

УДК 681.7.068:541.6

Технология изготовления и оптические свойства кварцевых оптических волокон с отражающей оболочкой из термопластичного полимера

© 2019 г. **А. А. Маковