$3,2 \cdot 10^{-25}$
ν_{11}	1256	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	ν_{25}	606	$7,1 \cdot 10^{-27}$	$5,7 \cdot 10^{-26}$
ν_{12}	1158	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	ν_{26}	587	$1,3 \cdot 10^{-27}$	$1,0 \cdot 10^{-26}$
ν_{13}	1076	$2,2 \cdot 10^{-16}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	ν_{27}	569	$2,6 \cdot 10^{-28}$	$2,1 \cdot 10^{-27}$
ν_{14}	1006	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$				

(C=O)-колебания. Помимо различных (C-X)-колебаний в спектрах акрилатов проявляются также полосы валентных колебаний карбонильной группы. Положение ее фундаментальной частоты лежит в области $1600-1800 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой в ~ 16 раз выше значения для (C-H)-связи.

Таблица 4.15.

Положения и интегральные интенсивности (E) полос поглощения валентных (C=O)-колебаний

C=O	$\lambda, \text{нм}$	$\lambda^*, \text{нм}$	E_n/E_1	$(E_n/E_1)^*$	E_n/E_1^{CH}
ν_1	5417	5417	1	1	16
ν_2	2727	2730	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$
ν_3	1830	1825	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
ν_4	1382	1380	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
ν_5	1113		$1,1 \cdot 10^{-6}$		$1,8 \cdot 10^{-5}$
ν_6	934		$5,5 \cdot 10^{-8}$		$8,8 \cdot 10^{-7}$
ν_7	806		$3,0 \cdot 10^{-9}$		$4,8 \cdot 10^{-8}$

v8	710		$1,9 \cdot 10^{-10}$		$3,0 \cdot 10^{-9}$
v9	635		$1,3 \cdot 10^{-11}$		$2,1 \cdot 10^{-10}$
v10	576		$1,0 \cdot 10^{-12}$		$1,6 \cdot 10^{-11}$
v11	527		$8,4 \cdot 10^{-14}$		$1,3 \cdot 10^{-12}$

* Экспериментальные данные для модельного соединения:



Прямые наблюдения обертонов (C=O)-колебаний в акриловых полимерах затруднены в следствии наложения (C-H)-гармоник. Определения фундаментальной частоты и константы ангармоничности были выполнены на основе анализа ИК-спектров перфторированных соединений. Результаты последующих расчетов ($\chi=6,5 \cdot 10^{-3}$) отражены в табл. 4.15. Как видно, эти расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментом для модельного соединения. Можно заключить, что потери в области 600-900 нм, обусловленные колебаниями в карбонильной группе, на четыре порядка величины ниже по сравнению с (C-H)-колебаниями, однако на 6 порядков выше, по сравнению с (C-F)-колебаниями.

Таблица 4.16.

Положения поглощательных переходов различных атомных группировок в ИК-области спектра

Группа	Первая гармоника	Комбинационная гармоника	Фундаментальная полоса
-CH ₂	— —	— — —	— —
=CH и =CH ₂	— —	— —	— —
≡CH	— —		— —
Ar-C-H	— —	— — — —	— —
-OH	— —	— —	— —
H-O-H	— — — —		— —
>C=O		— —	— —
>N-H	— —	— —	

1.5 2.0 2.5 3.0 3.5

λ, нм

Другие колебания. В полимерных системах встречаются также и другие атомные группировки. Частоты колебаний (С-О)- и (С-С)-связей лежат в области $1000-1300\text{ см}^{-1}$, частоты (С=С)-связей наблюдаются при $\sim 1600, 1450$ и 700 см^{-1} . В литературе имеется относительно мало данных для таких структурных фрагментов о положении обертонов и их интенсивности. Известно, однако, что для (С=С)-групп вибронные проявления зависят от симметрии С-связей и отсутствуют, например, в случае симметричности молекул.

В табл. 4.16 [217] отмечено расположение комбинационных полос и первых гармоник для некоторых других атомных группировок.

4.3.4. Рассеяние света в полимерах

В общем случае, в массивных материалах встречаются три основных вида светорассеяния: реллеевское на частицах с размерами $a < \lambda$; рассеяние Лява-Ми на частицах с сечением $a \approx \lambda$; рассеяние на частицах с $a \gg \lambda$, представляющими собой инородные включения в материалах и изделиях. Глубокая очистка исходных химических реактивов, современный высокий уровень синтеза из них оптических материалов и технологии изготовления изделий позволяют в значительной степени исключить последние два вида рассеяния. Фундаментальным и неизбежным является в обычных условиях реллеевское рассеяние. Ощутимыми остаются и потери на рассеяние, связанное с дефектами структуры ПОВ: разупорядоченность на поверхности раздела ядро-покрытие; колебания диаметра ядра; искажение формы волокна; микротрещины.

4.3.5. Дефекты структуры ПОВ

Наличие дефектов в структуре ПОВ вызывает светорассеяние независимо от длины волны, интенсивность которого зависит от величины дефектов и характеристик самого волокна. На рис. 4.16 показано как коррелируют флуктуации диаметра ядра и величина светопотерь на рассеяние.

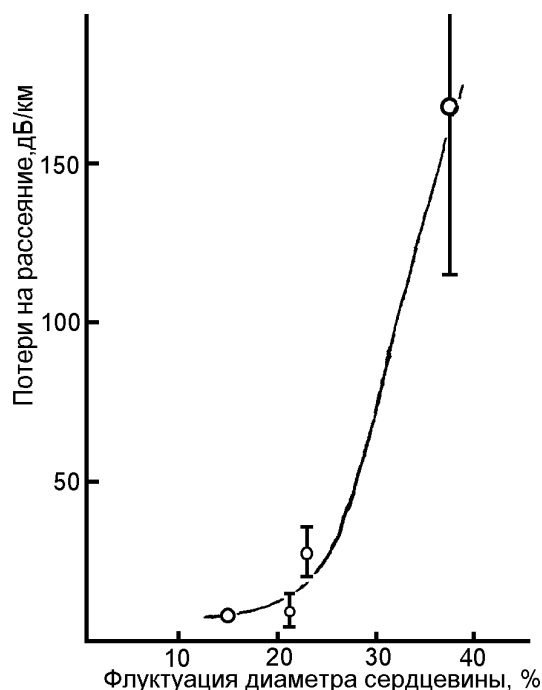


Рис. 4.16. Влияние неоднородности диаметра сердцевины на интенсивность светорассеяния в ПОВ

Рис 4.17 демонстрирует рост потерь в ПОВ длиной 10 м и диаметром ядра 1 мм в зависимости от числовой апертуры. Потери света возрастают по мере повышения числовой апертуры за счет увеличения числа актов отражения в ПОВ на границе раздела ядро-покрытие.

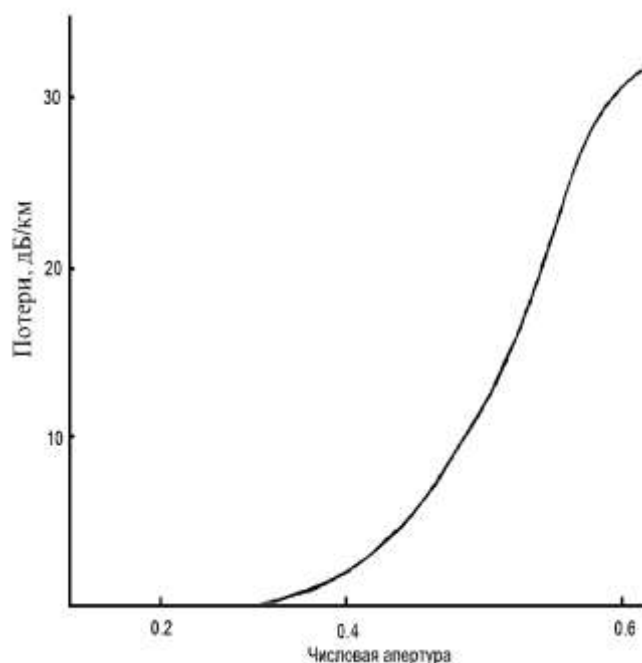


Рис.4.17. Влияние числовой апертуры падающего излучения на величину светопотерь ПОВ

4.3.6. Реллеевское рассеяние

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:

$$\alpha_p = 434 \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} kT \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \right]^2, \quad (4.23)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; λ_0 – длина волны в вакууме; n – показатель преломления.

Реллеевское рассеяние электромагнитных волн любой системой связано с ее неоднородностью либо на молекулярном уровне, либо на уровне скоплений молекул. Независимо от типа неоднородности физические принципы рассеяния остаются одинаковыми для всех систем [218].

Потери на реллеевское рассеяние β_r зависят от длины волны согласно:

$$\beta_r = C / \lambda^4 \quad (4.24)$$

и, следовательно, являются особенно ощутимыми в коротковолновом диапазоне.

Рассеяние Реллея в световодах может быть выделено по спектральной зависимости β_r ; симметрии рассеяния «вперед-назад»; совпадению температурной зависимости β_r с температурной зависимостью показателя преломления материала.

Хотя полимерные стекла типа ПММА и ПС в принципе можно рассматривать как аморфные, однако известно, что в реальных их

образцах наблюдается микродоменная структура и другие надмолекулярные образования. Это также увеличивает интенсивность светорассеяния в полимерном стекле [219, 220]. Дополнительно, некоторая неомогенность волокон может возникать в процессе формования ПОВ. Вклад этих факторов в светоослабление трудно поддается оценке. Можно полагать, что обусловленные этим потери в волокне на свторассеяние выражаются как [221]:

$$\beta_i = D/\lambda^m, \quad (4.25)$$

где m - принимает значение от 0 до 4, в зависимости от эффективного размера неоднородностей.

Для полимеров рассматривают два структурных фактора, определяющих такие потери. В таких системах как графт-полимеры, блок-полимеры или межполимерные сетки (полимеры с взаимопроникающей сетчатой структурой) происходит микроскопическое разделение фаз и образуется гетерогенная структура. Статистические сополимеры ввиду различия в реакционной способности мономеров также часто имеют блочную структуру, а следовательно гетерогенны.

Другая структурная гетерогенность связана с одновременным присутствием кристаллических и аморфных областей. Единственным известным исключением является поли-4-метилпентен: хотя этот полимер и кристаллический, однако он сохраняет высокую прозрачность в следствии близких значений показателей преломления кристаллических и аморфных областей.

Следовательно, можно констатировать, что условием минимального светорассеяния является аморфность полимера. Последнее в значительной степени определяется строением мономерного звена. Так, типичный аморфный полимер ПММА относится к 1,1-дизамещенному типу с метильными и метилэфирными группами в α -положении и тут принципиально важно различие в размерах двух заместителей. В этом плане ПММА значительно выигрывает перед ПС с его фенильными группировками, который характеризуется и большим светорассеянием. Кроме того, аморфное строение ПММА обусловлено также отсутствием регулярности в его пространственной конфигурации, что имеет место при традиционном синтезе методом радикальной полимеризации.

На рис. 4.18 [222] приведены данные по оценке вклада каждого из проанализированных выше факторов в общее светоослабление для кварцевых и полимерных (ПММА, ПС) волокон. Как видно, в области наибольшей прозрачности сред рассеяние играет важную роль в суммарных потерях.

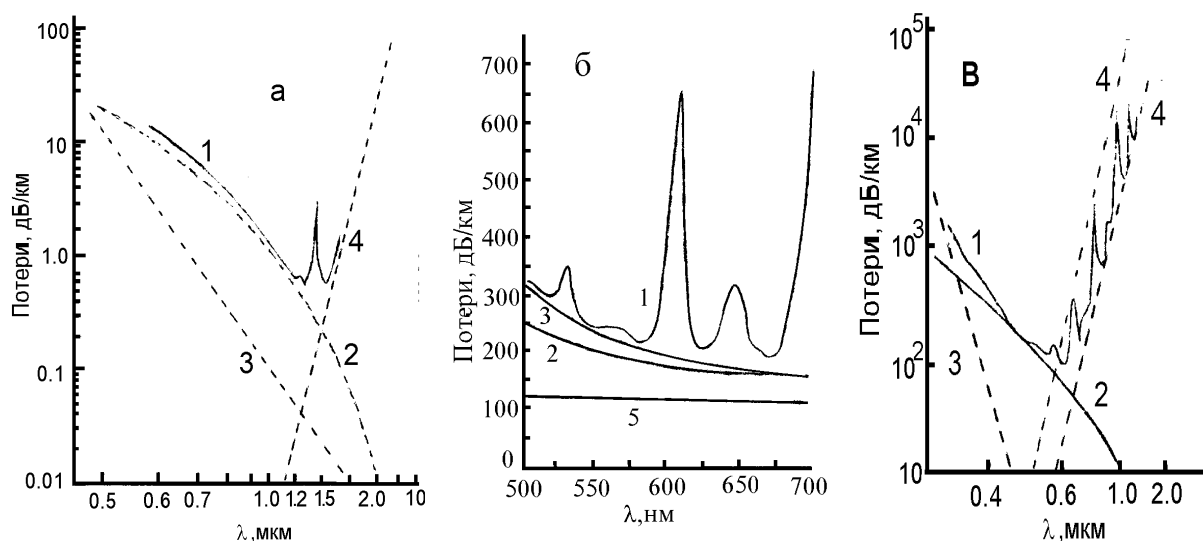


Рис. 4.18. Спектры светоослабления (1) в кварцевых (а), ПС (б) и ПММА – волокнах (в) и оценка величины вклада факторов: релеевское рассеяние (2), УФ–поглощение (3), ИК–поглощение (4), рассеяние на крупных примесях и дефектах (5)

4.4. Измерение светопотерь в полимерных оптических волокнах

Оптические потери ПОВ состоят из собственного поглощения, которое зависит от структуры и качества материала и несобственного поглощения, определяемого 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.

В принципе измерение оптической плотности не является сложной задачей в случае протяженных оптических волокон. Для уменьшения габаритов экспериментальной установки волокно наматывается на барабан. В качестве источника излучения обычно используется галогенно-вольфрамовая лампа, свет которой пропускается через решеточный монохроматор. Интенсивность прошедшего света регистрируется кремниевым фотодиодом и затем потери рассчитываются по формуле (4.24).

Для малоразмерных образцов в настоящее время развито несколько методов измерения поглощения, среди которых можно выделить спектральный метод модуляции длины волны; оптико-акустический метод; метод лазерного калориметра [223, 224, 225], способных измерять потери до 10^{-5} - 10^{-6} см⁻¹. Преимуществом этих методов является возможность измерять непосредственно поглощение света средой, разделять поглощение объемом и отражение на границе раздела сред.

Для определения полного рассеяния можно либо интегрировать по всем направлениям измеренное дифференциальное рассеяние, либо использовать специальные оптические системы, например интегрирующую сферу для сбора всего рассеяния. Проще потери в полимерных образцах определять сравнительным методом, используя в качестве эталона растворители с известными светорассеивающими параметрами.

Общие потери на рассеяние подразделяют на три типа: β^{aniso} – потери на рассеяние, обусловленные анизотропными свойствами материала; β_1^{iso} – потери света за счет релеевского рассеяния (термически индуцированные колебания плотности); β_2^{iso} – потери за счет рассеяния, обусловленные гетерогенностью среды (статистические колебания плотности). При этом $\beta_t = \beta^{aniso} + \beta_1^{iso} + \beta_2^{iso}$. Члены этого уравнения связаны с измеряемыми величинами V_V и H_V , интенсивностями рассеянного света (в условном обозначении A_B : A – ориентация оптической оси анализатора света; B – направление поляризации волны; V и H – вертикальная и горизонтальная оси) [226]:

$$\beta^{\text{aniso}} [\text{дБ/к м} \mp 1,21\text{HV}[\text{с м}^1]; \quad (4.26)$$

$$\beta_1^{\text{iso}} = (3,64V_{V1} - 4,85H_V) \cdot 10^6; \quad (4.27)$$

$$\beta_2^{\text{iso}} = \frac{1,35 \cdot 10^9 \cdot \alpha^3 \langle \eta^2 \rangle}{\varepsilon^2 \lambda^4} \left\{ \frac{(b+2)^2}{b^2(b+1)} - \frac{2(b+2)}{b^3} \ln(b+1) \right\}. \quad (4.28)$$

В приведенных выражениях: $b = (4\pi\alpha/\lambda)^2$, $\langle \eta^2 \rangle$ – среднеквадратичная флуктуация диэлектрической постоянной ε материала, V_{V1} – компонента интенсивности рассеяния V_V , не испытывающая угловой зависимости, α – эффективный размер, характеризующий неоднородность среды (выраженный в ангстремах).

Измерения параметров передачи мПОВ с эквивалентным градиентным профилем показателя преломления производилось методом обрыва (cutback method).

4.5. Исследования в области разработок полимерных световодов

Даже одни и те же полимерные материалы, но полученные в отличных условиях, характеризуются разбросом оптических и механических характеристик. Поэтому ведется постоянная работа по оптимизации режимов синтеза полимеров, условий формования волокна, испытываются также различные сополимерные системы с целью повышения эксплуатационных характеристик ПОВ.

Оптические потери на рассеивание относятся к числу факторов потерь, больше всего выраженных в ПОВ в связи с возникновением структурной розупорядоченности на поверхности раздела ядра – покрытие.

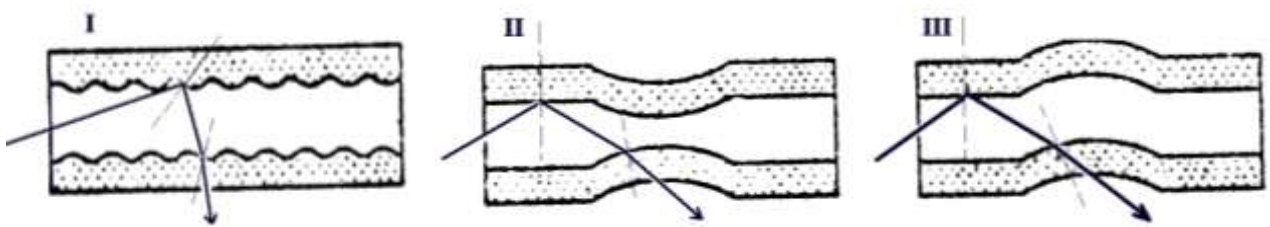


Рис. 4.19. Структурная упорядоченность оптического волокна:
 I – разупорядоченность на поверхности разделу ядра - покрытия;
 II – колебания диаметра ядра; III – микрокривизна.

На рис. 4.19 приведены примеры такой разупорядоченности, связанной с колебанием диаметра ядра, за счет искривления формы, вызванной появлением локальных микроискривлений.

Ориентационное двоизлучаемое преломления полимерного покрытия, которое возникает в результате вытягивания, также способствует увеличению рассеивания.



Рис. 4.20. Влияние числовой апертуры на величину оптических потерь

На оптические потери в волокнах также влияет величина его числовой апертуры. На рис. 4.20. показана зависимость оптических потерь от величины числовой апертуры волокна длиной 10 м и диаметром 1 мм.

Амплуа применения ПОВ требует от них высокой гибкости, усталостной прочности, сопротивления к изгибу. По этим параметрам полимеры превосходят световоды на основе силикатных стекол, о чем можно судить по данным, приведенным на рис.4.21 и в табл. 4.17 [227].



Рис. 4.21. Зависимость коэффициента пропускания света ПОВ с ПММА – сердцевинкой от изгиба (180°). Зарегистрированные при комнатной температуре потери с пучком параллельных лучей на волокнах длиной 1,5 м диаметром 0,25 (а), 0,50 (б) и 1,0 мм (в).

Таблица 4.17.

Сопротивление ПОВ на основе ПММА изгиба

Образец	Радиус кривизны, мм	Кут изгиба, град	Сохранение * светопропускания, %
Ядро без оболочки диаметром 0,25-1 мм	6	90	100
		180	100
ПОВ з диаметром ядра 1 мм	6	90	100
		180	100

*) После 100 изгибов

Причем, при одинаковом радиусе изгиба волокна с оболочкой сохраняют высокие значения показателя светопропускания, чем световоды без покрытия.

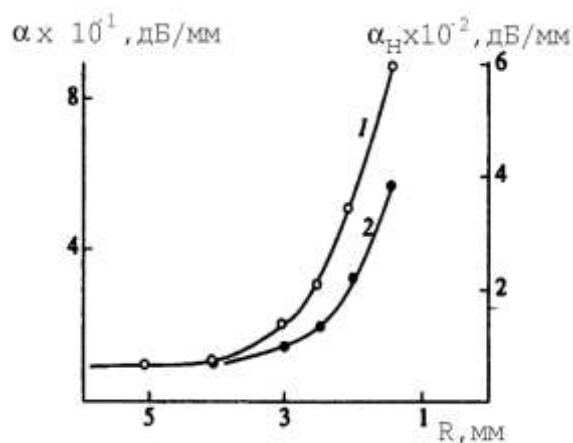


Рис. 4.22 Зависимость оптических потерь от радиуса изгиба

В работе [228] исследовано влияние образования крейзив, что возникают при изгибах и растягивании оптических волокон с ядром из ПММА на его светопропускании.

В зависимости от радиуса изгиба (рис. 4.22) и статической нагрузки растягивания (рис. 4.23) наблюдаются обратные и необратимые изменения светопропускания ПОВ. Необратимые потери связаны с появлением микро- трещин размером к 100нм, на которых и рассеивается свет. Величина необратимых потерь прямо пропорциональна концентрации микротрещин, которые появились в результате деформации световода и обнаруженные методом микроскопии (рис. 4.24).

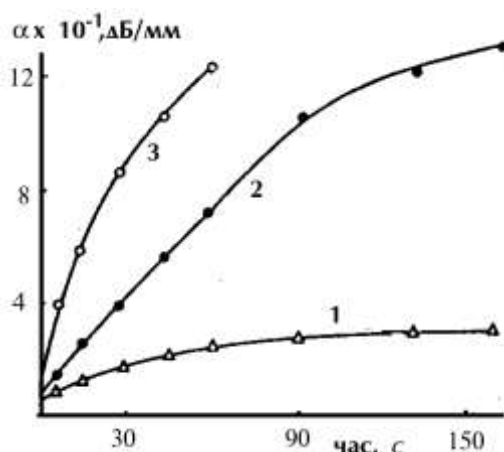


Рис. 4.23 Кинетика роста общих потерь в ПОВ при растяжении с напряжением 40 (1), 56 (2) и 64 МПа (3).

Обратные потери обусловлены нарушением закона полного внутреннего отражения (рис.4.25) при изгибе световода, а также появлением микротрещин, которые сами закрываются при растягивании образца.

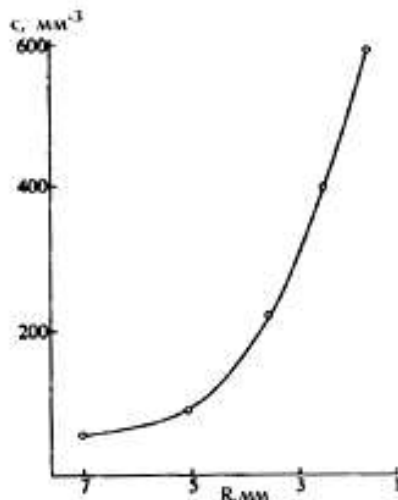


Рис. 4.24. Зависимость концентрации микротрещин радиуса изгиба ПОВ

Эксперименты свидетельствуют о том, что прочность волокон, а также особенности технологии их формирования обуславливаются молекулярной массой полимера и ее распределением (табл. 4.18).

Полученные в отсутствие регулятора полимеризации образцы ПС характеризуются сравнительно большой молекулярной массой (например, образец S1 у табл. 4.18) и плохой текучестью. Для вытягивания волокон в этом случае требовалось нагревание полимера к 220°С. Добавление в реакционную смесь тиоспирта (0,1-0,13 вес.%) снимает связанные с вытягиванием волокон проблемы (образцы С1-С4; S2-S6), ПОВ приобретают достаточную эластичность и прочность.

При значениях молекулярной массы ПС $\bar{M}_w < 2105$ волокна хотя и легко формируются, однако имеют недостаточную прочность и хрупки. Отмечено, что нарастание проявления этих неблагоприятных свойств происходит по мере снижения молекулярной массы полимера (образцы L1-L7).

Оптимальные параметры для ПС, получаемого как материал для ПОВ, оценены: $\bar{M}_w = (2-2,5) \cdot 10^5$; $\bar{M}_z = (4-6) \cdot 10^5$; $\bar{M}_n = (2.2 - 4.6) \cdot 10^4$

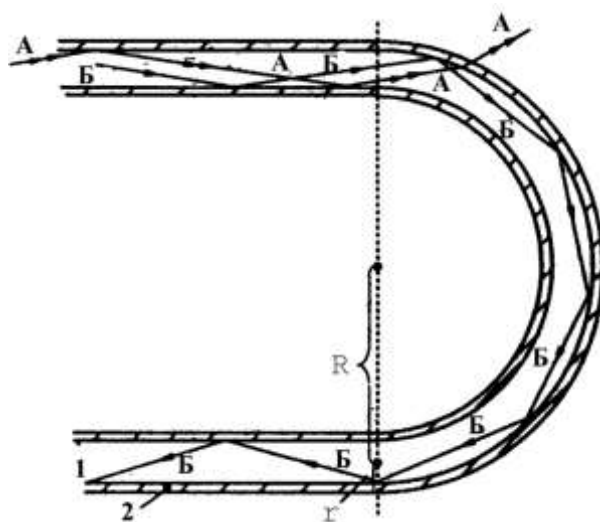


Рис. 4.25. Возникновение обратных светопотерь при изгибе ПОВ: А – пучок света, который выходит за волокно; Б – пучок света, который распространяется в волокне; 1-ядро ПОВ, 2-оболочка, R – радиус изгиба ПОВ, r – радиус ПОВ.

Известно, что молекулярно-массовые характеристики зависят от температуры синтеза. Данные, которые иллюстрируют эту зависимость, приведены у табл. 4.19. Полученные при низкой температуре волокна (высокомолекулярный полимер) характеризуются малым значением радиуса изгиба без разрушения. Отметим, что ориентация полимера также увеличивает гибкость волокна, однако такие световоды практически непрозрачны из-за высокого двулучепреломления.

Таблица 4.18.

Влияние молекулярно-массовых характеристик ПС на режим формирования и свойства волокон

Образец	$\bar{M}_N \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_N}$	Свойства волокон
C1	4,16	2,24	4,29	5,38	Эластичное, прочность достаточная
C2	4,45	2,43	4,85	5,47	Эластичное, прочность достаточная
C3	4,67	2,48	4,80	5,30	Эластичное, прочность достаточная
C4	5,16	2,30	4,67	4,46	Эластичное, прочность достаточная
S1	3,45	2,94	6,12	8,54	Вытягивается с трудом
S2	3,31	2,49	5,34	7,51	Эластичное, прочность достаточная
S3	2,47	2,59	5,74	10,48	Сравнительно жесткое, вытягивается плохо, прочность достаточная
S4	3,07	2,53	5,60	8,22	Эластичное, прочность достаточная

S5	2,16	2,29	5,13	9,31	Эластичное, прочность достаточная
S6	2,31	2,04	4,92	8,84	Текучность нормальная с признаками хрупкости
L1	1,14	0,82	1,85	7,17	Текучность хорошая, хрупкое
L2	1,4	0,98	2,24	7,0	Текучность хорошая, хрупкое
L3	0,76	1,04	2,81	13,6	Текучность хорошая, хрупкое, нетермостойкое
L4	2,19	1,84	4,24	8,39	Текучность хорошая, хрупкое
L5	1,70	1,38	2,96	8,14	Текучность хорошая, хрупкое, легко рвется
L6	1,60	1,12	2,45	6,99	Текучность хорошая, хрупкое
L7	2,46	1,79	4,38	7,27	Текучность хорошая, хрупкое

Дисперсия ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) материала ПОВ имеет несколько аспектов в плане влияния на свойства волокон; у образцов с аномально широким распределением (>10) при вытягивании волокон отмечается повышенная их дефектность (флуктуации диаметра, поверхностные неоднородности); это сочетание снижением термостойкости ПОВ (образец L3 у табл. 4.18).

В эксплуатации ПОВ существенную роль играет их естественное старение и работоспособность в условиях определенного диапазона температур и влажности. Основные оптические свойства ПОВ на основе сополимеров стирола и акрилатов сохраняются в диапазоне от -60 к 90°C как в воздушном, так и в водной среде, при этом, оптические и физико-механические характеристики не изменялись при испытаниях в течение 400 час в климатической камере типа «Фейтрон».

Эти же ПОВ при нейтронном и γ - облучении дозой $5 \cdot 10^5$ Рад способны возобновлять свои свойства в течение 50 мс. Ухудшение прозрачности волокон из полимерных материалов под воздействием γ – излучения вызвано образованием активных макрорадикалов (поглощают в области 300-500 нм), которые рекомбинируют с различными скоростями в зависимости от типа полимера. Отмечается, что время релаксации коротко для фторированных соединений по сравнению водородсодержащими.

Таблица 4.19.

**Влияние температуры полимеризации стирола
на молекулярно-массовые характеристики ПС
и механические свойства волокна**

Температура полимеризации, С	$\overline{M}_N \cdot 10^{-4}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_N}$	Диаметр волокна, мм	Радиус изгибу, мм
140-165	4,3	13,1	0,30	100
140-144	6,2	4,0	0,35	20
131-135	9,7	4,4	0,35	20
129	15,1	3,1	0,50	2
125	22,3	1,9	0,49	2
122	24,7	2,1	0,80	4
120	28,0	2,3	0,50	2
127*	9,0	3,0	0,44	20
125*	10,4	2,4	0,48	9
120*	10,3	2,9	0,70	9

* Полимеризация с переносчиком цепи (третбутанмеркаптан 0,02-0,08 моль/л)



Рис. 4.26. Снижение прозрачности ($\gamma_{\text{реестр}}=670$ нм) ПОВ (длина 20м) на основе ПММА в ходе его испытания на тепло- и влагостойкость (40°C при 95%, относительной влажности)

Данные о стойкости ПОВ на основе ПММА к влиянию окружающей среды в разных экспериментальных режимах приведенные на рис. 4.26, 4.27 и в табл. 4.20.

Таблица 4.20.

**Результаты испытаний ПОВ на основе ПММА
(диаметр сердечника 1мм) с покрытием из полиэтилена
к воздействию различных факторов**

Параметр	Умовия эксперимента	Величина изменения светопотерь
Теплостойкость	80°C, 30 ч	±0,01 дБ/км
Теплостойкость	-20°C, 30 ч	±0,03 дБ/км
Механическая прочность	Предел прочности при растяжении (9 кг и менее)	Без изменений
Механическая прочность	Предел прочности при изгибе (диаметр кривизны 30 мм, кривизна 360°)	До -0,5 дБ/км
Влияние окружающей среды	Температура 55°C, 1000 часов	±0,17 дБ/км
Влияние окружающей среды	Температура -35°C, 1000 часов	-0,02 дБ/км
Влияние окружающей среды	Влажность 95-98% при 65°C, 1000 часов	±0,2 дБ/км
Влияние окружающей среды	Тепловой удар (100 циклов) 70°C, 3 часа; -25°C, 3 часа	±0,04 дБ/км

Кривые на рис.4.27 характеризуют экстремальную термостойкость волокон. Зависимость 3 получена для экспериментального образца световода на основе термореактивного полимера и свидетельствует о достаточно высоком потенциале полимерных материалов в области создания ПОВ, устойчивых к воздействию высоких температур. при этом удалось достичь высокой гибкости термореактивного полимера: световод диаметром 3 мм (диаметр ядра 1 мм) легко принимает спиральную конфигурацию с

радиусом изгиба несколько миллиметров без расслоения ПОВ и его разрушение.

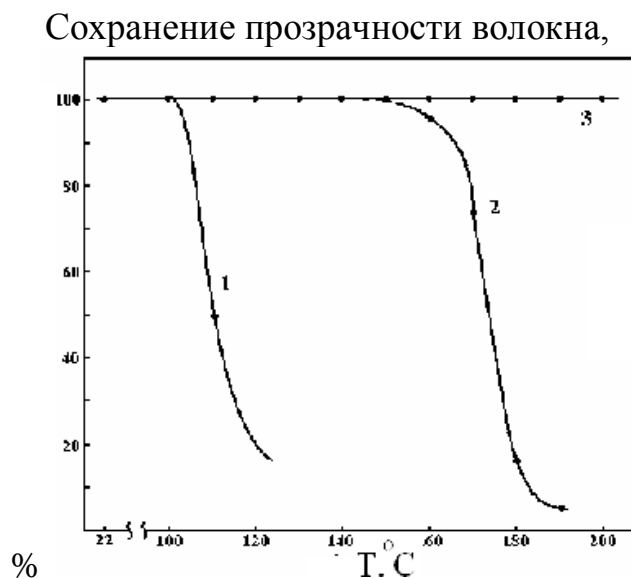


Рис. 4.27 Сохранение прозрачности волокон на основе ПММА (1), ПК (2) и терморезистивного полимера (3). Выдержка при отжиге при различных температурах составляла 20 мин

Механические свойства волокон можно улучшить и использованием сополимерных систем. Удачным примером такого рода является модификация ПС звеньями ММА (табл. 4.21).

Сополимеры стирол – ММА отличаются от ПС более высокими гибкостью и прочностью при растяжении. Данные относительно прозрачности таких систем противоречивые. Наиболее прозрачными при этом оказываются композиции с содержанием 47% звеньев ММА, по составу приближающиеся к азеотропным.

Было изучено влияние модификации ПММА звеньями метил-, этил- и бутилакрилатов (до 5%) на механические свойства волокон. Такие сополимеры не уступают по прозрачности ПММА [229]. Эксперименты показали, что характеристики прочности волокон при этом сохраняются, в то время как текучесть расплава увеличивается. Это дает возможность снизить температуру формования ПОВ на несколько десятков градусов, при этом снижается двулучепреломления материала.

Таблица 4.21.

**Свойства сополимерных систем стирол – ММА
в зависимости от состава**

Стирол: ММА, моль: моль	АИБН*, вес, %	C ₁₂ H ₂₄ SH, вес, %	Светопо- тери дБ/км	Прочность при растяжении**	
				Разрывная прочность, кг/мм ²	Относи- тельное удлинение при разрыве, %
99:1	-	0,08	1000	4,34	2,2
89:11	-	0,07	860-1000	4,34	2,2
88:12	микро -	0,06	520-600	4,75	2,2
76:24	количество	0,09	1500	5,75	2,5
52:48	0.036	0,10	≥1000	6,09	3,1
100:0	-	0,10	350-500	4,02	2,1

*Азоизобутиронитрил,

**Эксперименты проводились в следующем режиме: начальная сила натяжения 12,5 граммов, температура 23,5°C; влажность 90%; длина образца 60 мм; диаметр волокон 0,7-0,8 мм.

На механические свойства ПОВ оказывает влияние также степень очистки исходного сырья. Волокна, сформированные из ПММА общего назначения, отличаются пониженной термостабильностью, значительным разбросом в значениях физико-механических показателей полимера (табл. 4.22). Эти различия не связаны с микростроением материала: синтезированные в идентичных условиях образцы из очищенного и неочищенного мономера не отличаются по молекулярно-массовым характеристикам. Положительный эффект от очистки сырья связывают с большей однородностью расплава очищенного полимера, негативным влиянием примесей на надмолекулярную структуру материала волокна.

Таблица 4.22.

**Термостабильность, физико-механические свойства волокон
и однородность расплава ПММА, полученного
из промышленного и очищенного ММА**

Образец ММА	Предел, текучести при рас- тяжении, МПа	Разрыв- ная проч- ность, МПа	Относитель- ное, удлинение при разрыве, %	Термос- табиль- ность, °С	Коли- чество, шт/г
Промышлен- ный	92.7-94.2	56.5-92.7	3.5-35	190	30-40
Очищенный	80.6-92.2	79.3-88.7	44.5-58	120	0

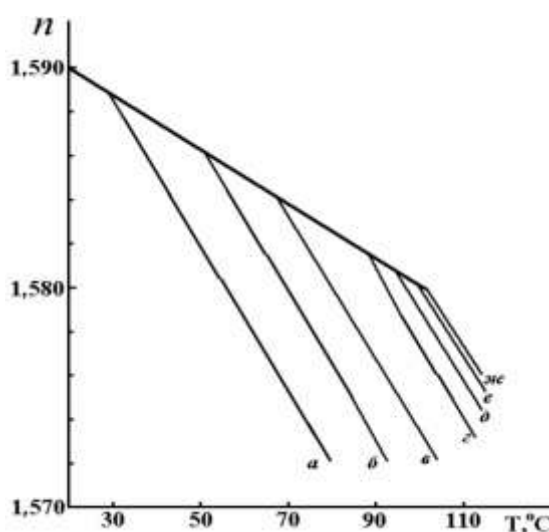


Рис.4.28. Температурная зависимость показателя преломления образцов ПС с молекулярной массой: $0,9 \cdot 10^3$ (а), $2,1 \cdot 10^3$ (б), $3,6 \cdot 10^3$ (в), $10,3 \cdot 10^3$ (г), $20,4 \cdot 10^3$ (д), $50 \cdot 10^3$ (е), $100 \cdot 10^3$ (ж).

Молекулярно-массовое распределение полимера оказывает прямым образом влияние не только на механические свойства световода, но также и на его оптические характеристики, в частности коэффициент преломления. На рис.4.28 приведена температурная зависимость n для ПС разной молекулярной массы. В области температур ниже T_c коэффициент преломления не зависит от молекулярной массы полимера. Различия возникают при повышении температуры, что, вероятно, обусловлено различиями в изменении

молекулярного объема для разных фракций ПС поблизости T_c . Температура стеклования возрастает с увеличением молекулярной массы вплоть до его некоторого значения, при котором наблюдается насыщение (для ПС критическая масса составляет величину $2 \cdot 10^4$). Хотя это критическое значение и ниже обычного для полимеров ($\sim 10^5$), однако в случае широкого молекулярно-массового распределения низкомолекулярная фракция может оказывать влияние на стабильность показателя преломления ПОВ. Поэтому желательно иметь мономолекулярный полимер.

Широкое молекулярно-массовое распределение полимера приводит к уширению световых импульсов в волокне, что снижает скорость передачи информации, а также отрицательным образом сказывается на интенсивности светорассеивания в ПОВ.

В силу того места, которое занимает ПММА в ряду материалов для ПОВ, целесообразно более подробно остановиться на аспектах синтеза именно этого полимера, в связи с его оптическими качествами. В этом плане наибольшую зависимость от технологии производства сырья показывают потери на рассеивание. Они зависят от молекулярной массы материала ПОВ и увеличиваются с ростом длины макромолекул (табл. 4.23). Рост β_1^{iso} и β_2^{iso} свидетельствует о влиянии их на усиление термических активированных колебаний плотности, росте статической локальной анизотропии. Из данных табл. 4.24 можно сделать вывод, что длительная термообработка способствует снижению локальной анизотропии и ограничению тепловых колебаний плотности.

Таблица 4.23.

Влияние молекулярной массы ПММА на параметры рассеивания света ($\lambda=633$ нм) волокнами из ПММА

$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	11,3	9,9	7,0
β_1^{iso} , [дБ/км]	44,5	9,8	7,6
β_2^{iso} , [дБ/км]	25,0	22,5	5,4

Влияние термообработки (150°С в течение суток) на параметры рассеивания света ($\lambda=633$ нм) волокнами из ПММА

Образец	Исходный	Обработанный
$a, \text{Å}$	730	630
$\beta_1^{iso}, [\text{дБ/км}]$	44,5	7,6
$\beta_2^{iso}, [\text{дБ/км}]$	25,5	5,4

Как следует из табл.4.19, молекулярная масса полимеров определяется температурными условиями получения образцов, и проявление неоднородностей в среде зависит от молекулярного веса. Однако, такая зависимость отмечена лишь для полимеров, полученных при температуре ниже T_c , и не подвергавшихся высокотемпературному отжигу. Отжиг ниже температуры T_c увеличивал потери на рассеивание, при повышении температуры выше этой критической точки все образцы ($\bar{M}_w = (4,0 - 12,0) \cdot 10^{-4}$) снижали рассеивание света к общему уровню. Вывод состоит в соотнесении причин избыточных светопотерь на рассеивание в ПММА главным образом с возникающими надмолекулярными образованиями, концентрация которых оказывается изначально выше для высокомолекулярных материалов.

Подобные результаты получены в работе [230], где методами светового рассеивания, электронной микроскопии, ИЧ-спектроскопии исследовано влияние конфигурационного состава и структуры ПММА на его прозрачность. Лучшую оптическую прозрачность имели образцы, полученные радикальной полимеризацией в массе при 120°С, в которых содержится -15% изотактических и 60% синдиотактических последовательностей. Изменение параметров формирования ПОВ (температуры и скорости экструзии), как и изменение условий синтеза ПММА (типа и температуры синтеза) вызывает существенную трансформацию областей, которые рассеивают, и величины светорассеяния ПОВ. При этом экструзия полимера, который допускает полное его плавление, приводит к полной реструктуризации и пригладиванию расхождений между образцами, полученными разными методами. При повышении температуры полимерного волокна от 20 к 100°С оптические потери

значительно растут в основном за счет расслоения ПММА, что приводит к изменению геометрии световолокна и деструкции полимера [231].

Проведены эксперименты по выявлению роли других факторов (влиянию низкомолекулярных соединений - остаточного мономера (до 5%), инициатора; тактичности полимера; двулучевое переломление) показали, что они несущественны.

Оптические и физико-химические данные для образцов ПММА, полученных в разнообразных температурно-часовых режимах, поданные у табл. 4.25.

Таблица 4.25.

Параметры синтезированных в различных условиях образцов ПММА

№	t, ч	T, °C	$\alpha, \text{Å}$	$\beta_1^{\text{iso}}, \text{дБ/км}$	$\beta_2^{\text{iso}}, \text{дБ/км}$	$\beta^{\text{aniso}}, \text{дБ/км}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	T _C	Отношение содержания мономера, %
1	96	70	676	16,8	40,8	4,4	8,5	4,1	80	5,5
2	96	100	466	17,7	10,9	4,0	6,8	2,5	98	1,4
3	96	130		9,7	0	4,7	6,5	2,8	111	1,2
4	216	70	558	37,2	316,8	6,3	10,7		86	4,7
5*				8,9	0	4,0			102	1,7
6**				7,2	0	6,4	6,3			4,4

Примечание: t, T – длительность и температура синтеза соответственно;

*) – образец №3, отожженный при 180°С в течение 48 год;

***) – образец №4, отожженный при плавном подъеме температуры до 180°С в течение 24 часов.

Представляют интерес также эксперименты, описанные в работе [232], по изучению роли давления, при котором происходит формирование волокон, на светорассеивающие параметры среды. Опыты были проведены с образцами коммерческих материалов оптического назначения «акрипет», «эска» и неочищенного ПММА как в виде объемных образцов, так и волокон (табл. 4.26 [233]).

Видно, что формование полимеров под избыточным давлением, в общем, негативно отражается на их оптическом качестве. Хотя характерные размеры неоднородностей плотности (a) практически не зависят от давления, однако при этом увеличивается разница в плотности различных областей.

Существенно, что размеры неоднородностей выше для волокон, по сравнению с соответствующими объемными полимерами, и их размер также увеличивается со снижением степени очистки материалов, что согласуется с изложенными выше данными.

Таблица 4.26.

Параметры светорассеяния различными образцами материалов на основе ПММА и их значение в результате обработки

Параметры *	Объемные образцы**					ПОВ***		
	Акрипет			Эска		Эска	Акрипет	ПММА
p , МПа	0,1	400	500	0, 1	400	0,1	0,1	0,1
ρ , г/см ³	1,1905	1,2054	1,203	1,1926	1,2046			
α , А	720	710	700	400	400	1200	1700	2400
β_1^{iso} , дБ/км	110	169	207	27,8	42,5	18	22	35
B_2^{iso} , дБ/км	254	338	465	8,64	8,64	90	210	880

*) Параметры рассеяния, измерены с использованием лазера, который работает на $\lambda=514$ нм.

**) Цилиндры диаметром 20 мм и длиной 35 мм.

***) Диаметр 1 мм, длина 20 м.

4.6. Граданы

Факторами, влияющими на параболический вид показателя преломления, является массовое соотношение мономеров и природа инициатора.

Если R_c – величина, лимитирующая радиус волокна, за которым ГПП не описывается уравнением:

$$n(r) = n_1(1 - (1/2)B(r/a)^2), \quad (4.29)$$

здесь a – радиус преформы; то для того, чтобы получить требуемое распределения соотношения, R_c/a должно быть близким до 1 и параметр B должен быть равным $(A/n_1)^2$, где A – числовая апертура.

Оптические характеристики реализованных преформ для двух систем: M_1 – ММА и M_2 – винилфенилацетат (VPA_c) или винилбензоат VB показывают, что с увеличением относительной массы – ММА/ VPA_c и ММА/ VB увеличивается B и уменьшается R_c/a . Оптимальная величина отношения масс для этих систем лежит между 3 и 5. Значение R_c/a содержится между 0,15 и 0,3, поэтому параболическое распределение не достигается вблизи оси преформы.

Что касается инициатора полимеризации, то предпочтительнее использование соединений, не способных к термической активации процесса, типа метилового эфира бензоата. Выбор, например, перекиси бензоила не приводит к требуемому распределению ГПП.

Вторым важным моментом является внутренняя диффузия в смеси, которая определяет гетерогенность системы. Она обусловлена совместимостью двух полимеров.

Растворимость (δ) полимеров вычисляется как:

$$\delta = \rho \frac{\sum G_i}{M}, \quad (4.30)$$

где ρ – плотность; M – молекулярная масса мономеру; G_i константа взаимодействия атомов или групп (i), представленных в молекуле. Совместимость двух полимеров даются через разность $(\delta_1 - \delta_2)^2$, эта величина должна быть как можно меньше.

Для ПММА $\delta = 9, 3$; ПВРАС – $\delta = 10, 0$; ПВВ – $\delta = 10, 2$. Можно сделать вывод, что совместимость для ПММА – ПВРАС лучше, чем для ПММА – ПВВ.

При вытягивании волокон имеют значение степень вытяжки:

$$D_R = (a/R_1)^2, \quad (4.31)$$

где a – радиус преформы, R_1 – радиус волокна, а также температура процесса. Модификация D_R относительно слабо влияет на распределение ГПП: профиль волокна совпадает с профилем преформы до значений $D_R = 100 \div 300$ [234], лишь на периферии

волокна наблюдаются незначительные отклонения, что связывают с термической деградацией сополимера.

В случае заготовки (ПММА) с заметным содержанием остаточного мономера возможно увеличение абсолютного значения показателя преломления, что наиболее выражено в приосевой области волокна. Это происходит за счет диффузии и испарения ММА в процессе нагревания.

Влияние температуры вытяжки на распределение ГПП можно сравнить с влиянием D_R , однако более значительно температура влияет на прозрачность волокна (потери до 1,5 дБ/м). Зависимость светоослабления как функция от температуры вытяжки имеет минимум при температуре текучести (T_T). При температуре ниже T_T ($\sim 280^\circ \text{C}$ для сополимеру ММА–винилфенилацетат (4:1 масс)) светоослабление возрастает вследствие ориентации сополимера [235].

При температуре вытяжки выше T_T увеличивается термическая деградация периферии волокна, что провоцирует рост светоослабления.

Пожалуй, главным объектом исследований в области полимерных градиентов являются выбор мономеров, их количество в мономерной смеси. Установлено [236], что в бинарной сополимерной системе получения требуемого профиля показателя преломления по сечению волокна труднодостижимо, особенно вблизи центральной оси. Более близким к предельному распределению показателя преломления может быть получено с использованием третьего сомономера с высоким показателем преломления. Однако в этом случае значительно усложняется выбор мономеров; параметры растворимости трех гомополимеров должны гарантировать отсутствие распределения фаз и, следовательно, прозрачность готового изделия.

Исследования тройной мономерной композиции (ММА ($n_D=1,49$); винилкарбазол ($n_D=1,68$); винилацетат ($n_D=1,47$)) показали [237], что область параболического распределения ГПП, хотя и увеличивается, числовая апертура составляет 0,6-0,25, однако проблема светоослабления остается значительной.

Помимо композиции типа I (см. рис.4.17), что обеспечивает параболическое распределение ГПП, заслуживают на внимание системы, дающие W – образное распределение ГПП. Определенная зависимость Δn по сечению волокна для такой композиции

показанная на рис. 4.29. Вследствие того, что вблизи периметра волокна градиент показателя преломления возрастает, необходимость нанесения оболочки во время растяжения или после отпадает. Отсутствие поверхности раздела ядро-оболочка в этом случае является значительным преимуществом, ввиду отсутствия дополнительного источника рассеивания на границе.

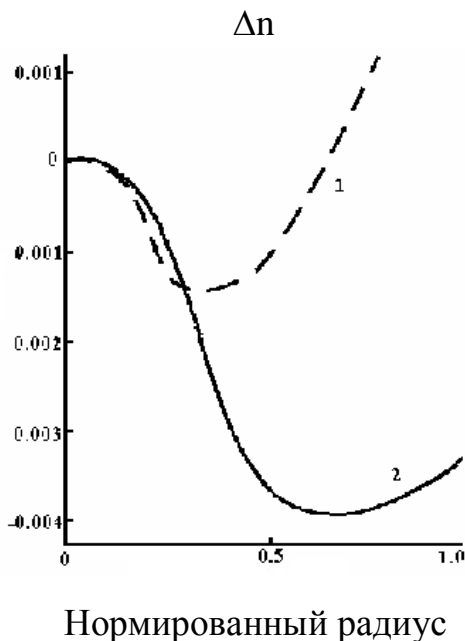


Рис. 4.29. Распределение показателя преломления волокна для систем из трех (1) и четырех (2) мономеров

Около 30-ти мономеров, с использованием которых возможно проведение полимеризации W-образным градиентом приводится в табл.4.27. В левом столбце таблицы данное условное обозначение мономеров по группам, объединенным близким значением n_D .

Таблица 4.27.

Сомономеры, пригодные для получения оптических изделий из ГПШ

Группа	Мономер	n_D^{20}	Группа	Мономер	n_D^{20}
МА	метилметакрилат	1,49	ХА	бензилакрилат	1,558
	этилметакрилат	1,483		2-хлорэтилакрилат	1,52
	II-пропилметакрилат	1,484	Ас	винилацетат	1,47
	II-гексилметакрилат	1,481	ХАс	винилбензоат	1,578

	Изопропилметакрилат	1,473		винилфенилацетат	1,567
	Изобутилметакрилат	1,477		винилхлорацетат	1,512
	Третбутилметакрилат	1,463	С	акрилонитрил	1,52
	Циклогексилметакрилат	1,507		α -метилакрилонитрил	1,52
	Бензилметакрилат	1,568	α -А	Метил- α -хлоракрилат	1,5172
	Фенилметакрилат	1,57		Метилловый эфир атропиновой кислоты	1,560
ХМА	1-фенилетилметакрилат	1,549	St	о-хлорстирол	1,6098
	2-фенилетилметакрилат	1,559		Π -фторстирол	1,566
	Фурфурилметакрилат	1,538		о, п-дифторстирол	1,475
		Π -изопропилстирол		1,554	
А	Метилакрилат	1,4725			
	Етилакрилат	1,4685			
	Н-бутилакрилат	1,4634			

Число соответствующих комбинаций для получения градианов типа W подано у табл. 4.28. Выбор соединений, указанных в этой таблице, также дает возможность получения огромного количества мономерных комбинаций, которые обеспечивают получение градианов типов I-VI.

Таблица 4.28.

Тройные комбинации мономеров для получения волокон с ГШ W-типу

M ₁	M ₂	M ₃	Кількість комбінацій	M ₁	M ₂	M ₃	Кількість комбінацій
XMA	A	XAc	20	α -A	MA	C	9
			19				1
			3				3
			2				1
			2				1
XMA	A	XA	19	C	MA	XA	3
			9				1
			2				1
			1				1
XMA	A	C	10	St	MA	XAc	28
			4				12
			1				7
α -A	MA	XAc	18	St	St	XAc	2
			5				1
			2				1
α -A	MA	XA	18	St	MA	C	20
			3				6
			2				3
			1				10
							2

Примечание: условны отметки мономеров согласно табл. 4.27

4.7. Полимерные оптические волокна с низкими потерями

Наиболее адекватно характеризовать успехи в области производства ПОВ могут работы по созданию волокон с рекордными показателями светопропускания. Эти работы являются итогом разноплановых исследований по выбору материалов, технологии синтеза и формирования волокон и анализ их результатов может быть основой для дальнейших разработок.

Подобно кварцевым волокнам первого поколения, на спектральной характеристике затухания полимерного световода имеются окна прозрачности вследствие наличия пиков поглощения резонансного характера на связях СН, в которых его погонное затухание достигает локального минимума (см. Табл. 4.29). По аналогии с кварцевыми световодами окнам прозрачности видимого диапазона длин волн иногда присваиваются номера – с первого по третий. Современное сетевое оборудование ориентировано исключительно на окно 650 нм, так как в этом случае в передатчиках устанавливаются хорошо отработанные в серийном производстве светодиодные излучатели, которые в массовом масштабе применяются в бытовых проигрывателях DVD. Освоение перспективных диапазонов 520 и 570 нм сдерживается отсутствием дешевых быстродействующих источников света с достаточно большой мощностью излучения.

Таблица 4.29.

Центральные длины волн окон прозрачности полимерных волоконных световодов на основе PMMA

Длина волны (нм)	520	570	650	780
Номер окна прозрачности	1	2	3	4
Цвет оптической несущей	Зеленый	Желтый	Красный	ИК
Погонное затухание (дБ/км)	100	70	150	600

Еще одной особенностью полимерного волокна, в сравнении с кварцевыми световодами, является относительно небольшая ширина третьего окна прозрачности 650 нм. Это обстоятельство оказывает непосредственное влияние на выбор схемных решений оптически-электронных трансиверов. Кроме того, ширина окна соизмерима с шириной спектра излучения светодиода, вследствие чего большая крутизна спектральной характеристики коэффициента затухания,

примерно 7 дБ / (км/нм), выдвигает особые требования к температурной стабильности спектральной характеристики излучения светодиодных оптических передатчиков сетевого оборудования [238].

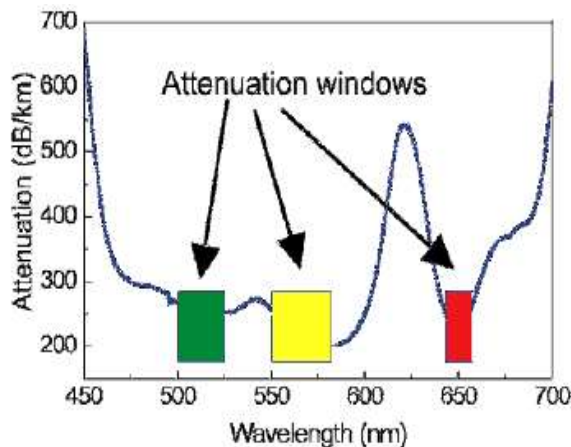


Рис. 4.30. «Окна прозрачности» полимерного оптического волокна на основе ПММА

Отметим, что некоторые типы полимерных материалов за счет смещения явления поглощения в длинноволновую часть спектра достаточно эффективно работают в спектральном диапазоне 800х1300 нм, т.е. на длинах волн, традиционно используемых в технике связи с кварцевыми световодами. Основное преимущество их применения заключается в возможности получения меньших потерь и наличии хорошо отработанной оптическо-электронной элементной базы.

Эффективными мероприятиями по устранению светопотерь в ПОВ оказались очистка исходного сырья, создания герметических систем для полимеризации, внедрение автоматического контроля за качеством волокна в устройствах для вытягивания нити. Наиболее прозрачное оптическое волокно, полученное таким образом, с сердечником из ПММА имеет потери 55 дБ/км ($\lambda=570$ нм). В видимой области спектра оказываются три минимума в спектре пропускания: ~522,567 и 650 нм (рис.4.31).

В плане проведения работ по дальнейшему снижению потерь в ПОВ необходимо четко оценить роль каждого из факторов, которые влияют на светоослабление в волокне. Результаты такого анализа отражены у табл. 4.30. Здесь вклад реллеевского рассеивания вычислен по формуле

$$\beta_n = C / \lambda^4 \quad (4.32)$$

после экспериментального определения интенсивности рассеивания в ПОВ на любой длине волны. Потери, обусловленные электронными переходами, оцениваются из соответствующих выражений:

$$\beta_e = A_1 \exp\left[\frac{A_2}{\lambda}\right] \quad (4.33)$$

Дефекты структуры волокна определяются эмпирически и разность общих и установленных потерь относят за счет вибронных переходов. Суммарные светопотери за счет собственных факторов светоослабления в ПОВ составляют теоретический предел прозрачности световода.

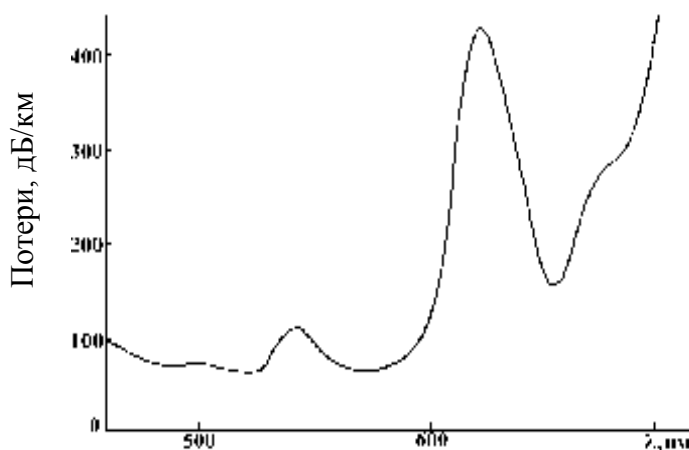


Рис. 4.31. Оптические потери в волокне с сердцевинкой из ПММА

Таблица 4.30.

Светопотери (дБ/км) в ПОВ

Материал сердцевинны	λ , нм	Поглощение		Рассеяние		Суммарные потери	Теоретический предел
		ГЧ	УФ	Рел-ля	На дефектах		
ПММА	518	1	—	28	28	57	29
	567	7	—	20	28	55	27
	650	88	—	12	28	128	100
ПММА-d5	565	2	—	20	19	41	22

	646	24	–	12	19	55	36
	760	157	–	6	19	182	163
ПММА-d8	680	–	–	10	10	20	10
	780	9	–	6	10	25	15
	850	36	–	4	10	50	40
ПГФБМА*	516	6	–	14		20	
	568	9	–	9		19	
	680	52	–	5		58	
ПГДДМА*	568	5	–	10		15	
	650		–	6		6	
	680	1	–	4		5	
ПС	552	6	22	95	45	162	117
	580	4	11	78	45	138	93
	624	22	4	58	45	129	84
	672	24	2	43	45	114	69
	734	390	1	30	45	446	421

ПГФБМА)– Поли (2, 2', 3, 3', 4, 4'-гексафторбутил) – метакрилат.*

ПГДДМА)– Поли (2, 2', 3, 3', 4, 4'-гексафтор – 1, 2, 2' – тридейтеробутил) – дейтеро метакрилат.*

Как видно, причиной избыточного над теоретическим минимумом светоослабления являются дефекты структуры волокна и, по-видимому, меры, направленные на их снижение, вряд ли могут быть в настоящее время реализованы в технологии промышленного производства ПОВ. Заметим, что даже для полученных в лабораторных условиях ПОВ на основе ПММА часто потери за счет несовершенства волокна более существенны, чем это показано на рис. 4.31.

Следующим шагом к получению более прозрачных ПОВ является полное или частичное дейтерирование ПММА. Так, в волокнах на основе ПММА– d₅ потери максимально снижаются до 41 дБ/км, но в спектре (см. рис. 4.32) наблюдается некоторое смещение окон прозрачности относительно их положения в ПММА. Предельные потери этого материала лишь незначительно отличаются от теоретического минимума для ПММА (сравните данные у табл.

4.28), эффект получен главным образом за счет улучшения структуры световода.

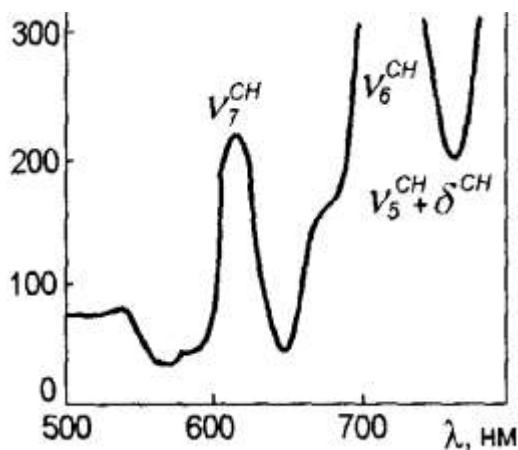


Рис.4.32. Потери в волокне с сердцевиной из ПММА d-5

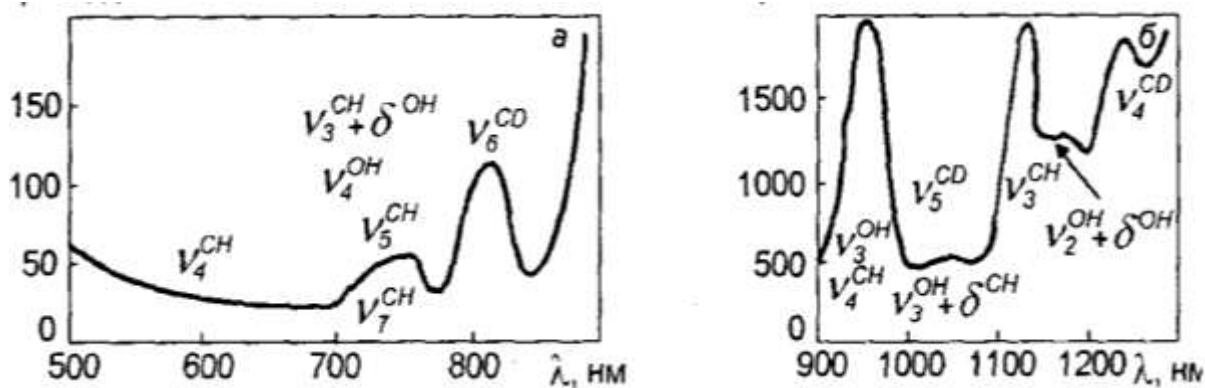


Рис.4.33. Потери в волокне с сердцевиной из ПММА d₈

Наиболее прозрачными на данный момент ПОВ является волокнами на основе ПММА –d₈ (рис. 4.33). Значительное снижение потерь достигается не только батохромным смещением максимумов в ИК – спектре, но и уменьшением их интенсивности. Потому что ПММА –d₈, данные для которого приведены в табл. 4.30, характеризуется не полным замещением водорода по связям ((Cd2=) – 99,37%; (-OCD3) – 99,41%; (α-CD3) – 99,34%), остаточные группы (С-Н) оказываются в абсорбции ~630 нм (V_6^{CH}) и длиннее 900 нм. Отнесение полос поглощения свыше 700 нм за счет (ОН) – группировок адсорбируемой воды оспаривается в литературе.

Среди углеводородных ПОВ наименьшие потерями – у полиметилметакрилатного (ПММА). Два рабочих окна прозрачности этого волокна приходятся на длины волн 570 и 650 нм (видимый

диапазон). Практическое использование этих двух окон прозрачности связано с наличием недорогих светодиодов (LED) и красных полупроводниковых лазеров, излучающих на данных длинах волн.

Довольно большое затухание (минимальное достигнутое в настоящее время затухание в ПММА составляет примерно 70 дБ/км на длине волны 560 нм) ограничивает дальность передачи информации в таком ПОВ расстоянием порядка 100 м.

На рис.4.34 показаны спектры поглощения ПММА, дейтерированного, перфторполимерного и кварцевого волокна.

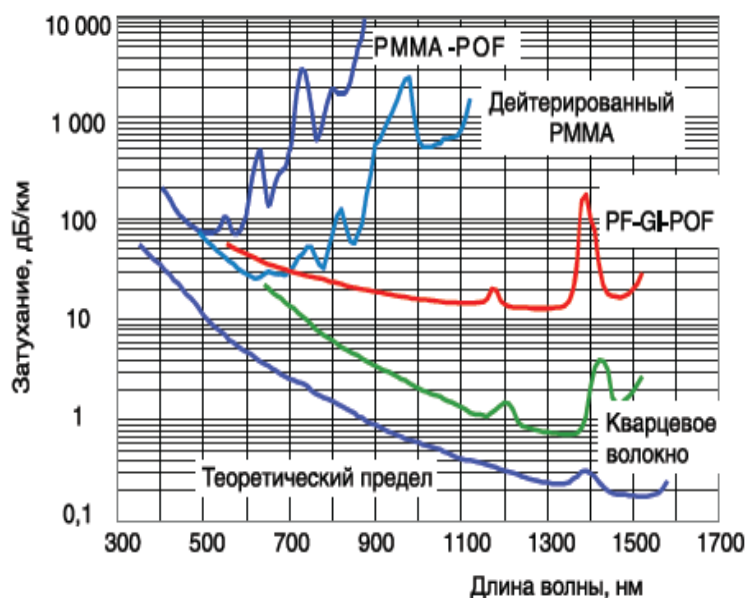


Рис. 4.34. Спектры поглощения перфторполимерного, градиентного и кварцевого волокна [239]

Спектр пропускания ПОВ с сердцевиной из ПС представлен на рис.4.34. Минимальное значение потерь для этого материала составляет 114 дБ/км на длине волны 670нм (табл. 4.30).

Дейтерирование ПС (ПС-d₈ [Europen Patent Application EP 0 126 428 A2 28.11.1984 Bulletin 1984/48 Application number: 84105579.1 Cl.3: G02B 5/16, B29D 11/0]), аналогично ПММА, увеличивает прозрачность волокон. Минимум потерь приходится на $\lambda=804\text{нм}$, что позволяет рекомендовать такие ПОВ для использования в ближней ИК – области. К достоинством ПС -d₈ можно отнести высокую влагостойкость, однако ПОВ на его основе характеризуются заметным светорассеиванием, что является следствием плохой способности материала до формирования.

С точки зрения применения ПОВ в волоконных линиях связи значения абсолютных минимумов в спектрах светоослабления материалов еще не могут быть критерием их выбора. В каждом конкретном случае необходимо согласование окон прозрачности волокон с рабочей областью приемных и передающих устройств. Расстояние передачи сигнала определяется также мощностью излучения источника света, эффективностью связей источник - волокно - приемник, чувствительностью приемника. Длину передачи можно рассчитать, исходя из:

$$L(\lambda) = -10 \cdot \log \left[\frac{P(\lambda) \cdot \gamma(\lambda) \cdot d\lambda}{P(\lambda) \cdot d\lambda} \right] \quad (4.34)$$

Где $L(\lambda)$ – протяженность световой линии, $P(\lambda)$ – значение мощности источника излучения, $\gamma(\lambda)$ – потери в линии. Сделаны оценки для разных модификаций ПММА приведенные на рис. 4.35. При этом, в качестве источника света рассматривался светодиод на основе AlGaAs (мощность излучения 1 мВт), который излучает вблизи общей для этих материалов области прозрачности (660 нм). Предельная чувствительность измерения принята -34 дБ·м (для кремниевого фотодиодного детектора).

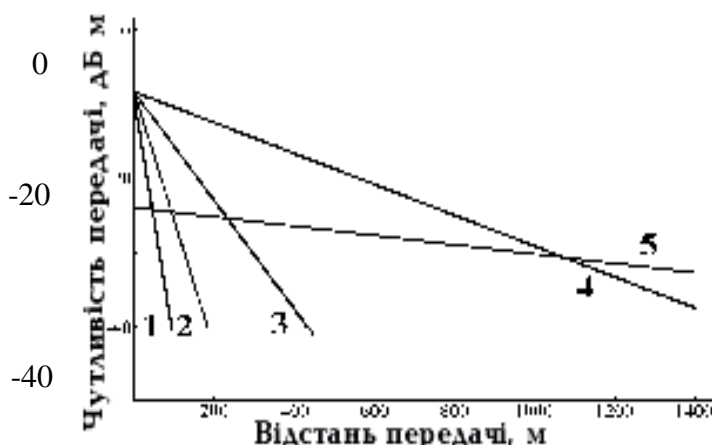


Рис. 4.35 Связь длины световой линии с требуемой мощностью источника излучения для волокон на основе промышленного ПММА (1); ПММА оптического назначения (2); ПММА – d_5 (3); ПММА – d_8 (4) и неорганического стекла (5).

Как видно, использование уже разработанных в нынешнее время ПОВ позволяет создавать каналы связи до ~1,3 км. Однако,

освоенные промышленностью световоды значительно уступает за этим показателям. Наиболее прозрачное коммерческое волокно марки «Эска Экстра» характеризуется ослаблением света ~ 200 дБ/км при $\lambda=660$ нм (рис. 4.36 [240]), что ограничивает дальность передачи ~ 100 м. Правда, уже есть сообщение о создании ПОВ (коммерческое название Luminous) с потерями 65 дБ/км при $\lambda=567$ нм [240].

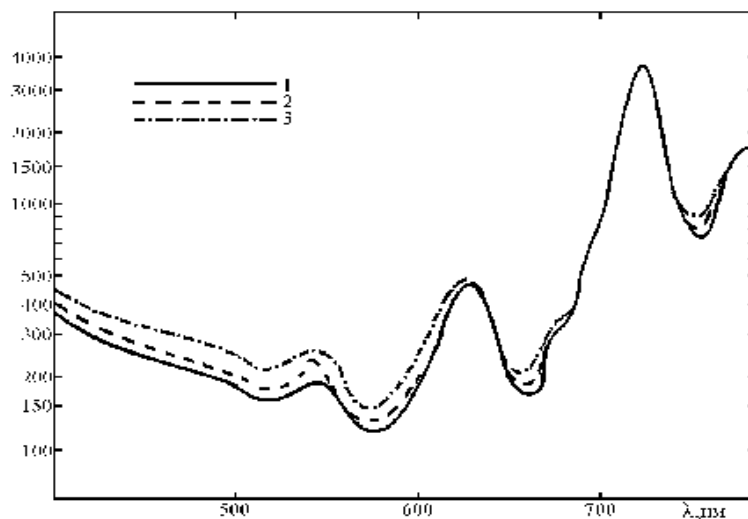


Рис. 4.36 Потери в волокнах «Эска Экстра» диаметром: 1 – 4 (ЕН 4001); 2 – 3 (ЕН 3001) и 3 – 2 (ЕН 2001)мм

В качестве более радикальных мероприятий, способных повысить прозрачность ПОВ, в литературе дискутируется использование галогенованных материалов как основы для сердцевины. Основными препятствиями для применения таких полимеров является их кристалличность (высокие потери на рассеивание), а также трудности, связанные с их синтезом. Однако, аморфную структуру можно получить, например, быстрым охлаждением расплава ($\sim 100^\circ$ С/с [Пат. 1389263 Великобритании]).

Экспериментально были получены волокна на основе поли (гексафторбутилметакрилата) и его дейтерированного аналога (табл. 4.30) [Европ. Пат. 112564, 242]. Снижение светопотерь в этих материалах происходит как по причине замещения водорода в структуре соединений фтором или дейтерием, так и ослаблением релеевского рассеивания в результате уменьшения показателя преломления таких материалов (n_D). Однако последнее лишает практического значения полученные результаты в связи с отсутствием материала для оболочки таких ПОВ.

Среди термостойких ПОВ большой прозрачностью (300-500дБ/км при комнатной температуре) отличаются материалы типа



A- полициклическая, R-алкильная группы; совершенствованием условий производства этот предел возможно опустить еще ниже [Европ. Пат. 97325,5]. Рекордные показатели по прозрачности (85 дБ/км при $\lambda=694$ нм) термостойких ПОВ достигнуты для волокон с ядром из политридейтерометил-3-3, 3-дидейтеро-2-фторакрилата с покрытием из 2, 2, 3, 3, 3-пентафторпропилметакрилата. Такие волокна работоспособны при 110° С.

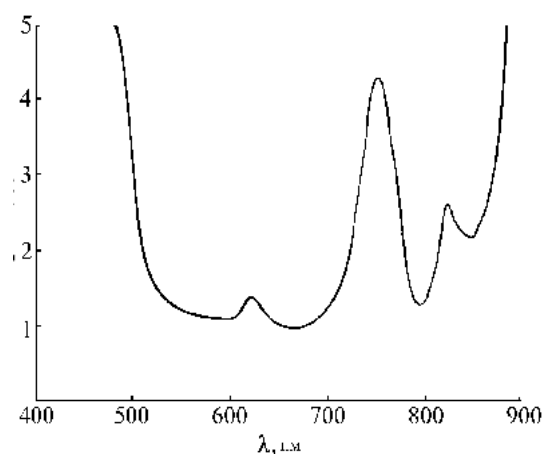


Рис.4.37 Потери в ПОВ с сердцевиной на основе термореактивного полимера

Поликарбонаты характеризуются светозатуханием ~ 1000 дБ/км [243].

Такой же порядок величины получен для пока единственного известного нам волокна на основе термореактивного полимера (рис.4.37 [244]). Предпринятые меры по оптимизации режима формирования волокна позволили снизить оптические потери при $\lambda=660$ нм к 500дБ/км.

Уровень оптических потерь ~ 1000 дБ/км допускает создание ПОВ до 20м, что вполне достаточно для эффективного их использования в приборо- и автомобилестроении.

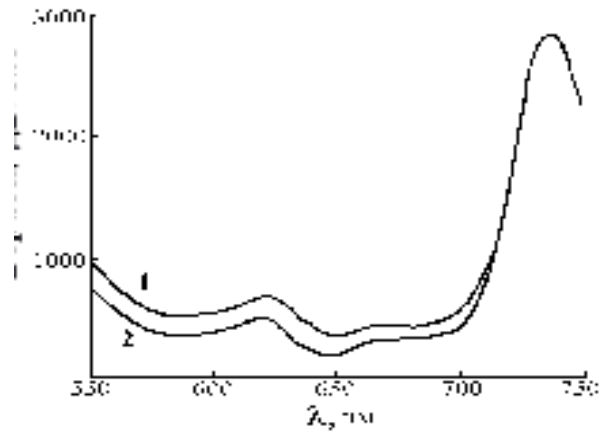


Рис. 4.38. Спектры светопотерь в волокнах ГПП на основе систем
 1) ММА / винилфенилацетат = 3 (вес/вес), числовая апертура 0,21;
 2) ММА / винилфенилацетат = 4 (вес/вес), числовая апертура 0,18.

Значительный прогресс произошел в области создания ПОВ с ГПП. Можно сказать, что ранние прогнозы относительно влияния многокомпонентности состава таких волокон на величину светорассеивания не подтвердились. Если в 1982 году были получены ПОВ из ГПП, характеризующиеся оптическими потерями ~1000 дБ/км, то в настоящий момент такое волокно имеет уровень потерь, что можно сравнить с лучшими коммерческими образцами ступенчатых ПОВ (рис. 4.38): в области 650 нм затухание сигнала составляет 100-300 дБ/км.

Выводы

В последние годы растущая потребность в высокоскоростных системах связи в домашних и офисных сетях для обеспечения быстрого доступа к Интернет- и Ethernet-системам и передачи сжатого цифрового видеоизображения на небольшие расстояния (несколько сотен метров), а также создание новых марок ПОВ, позволяющих передавать оптический сигнал со скоростью несколько гигабит в секунду (Гбит/с), существенно расширяют возможности применения ПОВ и обещают им хорошие перспективы.

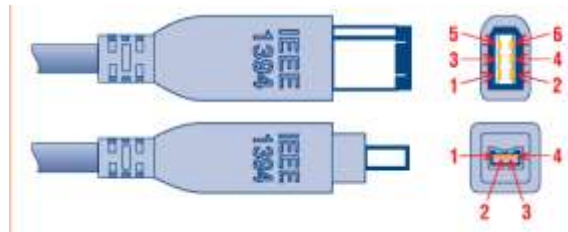
Индустрия ПОВ разрабатывает волокно, стойкое к высоким температурам (до 125С) и волокно со сниженной горючестью для других военных и аэрокосмических приложений. ПОВ перспективны для использования в крупных центрах обработки и передачи данных и для соединения групп серверов и суперкомпьютеров.

Полимерное оптическое волокно является очень перспективным материалом для построения волоконно-оптических домашних сетей. В первую очередь, это достигается благодаря низкой стоимости самого ПОВ-кабеля, активных компонентов и незначительным затратам на инсталляцию. Конечно же, если сравнивать с кварцевым волокном.

Paul Polishuk President, *Information Gatekeepers, Inc.*
Co-Chair, *Plastic Optical Fiber Trade Organization (ПОВТО)*
<http://www.igigroup.com/index.html>

POFTO Members Include

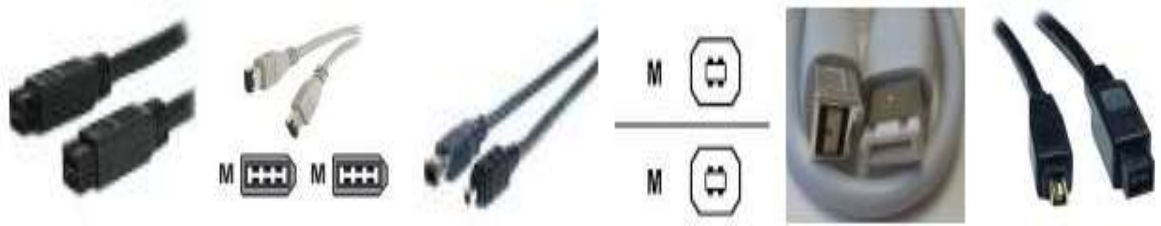




http://www.jaycar.com.au/images_uploaded/firewire.pdf

A range of standard IEEE 1394/Firewire/i. Link cables are now stocked by Jaycar Electronics stores and authorised dealers.





Продукция из полимерных оптических волокон.



*Волокна для коммуникаций
(Toray, Япония)*



*Волокна для украшения, больших дисплеев
(Daishing POFCo, Китай)*



*Оптические кабели для подсветки витрин, предметов искусства,
(Daishing POFCo, Китай)*



*Люстры (Sichuan Нииуан POF,
Китай)*



*Украшение новогодних елок
(Daishing POFCo, Китай)*



*Сетевое оборудование.
Оптический сетевой адаптер
(Daishing POFCo, Китай)*



*Одежда для сцены (Sichuan
Нииуан POF, Китай)*



*Передача данных в автомобилях
(Toray, Япония)*

Список использованной литературы:

1. Bunge, C.A.; Beckers, M.; Gries, T. Polymer Optical Fibres: Fibre Types, Materials, Fabrication, Characterisation and Applications; Elsevier: Duxford, UK, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100039-7.00001-4>
2. Асакрови А., Matoumona P.L.M.V. Comparative analysis of plastic optical fiber and glass optical fiber for home networks, 2012 IEEE 4th International Conference on Adaptive Science & Technology (ICAST), 2012, pp. 154-157.
3. Мохунь І.І., Вікторовська Ю.Ю. «Елементи волоконно-оптичних систем передавання», Черновці 2019, 138 с.
4. Arnaldo Leal-Junior, Anselmo Frizzera-Neto Chapter 4 - Optical fiber fundamentals and overview Optical Fiber Sensors for the Next Generation of Rehabilitation Robotics 2022, Pages 67-91.
5. Pissadakis S.; Selleri, S. Optofluidics, Sensors and Actuators in Microstructured Optical Fibers; Woodhead Publishing: Amsterdam, The Netherlands, 2015; ISBN 9781782423478.
6. Полимерные оптические волокна: монография / Т.В.Сахно, Г.М.Кожушко, А.О.Семенов, Ю.Э.Сахно, С.В.Пустовит. – Полтава: ПУЭТ, 2012. – 227 с.
7. Reimer, M.; Mayer, K.; Van Opendenbosch, D.; Scheibel, T.; Zollfrank, C. Biocompatible Optical Fibers Made of Regenerated Cellulose and Recombinant Cellulose-Binding Spider Silk. Biomimetics 2023, 8, 37. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8010037>
8. Kaino T., Fujiki M., Jinguji K. Preparation of plastic optical fibers // Rev. Electr. Commun. Lab. -1984. -V. 32. N3. -P. 478-488.
9. Emslie C. Review: Polymer Optical Fibres \ Journal of Materials Science, 1988, 23, 2281-2293.
10. Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М: Химия. 1992. 80 с.
11. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Крайнов И.П., Сенчишин В.Г., Хахель О.А., Шершуков В.М. Органические материалы для люминесцентных солнечных концентраторов. М.: НИИТЭХИМ. 1992. 75 с.
12. Сахно Т.В., Барашков Н.Н. Данилевский И., Хахель О.А. Полимеры в волоконной оптике М.:НИИТЭХИМ Обзорная информация Выпуск 4 1995. 93 с.

13. Гриньов Б.В.Сахно Т.В., Сенчишин В.Г.Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери (Монографія) Харків Інститут монокристалів 2003 (заг.редакція проф. Гриньова Б.В.). с.575.
14. Schleinitz M. H. Ductile Plastic Optical Fibers with Improved Visible and Near Infrared Transmission, International Wire & Cable Symposium, 1977, 26, 352-355.
15. Kao K.C., Hockham G.A. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies//IEEE Proc. -1966. -V. 133. №7.-P. 1151
16. Полимеры с заданными оптическими свойствами и их применение: монография / Т.В.Сахно, И.С.Иргубаева, Н.Н.Барашков ; ВУЗ Укоопсоюза «Полтав. ун-т економіки и торговки» (ПУЭТ). - Полтава: ПУЭТ, 2014. – 471 с., ISBN 978-966-184-249-5.
17. Rong Jin Yu and Bing Zhang A new generation of plastic optical fibers and its functional exploiting \ \ Science in China Series E: Technological Sciences.-2008.-V.51, N.12, 2207-2217.
18. Ziemann O., Krauser J., Zamzow P. E. and Daum W., POF Handbook. Berlin: Springer, 2008.
19. Mitsubishi Rayon, ESKA Plastic Optical Fiber www.fiberopticpof.com
20. Antreas Theodosiou, Kyriacos Kalli Recent trends and advances of fibre Bragg grating sensors in CYTOP polymer optical fibres Optical Fiber Technology 2020. -Volume 54, 102079
21. Polishuk P. Plastic optical fiber branch out // IEEE Communications magazine. 2006.Vol. 44, № 9. С. 140.
22. Plastic Optical Fibers Branch Out Paul Polishuk, Ph.D President & CEO, IGI Consulting, Inc.Co-Chair & Secretariat, Plastic Optical Fiber Trade Organization (POFTO) May 30, 2006 <http://www.pofto.com/downloads/ieee/pof.branches.v6.pdf>
23. Wang, Y.; Huang, Y.; Bai, H.; Wang, G.; Hu, X.; Kumar, S.; Min, R. Biocompatible and Biodegradable Polymer Optical Fiber for Biomedical Application: A Review. Biosensors 2021, 11, 472. <https://doi.org/10.3390/bios11120472>
24. Candiani A., Cucinotta A. Optofluidics, Sensors and Actuators in Microstructured Optical Fibers 9 - Functionalized microstructured optical fibers for specific nucleic acid detection2015, Pages 229-246 <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-329-4.00009-6>
25. Zhang, H.; Zhou, X.; Li, X.; Gong, P.; Zhang, Y.; Zhao, Y. Recent Advancements of LSPR Fiber-Optic Biosensing: Combination

Methods, Structure, and Prospects. *Biosensors* 2023, 13, 405. <https://doi.org/10.3390/bios13030405>

26. Chang, T.-C.; Sun, A.Y.; Huang, Y.-C.; Wang, C.-H.; Wang, S.-C.; Chau, L.-K. Integration of Power-Free and Self-Contained Microfluidic Chip with Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Aptasensor for Rapid Detection of SARS-CoV-2 Nucleocapsid Protein. *Biosensors* 2022, 12, 785.

27. Li, X.; Chen, N.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Nguyen, L.V.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Warren-Smith, S.C.J.S.; Chemical, A.B. In-situ DNA detection with an interferometric-type optical sensor based on tapered exposed core microstructured optical fiber. *Sens. Actuators B Chem.* 2022, 351, 130942.

28. Sypabekova, M.; Aitkulov, A.; Blanc, W.; Tosi, D. Reflector-less nanoparticles doped optical fiber biosensor for the detection of Case thrombin. *Biosens. Bioelectron.* 2020, 165, 112365.

29. Arjmand, M.; Aray, A.; Saghafifar, H.; Alijanianzadeh, M. Quantitative Analysis of Methyl-Parathion Pesticide in Presence of Enzyme Substrate Using Tapered Fiber Optic Biosensor. *IEEE Sens. J.* 2020, 20, 5243-5250.

30. Mahani, M.; Alimohamadi, F.; Torkzadeh-Mahani, M.; Hassani, Z.; Khakbaz, F.; Divsar, F.; Yoosefian, M. LSPR biosensing for the early-stage prostate cancer detection using hydrogen bonds between PSA and antibody: Molecular dynamic and experimental study. *J. Mol. Liq.* 2021, 324, 114736.

31. Fang, S.; Song, D.; Zhu, A.; Long, F. Nanoporous layer fiber biosensing platform for real time culture- and separation-free detecting bacterial pathogens and measuring their susceptibility to antibiotics. *Sens. Actuators B-Chem.* 2020, 325, 128748.

32. Han, S.; Zhou, X.; Tang, Y.; He, M.; Zhang, X.; Shi, H.; Xiang, Y. Practical, highly sensitive, and regenerable evanescent-wave biosensor for detection of Hg²⁺ and Pb²⁺ in water. *Biosens. Bioelectron.* 2016, 80, 265-272.

33. Sharma, P.; Semwal, V.; Gupta, B.D. A highly selective LSPR biosensor for the detection of taurine realized on optical fiber substrate and gold nanoparticles. *Opt. Fiber Technol.* 2019, 52, 101962.

34. You, Z.; Qiu, Q.; Chen, H.; Feng, Y.; Wang, X.; Wang, Y.; Ying, Y. Laser-induced noble metal nanoparticle-graphene composites enabled flexible biosensor for pathogen detection. *Biosens. Bioelectron.* 2020, 150, 111896.

35. Luo, B.; Xu, Y.; Wu, S.; Zhao, M.; Jiang, P.; Shi, S.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Wang, L.; Liu, Y. A novel immunosensor based on excessively tilted fiber grating coated with gold nanospheres improves the detection limit of Newcastle disease virus. *Biosens. Bioelectron.* 2018, 100, 169-175.
36. Arjmand, M.; Aray, A.; Saghafifar, H.; Alijanianzadeh, M. Quantitative Analysis of Methyl-Parathion Pesticide in Presence of Enzyme Substrate Using Tapered Fiber Optic Biosensor. *IEEE Sens. J.* 2020, 20, 5243-5250.
37. Claus Richard O.; Holton Carvel E.; Zhao, Wei Performance of optical fiber sensors embedded in polymer matrix composites for 15 years *Proc. SPIE -1998, Vol. 3330, -P. 8-11*
38. Увеличение пропускной способности сетей на основе полимерного многомодового волокна: пространственное мультиплексирование // *Lightwave Russian Edition.* 2004. № 2. С. 11.
39. Ночивелли А. Полимерные волокна – универсальный оптический доступ // *Lightwave Russian Edition,* 2006, № 3, с.4-6.
40. Okonkwo et al.: Recent results from the EU POF-PLUS project. *Journal OF lightwave technology,* 2011. -V. 29, NO. 2, p.186-193.
41. Безопасность при работе с оптическим кабелем // *Lightwave Russian Edition,* 2005, № 3, с. 42.
42. Jones Mike Ethernet Over Plastic Optical Fibre http://firecomms.com/downloads/tech%20papers/Ethernet_Over_POF.pdf
www.micrel.com/ethernet www.firecomms.com/products.html
43. Kritler D. ‘Laser_optimized’ multimode fiberpresents standardized_testing challenges.*Lightwave* September, 2003. / Перевод:*Lightwave Russian Edition,* 2004, № 2, с. 41.
44. Наний О.Е. Основы цифровых волоконнооптических систем связи // *LightwaveRussian Edition,* 2003, № 1, с. 48-52.
45. Koonen T., van der Boom H., Khoe G._D.Broadband access and in_house networks extending the capabilities of multimode fibre networks. *ECOC_IOOC 2003 Proceedings,* vol. 5, pp. 24-27.
46. Leal-Junior A., Marques C., Pontes M. Dynamic Mechanical Analysis on a PolyMethyl Methacrylate (PMMA) Polymer Optical Fiber. *Engineering IEEE Sensors Journal.* - 2018 DOI:10.1109/ JSEN. 2018. 2797086
47. Перспективы полимерных оптических волокон. <https://optokon.ua/arts/perspektivy-polimernykh-opticheskikh-volokon/>

48. Hisham H.K., Optical fiber sensing technology: basics, classifications and applications, *Am. J. Remote Sens.* 6 (1) (2018) 1-5.
49. Kröplin P., et al., Overview of the POF market, *Polymer Optical Fibres*, Elsevier, 2017, pp. 349-400.
50. Jin Y., Granville A.M. Polymer fiber optic sensors – a mini review of their synthesis and applications, *J. Biosens. Bioelectron.* 07 (01) (2016) 1-11.
51. Bundalo I.-L., Nielsen K., Markos C., Bang O. Bragg grating writing in PMMA microstructured polymer optical fibers in less than 7 minutes, *Opt. Express* 22 (5) (2014) 5270-5276.
52. Ishigure T., Hirai M., Sato M., Koike Y. Graded-index plastic optical fiber with high mechanical properties enabling easy network installations. II, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (1) (2004) 404-409.
53. http://www.optokon.ua/news/note/perspektivy_polimernyh_optic_heskih_volokon
54. Желтиков А.М. Нелинейная оптика микроструктурированных волокон // УФН, 174:1 (2004), 73-105.
55. Belkheir Mohammed, Alami Mohamed; Mokaddem Allel; et al. An Investigation on the Effect of Humidity on the Mechanical Properties of Composite Materials Based on Polymethyl Methacrylate Polymer Optical Fibers (POFs) Fibers and Polymers. – 2022. – 23(10:2897 – 2906 DOI 10.1007/s12221-022-4164-6
56. Суркова Г.А., Конкин Д.А., Бахманн А. Механизмы межмодового взаимодействия в микроструктурированном полимерном оптическом волокне с эквивалентным градиентным профилем показателя преломления // Доклады ТУСУРа, № 2 (22), часть 2, декабрь 2010.- с. 152-155.
57. Guijarro, R.; Tapetado, A.; Sánchez Montero, D.; Vázquez, C. Cleaving of PMMA Microstructured Polymer Optical Fibers with 3- and 4-Ring Hexagonal Cladding Structures. *Polymers* 2021, 13, 1366. <https://doi.org/10.3390/polym13091366>
58. Knight J.C., Birks T.A., Russell P.St.J. and. Atkin D.M. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding // *Opt.Lett.*, vol. 21, pp. 1547-1549, Oct. 1996.
59. Russell P.St.J., «Photonic-crystal fibers,» *J. Lightwave Technol.*, vol. 24, pp. 4729-4749, Dec. 2006.
60. van Eijkelenborg M.A. et al., «Microstructured polymer optical fibre,» *Opt. Express*, vol. 9, pp. 319-327, Sep. 2001.

61. Ziemann O., Krauser J., Zamzow P.E., Daum W. POF Handbook. Berlin: Springer, 2008.
62. van Eijkelenborg Martijn A., Alexander Argyros, Geoff Barton, Ian M. Bassett, Matthew Fellow, Geoffrey Henry, Nader A. Issa, Maryanne C.J. Large, Steven Manos, Wayne Padden, Leon Poladian, Joseph Zagari. Recent progress in microstructured polymer optical fibre fabrication and characterisation \\\ Optical Fiber Technology 9 (2003) 199-209.
63. Savovi'c, S.; Simovi'c, A.; Drlja'ca, B.; Kova'cevi'c, M.S.; Kuzmanovi'c, L.; Djordjevich, A.; Aidinis, K.; Min, R. Power Flow in Multimode Graded-Index Microstructured Polymer Optical Fibers. Polymers 2023, 15, 1474. <https://doi.org/10.3390/polym15061474>.
64. Min Rui. Fabrication and Application of Polymer Optical Fiber Grating Devices. IntechOpen EBooks, June 2021. IntechOpen, <https://doi.org/10.5772/intechopen.94351>.
65. Large M.C.J., L. Poladian, G.W. Barton and M.A. van Eijkelenborg, Microstructured Polymer Optical Fibres. Berlin: Springer, 2007.
66. Argyros Alexander A Review of Microstructured Polymer Optical Fibre Technology Microstructured Polymer Optical Fibers. Journal of Lightwave Technology, Vol. 27, Issue 11, pp. 1571-1579 (2009)
67. Savovi'c, S.; Li, L.; Savovi'c, I.; Djordjevich, A.; Min, R. Treatment of Mode Coupling in Step-Index Multimode Microstructured Polymer Optical Fibers by the Langevin Equation. Polymers 2022, 14, 1243. <https://doi.org/10.3390/polym14061243>.
68. Large M.C.J., Manos S. and L. Poladian The uses of diversity: non-crystalline arrays in microstructured optical fibres \\\ Opt.Quant. Electron., 2007.- v. 39, p. 1091-1102.
69. Zhang Yani, Kang Li, Lili Wang, Liyong Ren, Wei Zhao, and Runcai Miao Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication 12 June 2006 / Vol. 14, No. 12 / OPTICS EXPRESS 5541-5547.
70. Teng, C., Wang, Y., Yuan, L. Polymer optical fibers based surface plasmon resonance sensors and their applications: A review. Optical Fiber Technology. 2023 77, 103256.
71. van Eijkelenborg Martijn A., Alexander Argyros, and Sergio G. Leon-Saval Polycarbonate hollow-core microstructured optical fiber \\\ OPTICS LETTERS / Vol. 33, No. 21 / November 1, 2008.-P. 2246-2248.

72. Сахно Т.В., Семенов А.О., Короткова І.В., Семенова Н.В. Технічні рішення в створенні відновлюваних джерел світла. Альтернативні джерела енергії у підвищенні енергоефективності та енергонезалежності сільських територій: колективна монографія ; за ред. І.О.Яснолоб, Т.О.Чайки, О.О.Горба. Полтава: Видавництво ПП «Астрая», 2019. 276 с. С.175-185.

73. Granchak V.M., Sakhno T.V., Kuchmy S. Ya. Light Emitting Materials – the Active Components of Luminescent Solar Concentrators // Theoretical and Experimental Chemistry 2014, Volume 50, Issue 1, pp 1-20 <http://link.springer.com/article/10.1007/s11237-014-9342-1>

74. Сахно Т.В., Короткова І.В., Семенов А. О. Люмінесцентні сонячні концентратори для відновлюваних джерел енергії // Використання альтернативних джерел енергії в умовах розвитку сільських територій: матеріали І Міжнар. наук.-практ. конф. (Полтава, 22 трав. 2019). Полтава: РВВ ПДАА, 2019. 107 с. –с.74-77.

75. Korneev O.V., Sakhno T.V., Korotkova I.V. Nanoparticles-based photosensitizers with effect of aggregation-induced emission. Biopolymers and Cell. 2019. Vol. 35. N 4. P 249-267 doi: <http://dx.doi.org/10.7124/bc.000A08>

76. Sakhno Yu E, Klimenko VG, Seliverstov DI, Sakhno TV, Khatipov SA. The Nature of Color Centers in g-Irradiated Poly(tetrafluoroethylene) Polymer Science, Ser. B, 2008, Vol. 50, Nos. 5-6, pp. 117–119.

77. Khatipov S.A., Nurmukhametov R.N., Sakhno Yu.E., Klimenko V.G., Seliverstov D.I., Sychkova S.T, Sakhno T.V. Color and fluorescence of polytetrafluoroethylene treated by c-irradiation near the melting point\\ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volume 269, Issue 21, 1 November 2011, Pages 2600-2604. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.017>

78. Khatipov Sergei, Nurmukhametov Ravil, Sakhno Yuriy, Klimenko Vasiliy, Seliverstov Denis, Sakhno Tamara. Fluorescent analysis of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point Radiation Physics and Chemistry, Volume 80, Issue 3, March 2011, Pages 522-528. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.11.012>

79. Sakhno T.V., Sakhno Yu. E., Kuchmiy S. Ya. Clusteroluminescence in organic, inorganic, and hybrid systems: a review. Theoretical and Experimental Chemistry, 2022. Vol. 58, No. 5, P.297-327.

80. PHOTONIC SENSORS / Vol. 11, No. 1, 2021: 45-68 Recent Progress in Microfiber-Optic Sensors Wei LUO, Ye CHEN, and Fei XU

81. Vo-Dinh T. and Zhang Y., «Single-cell monitoring using fiberoptic nanosensors,» WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2011, 3(1): 79-85

82. Shraddha Chauhan, Vikas Sharma, Digvijay Dahiya, Preeti Chaturvedi Bharagava, Recent Advances in Biosensors for Rapid Identification of Antibiotics in Dairy Products Chapter 12 Book Editor(s): Pankaj Chowdhary, Sujata Mani, Preeti Chaturvedi. First published: 09 September 2022 <https://doi.org/10.1002/9781119834489.ch12>

83. Каталог Сцинтилляционное оптоволокно Notable names include Bicron, Crismatec, Harshaw/STI and NE Technology (inorganic and organic scintillators and detectors); Gamma Laboratories and TGM Detectors (gas-filled radiation detectors). <http://www.detectors.saint-gobain.com/>

84. Каталог Сцинтилляционное оптоволокно KURARAY <http://www.kuraray.co.jp/en/release/2010/101222.html>

85. Shevelev V.S., Ishchenko A.V., Vanetsev A.S., Nagirnyi V., Omelkov S.I. Ultrafast hybrid nanocomposite scintillators: A review Journal of Luminescence 2022. Volume 242, February, 118534

86. Гринев Б.В., Мельничук С.В., Сенчишин В.Г., Ададуров А.Ф., Лебедев В.Н., Хлапова Н.П. Экструзионные сцинтилляционные стрипы для эксперимента // Вопросы атомной науки и техники.-2006. №4. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86), с. 231-234

87. Хлапова Н.П., Шпилевой Я.С., Сенчишин В.Г., Гаврик А.П., Луцай Н.С., Лебедев В.Н. Эффекты светорассеяния в пластмассовом сцинтилляторе // Вісник Харківського університету. серія фізична «Ядра, частинки, поля»,.-2007.- № 784, вип. 4.36.-с.101-107.

88. Тарабан В.Б., Больбит Н.М., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К., Шутов А.А., Шелухов И.П. Фильтрующий материал на основе волокнистых сцинтилляторов для мониторинга радиоактивных загрязнений // Приборы и техника эксперимента.-2008, № 4, с. 122-125.

89. Bol'bit N.M., Taraban V.B., Klinshpont E.R., Shelukhov I.P., Milinchuk V.K. Effects of Spatially Correlated Generation of Macroradicals in the Radiolysis of Polymers // High Energy Chemistry 2000.-V. 34, No. 4, p.229-235.

90. Васильченко, В.Г. Новые спектросмещающие волокна на кварц-полимерной основе / Техника ядерного эксперимента / В.Г.Васильченко, В.И.Крышкин, Л.К.Турчанович // Приборы и техника эксперимента / . – 15/10/2000. – N 5. – 40-44.

91. Min, S.; Kang, H.; Seo, B.; Cheong, J.; Roh, C.; Hong, S. A Review of Nanomaterial Based Scintillators. *Energies* 2021, 14, 7701. <https://doi.org/10.3390/en14227701>.

92. Mineev O., Garber E., Frank J., Ivashkin A., Kettell S., Khabibullin M., Kudenko Yu., Li K., Littenberg L., Mayatski V., Yershov N Photon sandwich detectors with WLS fiber readout. \ Nucl. Instrum. Meth. A 2002.- 494:362-368, <http://arxiv.org/abs/physics/0207033>

93. Ампилогов Н.В., Амельчаков М.Б., Бритвич Г.И., Бруданин В.Б., Немченко И.Б, Петрухин А.А., Саламатин А.В., Солдатов А.П., Черниченко С.К., Шеин И.В., Яшин И.И. Сцинтилляционный детектор с оптоволоконным съемом информации \ Известия РАИ. Серия физическая.- 2009.-Т.73, № 5, С. 675-678.

94. Васильченко В.Г., Крышкин В.И., Турчанович Л.К. Новые спектросмещающие волокна на кварц-полимерной основе \ Приборы и техника эксперимента.- 2000.- № 5, с.34-40.

95. Сахно Т.В., Кобищан Г.Д., Губа Л.М., Басова Ю.О., Семенов А.О., Перспективні напрями підвищення ефективності митного обладнання для сканування вантажів // Науковий вісник Полтавського університету економіки і торгівлі серія «Технічні науки» 2020. - № 1 (96) – С.139-148.

96. Тарасов В.А. Оптимизация разрешения сцинтилляционных детекторов Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков http://www.2008.ismart.kharkov.ua/presentations/21/Tarasov_ismart_2008.pdf

97. Akhrameev E.V., Bezrukov L.B. et all., Multi-pixel Geiger-mode avalanche photodiode and wavelength-shifting fibre-optic read out of plastic scintillator counters for the EMMA underground experiment \ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2009.- 610.- p.419-422.

98. Duru F., Akgun U., Albayrak E.A., Ayan A.S., Bruecken P., Olson J., Onel Y. DETECTOR UPGRADE STUDIES ON COMPACT MUON SOLENOID HADRONIC ENDCAP CALORIMETER FOR SUPERLHC The University of Iowa...www.physics.uiowa.edu/~uakgun/FILES/PLATE_POSTER1.pdf

99. Artikov A. et al. New-Generation Large-Area Muon Scintillation Counters with Wavelength Shifter Fiber Readout for CDF II // Письма в ЭЧАЯ. 2006. Т. 3, № 3(132). С. 81-102.

100. Pustovit S.V., Sakhno T.V., Borisenko A.Yu. The optical scintillation polymer system destruction investigation. III International Young Scientists Conference on Problems of Optics and High Technology Material Science, Kyiv, (Ukraine), October 23-26, 2002.

101. Sakhno T.V., Pustovit S.V., Borisenko A.Yu., Senchishin V.G., Barashkov N.N. Products of radiation and thermal decomposition of polystyrene scintillator: Calculation of energy transitions and oscillator forces. IX. International conference on Nonlinear Optics Of Liquid And Photorefractive Crystals, Crimea, Ukraine, September 30 - October 4, 2002.

102. Sakhno T.V., Senchishin V.G., Pustovit S.V., Borisenko A.Yu. Influence of polystyrene scintillator production method on kinetics of photochemical destruction of its material. XX International Conference on Photochemistry, Moskow (Russia), July 30-August 4, 2001.

103. Влияние термодеструкции на эксплуатационные характеристики полистирольных сцинтилляторов / Борисенко А.Ю., Сахно Т.В., Пустовит С.В., Сенчишин В.Г. // Пластические массы. - 2004. - N 3. - С. 10-13.

104. Investigation and computer modeling of radiation and thermal decomposition of polystyrene scintillators. Sakhno, Tamara V.; Pustovit, Sergey V.; Borisenko, Artem Y.; Senchishin, Vitaliy G.; Barashkov, Nikolay N. Proceedings of SPIE -- Volume 5257 Ninth International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals, Gertruda V. Klimusheva, Andrey G. Iljin, Sergey A. Kostyukevych, Editors, December 2003, pp. 262-269.

105. Люминисцентные солнечные концентраторы на основе полистирола. В.Г.Сенчишин, Т.В.Сахно, А.Ю.Борисенко, А.А.Северин, С.В.Пустовит, Ю.Э.Сахно. II Всероссийский семинар, Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии, 19-20 июня, 2001, Саратов.

106. Luminescent solar concentrators based on polystyrene. V G Senchishin, T V Sakhno, S V Pustovit (ISES Solar World Congress 2003 Solar Energy for a Sustainable Future, June 14-19 2003, Göteborg, Sweden).

107. Borisenko A.Yu., Sakhno T.V., Senchishin V.G., Pustovit S.V. Investigation of the influence of thermo- and radiation induced macro-

radicals on energy transfer in luminescent polystyrene compositions. 4-th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials, Lviv (Ukraine), June 3-8, 2002.

108. Using quantum-chemical calculation for investigation the energy transfer in scintillation polymer system. Tamara V. Sakhno, Vitalij G.Senchishin, Artem Yu. Borisenko, Sergej V.Pustovit. 4-th (Internet) Session of the Fock School on Quantum and Computational Chemistry, December of 2001.

109. Quantum-chemical characterization of photorefractive polymers containing indol base chromophores. Sakhno, Tamara V., Korotkova, Irina V., Pustovit, Sergey V., Yaremko, Raisa V. Proceedings of SPIE -- Volume 5257 Ninth International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals, Gertruda V. Klimusheva, Andrey G. Ijin, Sergey A. Kostyukevych, Editors, December 2003, pp. 275-279.

110. (ICSSA2003) Spectral properties of luminescent solar concentrators. Sakhno T.V., Pustovit S.V., Granchak V.M., Borisenko A.Yu., Severin A.A. (Міжнародна науково - практична конференція «Спектроскопія В Спеціальних Застосуваннях» 18-21 червня, 2003 Київ, УКРАЇНА).

111. Feng Y., et al., Thermal degradation mechanism and kinetics of polycarbonate/silica nanocomposites, Polym. Degrad. Stab. 107 (2014) 129-138.

112. IEC 60793-2-10(2011) Волокна оптические. Часть 2-10. Технические условия на продукцию. Групповые технические условия на многомодовые волокна категории A1 -Optical fibres - Part 2-10: Product specifications - Sectional specification for category A1 multimode fibres МКС 33.180.10 Вид стандарта СТ Дата опубликования 14.03.2011 Количество страниц оригинала 84 ТК – разработчик стандарта SC 86A.

113. Ishigure Takaaki, Eisuke Nihei, Yasuhiro Koike, High-bandwidth (2GHz km) low-loss (56dB/km) GI polymer opticalfiber, SPIE Proceedings, -1993, Vol. 1799 p-P.67-78

114. Коикэ Я. Пластические оптические волокна с градиентом показателя преломления и оптические устройства на их основе//Сеньи гаккайси. -1986. Т. 42. N4. С. 122-129 (Перевод ГПНТБ КН-07720).

115. Иде Ф., Ямамото Т. Пластические оптические волокна// Кобунси. -1984. Т. 33. N11. С. 835-839 (Перевод ГПНТБ, КН-07721).

116. Katarzyna Krupa, Vincent Couderc, Alessandro Tonello, Daniele Modotto, Alain Barthélémy, Guy Millot, and Stefan Wabnitz. Refractive index profile tailoring of multimode optical fibers for the spatial and spectral shaping of parametric sidebands *Journal of the Optical Society of America B* Vol. 36, Issue 4, pp. 1117-1126 (2019) - <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.001117>
117. Pires-Junior, R.; Macedo, L.; Frizera, A.; Pontes, M.J.; Leal-Junior, A. Three-Dimensional-Printed Fabrication of POFs Using Different Filaments and Their Characterization for Sensing Applications. *Polymers* 2023, 15, 640. <https://doi.org/10.3390/polym15030640>
118. Kaino T. Linear Optical Properties of Organic Solids. *Organic Molecular Solids: Properties and Applications*. Ed. William Jones. Florida: CRC Press LLC, 1997, 201-242.
119. Kaino T., Fujiki M., Oikawa S., Nara S. Low-loss plastic optical fibers // *Appl. Opt.* -1981.-V. 20. N17. -P. 2886-2888.
120. Kaino T., Fujiki M., Nara S. Low-loss polystyrene core optical fibers // *J. Appl. Phys.* -1981. -V. 52. N12. -P. 7061-7063.
121. Kaino T., Jinguji K., Nara S. Low-loss poly(methyl methacrylate-d5) core optical fibers // *Appl. Phys. Lett.* -1982. -V. 41. N-19. -P. 802-804.
122. Kaino T., Jinguji K., Nara S. Low-loss poly(methylmethacrylate-d8) core optical fibers // *Appl. Phys. Lett.* -1983. -V. 47. N7. -P. 567-569.
123. Ohtsuka Y., Koike Y., Yamazaki H. Studies on the light—focusing plastic rod. 6: The photocopolymer rod of methyl methacrylate With vinyl benzoate // *Appl. Opt.* -1981. -V. 20. N2. -P. 280-285.
124. Koike Y., Takezawa Y., Ohtsuka Y. New interfacial-gel copolymerization technique for steric GRIN polymer optical waveguides and lens arrays // *Appl. Opt.* -1989. -V.27, N3. -P.486-491.
125. Koike Y., Nihel E., Tanio N., Ohtsuka Y. Graded-index plastic optical fiber composed of methyl methacrylate and vinyl phenylacetate copolymers // *Appl. Opt.* -1990. -V. 29. N18. -P. 2686-2691.
126. Iga K., Yokomori K., Sakayori T. Optimum diffusion condition in the fabrication of a plastic lenslike medium // *Appl. Phys. Lett.* -1975. -V. 26. N10. -P. 578.
127. Nakao R., Kondo A., Koike Y., Fabrication of High Glass Transition Temperature Graded-Index Plastic Optical Fiber: Part 2-Fiber Fabrication and Characterizations, *J. Light. Technol.* 30 (7) (2012) 969-973.
128. Ohtsuka Y., Sugano T. Studies on the light-focusing plastic rod. 14: GRIN rod of CR-39 - trifluoroethyl methacrylate copolymer by a

vapor-phase transfer process // Applied Optics, 1983.-Vol. 22, Issue 3, pp. 413-417

129. Нориаки Т., Хидеки А., Сейкити Т. Технология улучшения термостойкости пластмассового оптического волокна // Optronics (Jpn). -1988.N4. С. 78-82(Перевод ГПНТБ С-63761).

130. Kojima T., Yagi K., Shibuya K., Sakanaka T. Plastic-Clad Fiber Using Optical Transmission // Polym. Plast. Technol. and Eng. 1979. V. 13. N2. P. 171-181.

131. Lawson CM, Tekippe VJ. Environmentally insensitive diaphragm reflectance pressure sensor, Kundu T, editor. 1983 SPIE Fiber Optic and Laser Sensors. 1983 Apr 5-7; Arlington (VA). Bellingham (WA): Proc. SPIE 412; 1983. p. 96-103.

132. Адати Т., Китаяма С. // Сумитомо кагаку. 1986. N2. С. 19.

133. Prado A.R. et al. Polymethyl methacrylate (PMMA) recycling for the production of optical fiber sensor systems, Opt. Express 25 (24) (2017) 30051

134. R. Janani, D. Majumder, A. Scrimshire, A. Stone, E. Wakelin, A.H. Jones, N.V. Wheeler, W. Brooks, P.A. Bingham From acrylates to silicones: A review of common optical fibre coatings used for normal to harsh environments Progress in Organic Coatings 2023 Volume 180, 107557.

135. Разинская И.Н., Сивенков Е.А., Земляницина Н.Е. и др. // В сб. «Полимерные оптические материалы». Черноголовка, -1989, С.139.

136. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Красители в полимерах: проблемы фотостойкости и эффективности преобразования. М. -1986. (Препр./ИОФАН СССР; N 246).

137. Поправко Т.С. Кинетика фотодеполимеризации пленок полиметилметакрилата выше температуры стеклования // Химическая физика. -1999.-Т18, №12.-С.35-44.

138. Ziemann O. Application spectrum of polymer optical fibers // Proc. of ECOC 2001.

139. Giaretta G., White W., Wegmueller M. et al. 11 Gb/sec data transmission through 100 m of perfluorinated graded_index polymer optical fiber // Proc. of OFC'99. 1999. PDP. PD14.-1.

140. Лю Х., Ван Ч. // Шию хуагун. -1988. Т. 17. N11. С. 714

141. Кудрявцева Т.В., Молдавская В.М., Домарева Н.М. // В сб. «Полимерные оптические материалы». Черноголовка. -1989. С. 39.

142. Dvoranek L., Sorm M., Kubanek V. Priprava A Vlastnosti polymernich optickich vlaken //Sbornik Vysoka Skola chemicko-technologicka v Praze. Polymerie-chemie vlastnosti a zpracovani. -1986.-N15.-S.21-32.

143. Kaino T., Fujiki M., Nara S. Plastic Optical Fibers for Near IR Region // Polym. Prepr. Jpn. -1982. -V. 30. N3. -P. 544

144. Paatzsch Thomas; Smaglinski, I.; Bauer, Hans-Dieter; Ehrfeld, Wolfgang Polymer waveguides for telecom, datacom, and sensor applications Proc. SPIE -1998. Vol. 3276, -P. 16-27.

145. Eldada Louay A.; Yardley, James T. Integration of polymeric micro-optical elements with planar waveguiding circuits Proc. SPIE -1998. Vol. 3289, -P. 122-133.

146. Шепурев Э.И. Полимерные оптические материалы. Л.: ЛДНТП, -1987.136 с.

147. Денисов Л.К., Дьячков А.И., Кристалева В.Н., Муравьева Т.М., Сафонова Н.Н., Цогоева С.А. Свойства полимеров на основе полиметилметакрилата с лазерными красителями //Пласт. массы. - 1987.-N12.-С. 22-23.

148. Woyessa G., Fasano A., Markos C., Rasmussen H.K., Bang O., Low Loss Polycarbonate Polymer Optical Fiber for High Temperature FBG Humidity Sensing, IEEE Photonics Technol. Lett. 29 (7) (2017) 575–578.

149. Fasano A. et al., Fabrication and characterization of polycarbonate microstructured polymer optical fibers for high-temperature-resistant fiber Bragg grating strain sensors, Opt. Mater. Express 6 (2) (Feb. 2016) 649.

150. Nakao R., Kondo A., Koike Y. Fabrication of High Glass Transition Temperature Graded-Index Plastic Optical Fiber: Part 1 – Material Preparation and Characterizations, J. Light. Technol. 30 (2) (2012) 247-251.

151. Moslan, M.S.; Othman, M.H.D.; Samavati, A.; Salim, M.A.M.; Rahman, M.A.; Ismail, A.F.; Bakhtiar, H. Fabrication of polycarbonate polymer optical fibre core via extrusion method: The role of temperature gradient and collector speed on its characteristics. Opt. Fiber Technol. 2020, 55, 102162.

152. Apaydin-Varol E., Polat S., Putun A. Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate – a TGA-FTIR study, Therm. Sci. 18 (3) (2014) 833-842.

153. Kishore Bhowmik, Gang-Ding Peng Polymer Optical Fibers Chapter · 2019. – 52с. DOI: 10.1007/978-981-10-1477-2_38-1

154. Cai Z. et al., Synthesis and characterization of novel fluorinated polycarbonate negative-type photoresist for optical waveguide, Polym. (United Kingdom) 61 (2015) 140-146.

155. Kim, S.J.; Kang, I.; Byun, T.; So, J.; Kim, S.Y. Highly Transparent Aromatic Polyamides from Unsymmetrical Diamine with Trifluoromethyl Groups. Polymers 2022, 14, 501. <https://doi.org/10.3390/polym14030501>

156. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Семенова Л.И. Спектрофотометрический и люминесцентный методы оценки степени полициклодегидратации хромофорсодержащих полиамидокислот в полиимиды. Журн. приклад. спектроскопии. 1989. Т. 51. N1. С. 152-153.

157. Барашков Н.Н., Яковлев Ю.Ю., Нурмухаметов Р.Н., Клименко В.Г., Сахно Т.В., Кузьмин Н.И. Структурно-химическое модифицирование как путь направленного повышения светостойкости ароматических полиамидов и полиимидов. В сб. «Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса». М.: НИИТЭХИМ. 1989. С. 9-22.

158. Барашков Н.Н., Семенова Л.И., Сахно Т.В. Фотохимическая стабильность ароматических полиамидов с хромофорными группами в цепи. Тезисы докл. VI Всесоюзного совещания по фотохимии. Новосибирск. 1989. С. 199.

159. Xiu-You Han, Zhen-Lin Wu, Si-Cheng Yang, Fang-Fang Shen, Yu-Xin Liang, Ling-Hua Wang, Jin-Yan Wang, Jun Ren, Ling-Yun Jia, Hua Zhang, Shu-Hui Bo, Geert Morthier, Ming-Shan Zhao Recent Progress of Imprinted Polymer Photonic Waveguide Devices and Applications. Polymers 2018, 10, 603; doi:10.3390/polym10060603

160. Junji Sakamoto Toshikazu Hashimoto Toshikazu Hashimoto Hiroaki Kawata Yoshihiko Hirai Single-Mode Polymer Embedded Waveguide for Visible Wavelength using SU-8. Journal of Photopolymer Science and Technology.- 2019.- 32(1):15-19 DOI: 10.2494/photopolymer.32.15

161. Norwood Robert A.; Blomquist, R.; Eldada, Louay A.; Glass, Cathy; Poga, Constantina; Shacklette, Lawrence W.; Xu, Baopei; Yin, Shing; Yardley, James T. Polymer integrated optical devices for telecommunications applications Proc. SPIE -1998. Vol. 3281, -P. 2-13

162. Julien Loste, José-Marie Lopez-Cuesta, Laurent Billon, H el ene Garay, Maud Save. Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89 (133-158), ff10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003ff. fhal-01934388f

163. Satchidhanandham Panchapakesan, Karthick Subramani, Brahadeeswaran Srinivasan Investigations on the quantum chemical studies and physico-chemical properties of an opto-electronic material 1-Allyl-2-Aminopyridine-1-ium bromide *Optics & Laser Technology*. 2019. Volume 113, Pages 246-260

164. Барашков Н.Н., Ярославцев В.Т., Сахно Т.В., Горбунов Л.Г., Бермас Т.Б., Парамонов Ю.М.. Эпоксиполимерные лазерные среды, активированные ксантеновыми и феналеноновыми красителями // *Пласт.массы*. -1993. -N 6. -С. 39-42.

165. Барашков Н.Н. Алексеев Н.Н., Сахно Т.В., Муравьева Т.М.Булгакова Л.М. Горбунов Л.А. Спектрально-люминесцентные свойства сополимеров полиметилметакрилата и полиаллилкарбоната с фрагментами антрацена и дифенилоксадиазола\ \Журн. приклад. спектроскопии.1990. Т. 53. N3. С.386-391.

166. Ishigure, Takaaki; Sato, Masataka; Nihei, Eisuke; Koike, Yasuhiro High-bandwidth and high-thermal-stability graded-index polymer optical fiber *Proc. SPIE* -1998.Vol. 3281, -P. 66-74.

167. Chandrinos Aristeidis Chandrinos Aristeidis A Review of Polymers and Plastic High Index Optical Materials *Journal of Materials Science Research and Reviews* 2021;7(4): 1-14, Article no.JMSRR.66664

168. Сильдушкина Н.А., Гордеев М.Е., Алентьев А.Ю., Карасев Д.В. Изучение аморфных тефлонов методом ЯМР\ \ Структура и динамика молекулярных систем.-2007.-№1.-С.274-277.

169. Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.:Химия. -1983

170. Konova E.M., Khatipov S.A., Tereshenkov A.V., Sadovskaya N.V., Sakhno Yu.E., Klimenko V.G., Sychkova S.T., Sakhno T.V. Effect of different kinds of radiation on the optical and mechanical properties of polytetrafluoroethylene *Международный симпозиум «Нанофотоника-2011» Украина, Крым (Кацивели), 3-8 октября 2011 г. с. С-18.*

171. Konova E.M., Khatipov S.A., Sakhno Yu.E., Tereshenkov A.V., Klimenko V.G., Sychkova S. T., Sakhno T.V.The influence of the additives nature on the physical-mechanical properties of the radiation modification of the PTFE based composites *Second international*

conference NANOBIOPHYSICS: fundamental and applied aspects 6-9 October 2011, Kiev, Ukraine p. 84.

172. Khatipov S.A., Sakhno Yu.E., Klimenko V.G., Sakhno T.V., Seliverstov D.I. A nature of the centers of colorings in γ -irradiated PTFE // 18th International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Abstracts. – Beregove, The Crimea, Ukraine, September 20 - 28, 2007.- p.204.

173. Sakhno Yu.E., Khatipov S.A., Seliverstov D.I., Korotkova I.V., Sakhno T.V.: FTIR SPECTROMETRY ON γ -IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE \\\ XIX International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals» 20.09-27.09.2009 Beregove, Crimea, Ukraine. P.-187-189. 252-253.

174. Khatipov S.A, R.N. Nurmukhametov, Sakhno Yu.E, V.G. Klimenko, D.I. Seliverstov, S.T. Sychkova, Sakhno T.V. Color and fluorescence of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point\\ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volume 269, Issue 21, 1 November 2011, Pages 2600-2604.

175. С.А.Хати́пов, Ю.Э.Сахно, Д.И.Селиверстов, Н.Ю.Петренко, Т.В. Сахно Центры поглощения люминесцирующего и окрашенного политетрафторэтилена \\\ Международный симпозиум «НАНОФОТОНИКА» 29сентября – 3 октября 2008 г. С.29.

176. Konova E.M, Sakhno Yu.E, Khatipov S.A, Klimenko V.G., Sychkova S. T., Sakhno T.V. Spectroscopic and physical properties of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point Mediterranean - East Europe Meeting Multifunctional Nanomaterials - Nano Euro Med 2011 that will held 12-14 May 2011. Uzhgorod, UKRAINE. p.174.

177. Konova E.M, Khatipov S.A., V.G. Klimenko, Sakhno Yu.E, S.T.Sychkova, Sakhno T.V. Absorption centers of coloured PTFE Methods and Applications of Computational Chemistry Fourth Symposium 28 June - 2 July 2011, Lviv, Ukraine p.131.

178. Khatipov S.A, Konova E.M, Sakhno Yu.E, V.G. Klimenko, A.V.Tereshenkov, S.T. Sychkova, Sakhno T.V. Nature of fluorescence and colouring of Polytetrafluoroethylene Treated by γ -Irradiation Near the Melting Point. XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska 'Spectroscopy of Molecules and Crystals' (XX ISSSMC), 20-27 september, village Beregove 2011., p. 267-268.

179. Konova E.M, Sakhno Yu.E, Khatipov S.A, Klimenko V.G., Sychkova S.T., Sakhno T.V. Mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point // PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE. 2011.-V. 12, № 4. P. 1018-1025. «Механические и оптические свойства политетрафторэтилена облученного гамма-лучами вблизи точки плавления» \ \ Фізика і хімія твердого тіла 2011 Том. 12 №4 с.1018-1025.

180. Kaino T. Plastic optical fibers for near- infrared transmission \ \ Appl. Phys. Lett.. -1986.- V.48, N12. -P. 757.

181. Kobayashi, Takeyuki; Sasaki, Keisuke; Koike, Yasuhiro; Okamoto, Yoshiyuki Polymer optical fiber amplifiers for communication and sensor applications Proc. SPIE -1998. Vol. 3281, -P. 84-91.

182. Koike, Yasuhiro; Ishigure, Takaaki; Kobayashi, Takeyuki; Nihei, Eisuke High-speed plastic optical fibers and amplifiers Proc. SPIE -1998. Vol. 34-19, -P. 284-298

183. Reimer, M.; Mayer, K.; Van Opdenbosch, D.; Scheibel, T.; Zollfrank, C. Biocompatible Optical Fibers Made of Regenerated Cellulose and Recombinant Cellulose-Binding Spider Silk. Biomimetics 2023, 8, 37. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8010037>

184. Korneev O. V., Sakhno T. V., Korotkova I. V. Nanoparticles-based photosensitizers with effect of aggregation-induced emission // Biopolymers and Cell. 2019. Vol. 35. N 4. P 249–267 doi: <http://dx.doi.org/10.7124/bc.000A08> <http://dx.doi.org/10.7124/bc.000A08>

185. Корнеєв О.В. Сахно Т.В. Фотодинамічна терапія у лікуванні раку молочної залози. Інноваційний потенціал та правове забезпечення соціально-економічного розвитку України: виклик глобального світу: матеріали Міжнародної науково-практичної онлайн конференції, м. Полтава, 25-26 березня 2020 р. – Полтава: Полтавський інститут економіки і права, 2020. – 990 с. С.767-769.

186. Корнеєв О.В., Сахно Т.В., Фотодинамічна терапія в сучасних методологіях лікування раку молочної залози Фізична реабілітація та здоров'язбережувальні технології: реалії і перспективи: збірник наукових матеріалів VII Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції з міжнародною участю, 23 листопада 2021 р. Полтава: Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», 2021. – 39-41 с.

187. Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.:Химия. 1992.

188. Борн М., Вольф Е. Основы оптики. М.:Наука. -1973
189. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.:Химия. -1983.
190. Идэ Ф.//Пуррастикусу эдзи. 1985. Т. 31. N3. С. 98
191. Шепурев Е.И., Косяков В.И., Микушкин Б.В., Дудкина Н.Ю.Вытяжка полимерного градиентного волокна //В сб. «Полимерные оптические материалы». Черноголовка. -1989. С. 105-111
192. Dettelmaier M., Fischer E.W. Untersuchungen zu den Orientierungs- und Dichtefluktuationen in amorphen Polymeren mit Hilfe der Lichtstreuung //Макромолекulare Chemie -1976. V. 177, Issue 4, p.1185-1197.
193. Залогина Е.А., Микулина О.Г., Кузнецова Ю.С., Биковская А.С. Современные оптические волокна и материалы для их изготовления //В сб. «Химия и технология особо чистых веществ для волоконной оптики». М.:НИИХР и ОЧХВ. -1980. С. 3-15.
194. Фриман Р.Л. Волоконно-оптические системы связи Перевод с англ. / Под ред. Н. Н. Слепова - М.: Техносфера, 2003 г., 590 стр.
195. Kaino T, Shikuni Influence of water absorption on plastic optical fibers //Applied Optics, 1985 Vol. 24, Issue 23, pp. 4192-4195.
196. Horiguchi M., Osanai H. Spectral loss of low OH content optical fibers //Electron. Lett. 1976. V. 12. N12. P. 310.
197. Stone J., Lemaire P.J. Reduction of Loss Due to OH in Optical. Fibres by a Two-Step OH-OD Exchange Process //Electron. Lett. 1982. V. 18. N2. P. 78-80.
198. Fry D.L., Mohan P.V., Lee R.W. Hydrogen-deuterium exchange in fused silica //J. Opt. Soc. Am. 1960. V. 50.P. 1321.
199. Jan Wójcik, Paweł Mergo, Jacek Klimek, Grzegorz Wójcik, Krzysztof Skorupski, Janusz Pędzisz, Jarosław Kopeć Technology of high birefringent microstructured polymer optical fibers \ \ PHOTONICS LETTERS OF POLAND, VOL. 2 (1), 4-6 (2010)
200. Поправко Т.С. Автореф. дисс. к.х.н. М.:ИХФ АН СССР. 1985. 20 с.
201. Броуде В.Л., Климушева Г.В., Либерман А.Л. и др. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев:Наукова Думка. 1965.
202. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. Эксимеры органических молекул.// Успехи химии. 1993. Т. 66. N6. С. 579-593.

203. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. Спектральные проявления ассоциации ароматических углеводородов в полимерных средах//Хим. физика. 1994, Т.13, № 4.С.131-142.

204. Хахель О.А., Нурмухаметов Р.Н., Сахно Т.В., Серов С.А., Барашков Н.Н., Муравьева Т.М.// Димеры пирена в полимерной матрице. ЖФХ. 1992. Т. 66. N10. С. 2639-2645.

205. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Елизаров Е.Я., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. Концентрационная зависимость флуоресценции химически модифицированно пиреном полиметилметакрилата// Высокомолек. соед.А. 1994. Т.36, С.1486.

206. Хахель О.А., Некрасов В.В., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н. О природе длинноволновой флуоресценции пирена//ЖПС. 1994. Т.60 N1-2.С. 81-86.

207. Колнинов О.В., Шелухов И.П., Клишпонт Э.Р. и др.//Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. N3. С. 72

208. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.:Химия. 1987.

209. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Данилевский И.П. Спектральные свойства оптических пленок, содержащих люминесцирующие ионы редкоземельных элементов и органические люминофоры. М.:НИФХИ. 1989

210. Сахно Т.В., Сенчишин В.Г. Барашков Н.Н. Механизмы оптических потерь в прозрачных полимерных матрицах. Журн. приклад. спектроскопии 1991. Т.54.N2 С.

211. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids//Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 1324.

212. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига:Зинатне. 1988.

213. Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.:Мир. 1972

214. Плотников В.Г. Теоретические основы спектрально-люминесцентной систематики молекул \\ Усп. химии, 1980, т. 49; вып. 2, с. 327-361.

215. Kaino, T. (2014). Optical Absorption of Polymers. In: Kobayashi, S., Müllen, K. (eds) Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_118-1

216. Groh W. Obertone absorption in macromolecules for polymer optical fibers //Makromol. Chem. -1988. -V. 189. -P.2861-2874.

217. Miller, R.G.J., Willis, H.A., Quantitative Analysis In The 2_μ Region Applied To Synthetic Polymers\\ J. Appl.Chem., 6, 1956, pp. 385-391.
218. Борен К., Хофмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.:Мир. 1986.
219. Judd R.E., Crist B Light scattering studies of structure in glassy poly(methylmethacrylate) // J. Appl.Sci.: Polym. Lett.Ed.-1980 v.18, № 3. - P.717-723.
220. Fujiki M., Kaino T., Oikawa S. Light Scattering Study on the Structure of PURE POLY(METHYL METHACRYLATE)//Polymer J. 1983. V. 15. N10. P. 693-698.
221. Carter C.F., France P.W., Moore M.W., Williams J.R.//Mater. Sci. Forum. 1985. V. 5. P. 397.
222. Такемура Т. Оптические потери в волоконных световодах// Кобунси како. -1987. Т. 36. N3. С. 135-140.
223. Pinnow P.A. Rich T.C. Development of a calorimetric method for making precision optical absorption measurements\\ Appl. Opt. 1973.V. 12. 984-988.
224. Rosenstock H.B., Hass M., Gregory D.A., Harrington J.A. Analysis of laser calorimetric data\\ Appl. Opt. 1977. V. 16. P. 2837-2842.
225. Tucker A.W. Birnbaum M., Menten H., Fincher C.L.\\ Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 2920-2922.
226. Koike Y., Tanio N., Ohtsuka Y. Light Scattering and Heterogeneities in Low-loss Poly(methylmethacrylate) Glasses //Macromol. -1989. -V. 22. N3, -P. 1367-1373.
227. Чжао Б., Сюй Х. Пластиковые оптические волокна //Хуансюэ тунбао. -1987. N6. С. 12-17 (Перевод ГПНТБ В-1627/6).
228. Пахомов П.М., Зубков А.И., Хижняк С.Д. Влияние крейзеобразования на светопропускание полимерного оптического волокна // Высокомолек. соедин. Б. -1994. Т. 36. № 8. С. 1379-1382.
229. Саффиулина А.С., Шайкин А.Е., Авербах Н.Ю., Шторкман Б.П.// В сб. «Свойства и применение оптически прозрачных материалов» Л. -1984. С. -19
230. Пахомов П.М., Зубков А.И. Хижняк С.Д., Баран А.М., Левин В.М. Влияние конфигурационного состава и структуры полимера на прозрачность оптического волокна//Высокомолек. соедин. А. -1998. Т. 40. № 9. С. 1451-1457.

231. Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Зубков А.И. Влияние температуры на светопропускание полимерного оптического волокна // Высокомолекулярное соединение. Б.-1996.-Т.38, №9.-С.1623-1626.

232. Thevenin, J. C.; Allemand, L. R.; Calvet, J.; Cavan, J. C.; Chiron, B. Scintillating and fluorescent plastic optical fibers for sensors applications\ \ OFS '84 - International Conference on Optical Fiber Sensors, 2nd, Stuttgart, West Germany, September 5-7, 1984, Proceedings (A86-15160 04-35). Berlin, VDE-Verlag GmbH, 1984, p. 133-141.

233. Koike Y., Kimoto Y., Ohtsuka Y. Studies on The Light-Focusing Plastic Rod. XIII. Photocopolymerization of Methyl Methacrylate-Vinyl Esters of Aromatic Carboxylic Acid\ \ Journal of Applied Polymer Science.-1982. -V. 27. No. 9, p. 3253-3264.

234. Koike Y., Ohtsuka Y. Studies on The Light-Focusing Plastic Rod. 15: GRIN Rod Prepared by Photocopolymerization of A Ternary Monomer System, Applied Optics. -1983.-V. 22, No.3, pp. 418-423.

235. Koike Y., Kimoto Y., Ohtsuka Y. Studies on the light-focusing plastic rod.12:The GRIN fiber lens of methyl methacrylate-vinyl phenylacetate copolymer.//Appl. Opt. -1982. -V. 21. N6. -P. 1057-1062.

236. Ohtsuka Y., Koike Y. Studies on the Light-Focusing Plastic Rod.16: Mechanism of Gradient Index Formation in Photopolymerization of Multiple Monomer System //Appl. Opt. -1984. -V. 23. -P. 1774-1779.

237. Ohtsuka Y., Koike Y., Yamazaki H. Studies on The Light-Focusing Plastic Rod. 10: A Light-Focusing Plastic Fiber of Methyl Methacrylate-Vinyl Benzoate Copolymer, Applied Optics. -1981. -V. 20. N15. -P. 2726-2730.

238. Семёнов А. Перспективы полимерных световодов в СКС // Журнал сетевых решений/LAN LAN.- 2004. - №1. –С.64-73.

239. Koike Y., Ishigure T. High-Bandwidth Plastic Optical Fiber for Fiber to the Display\ \ Journal of Lightwave Technology, 2006.- 24 (12), pp. 4541-4553.

240. Реклама фирмы «Мицубиси Реен» Волокно Эскаэкстра. - 1985

241. Koike Y. Recent Progress in High-Speed Polymer Optical Fiber \ \ Molecular Crystal and Liquid Crystals (MCLC).- 1998.-V. 315. p. 247-256.

242. Koike Y., Koike K. Progress in Low-Loss and High-Bandwidth Plastic Optical Fibers\ \ Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.- 2011.-V. 49, Issue 1, p. 2-17.

243. Moslan, M.S.; Othman, M.H.D.; Rahman, M.A.; Reza, A. Fabrication of polycarbonate-based polymer optical fiber cladding: Effect of different solvents. *Malays. J. Fundam. Appl. Sci.* 2019, 15, 795-798

244. Pires-Junior, R.; Macedo, L.; Frizera, A.; Pontes, M.J.; Leal-Junior, A. Three-Dimensional-Printed Fabrication of POFs Using Different Filaments and Their Characterization for Sensing Applications. *Polymers* 2023, 15, 640. <https://doi.org/10.3390/polym15030640>

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Раздел 1. Применение полимерных оптических волокон	3
2.	Введение	3
3.	История развития ПОВ	6
4.	Применение полимерных оптических волокон	10
5.	Полимерное оптическое волокно для биомедицинского применения	10
6.	Применение оптических полимерных волокон в различных отраслях техники	19
7.	Микроструктурированные полимерные оптические волокна	44
8.	Флуоресцирующие волокна	55
9.	Раздел 2. Строение и способы получения полимерных оптических волокон	71
10.	Строение полимерных оптических волокон	71
11.	Волокна со ступенчатым профилем показателя преломления	76
12.	Получение градианов	81
13.	Волокна из термореактивных материалов	89
14.	Полимеры для покрытия неорганических волокон	89
15.	Материалы буферного и защитных покрытий оптических волокон	91
16.	Раздел 3. Полимеры для производства оптических волокон	94
17.	Материалы, применяемые для изготовления ПОВ	94
18.	Полиметилметакрилат	94
19.	Полистирол	102
20.	Дейтерированные полимеры	105
21.	Материалы для термостойких полимерных оптических волокон	106
22.	Поликарбонаты	109
23.	Аллиловые полимеры	114
24.	Фторсодержащие полимеры	117
25.	Оптические волноводы на основе целлюлозы и шелка паука	123
26.	Раздел 4. Факторы светоослабления в полимерах	129
27.	Механические свойства	131
28.	Оптические свойства полимеров	131

29.	Прозрачность	133
30.	Влияние температуры на характеристики полимеров для ПОВ	138
31.	Двулучепреломление	141
32.	Оптическая неоднородность	142
33.	Поглощение излучения полимерной матрицей	144
34.	Примеси	144
35.	Электронное поглощение	150
36.	Поглощение в ИК-области	155
37.	Рассеяние света в полимерах	164
38.	Дефекты структуры ПОВ	164
39.	Релеевское рассеяние	166
40.	Измерение светопотерь в полимерных оптических волокнах	168
41.	Исследования в области разработок полимерных световодов	170
42.	Граданы	185
43.	Полимерные оптические волокна с низкими потерями	190
44.	Выводы	200
45.	Приложение 1	201
46.	Приложение 2	204
47.	Список использованной литературы	205

Б.Т. Елеусинов, Т.В. Сахно, А.А. Семенов

**СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН**

МОНОГРАФИЯ

Подписано в печать 08.05.2023 г.
Формат 210x297 ¹/₁₆
Печать офсетная. Объем 14,725 п.л.
Гарнитура «Times New Roman»
Тираж: 300

*Отпечатано в типографии филиала АО «НЦПК «Өрлеу»
институт профессионального развития по Кызылординской области
г.Кызылорда, ул.Айтеке би, 2
тел./факс: 8(724) 227-76-51*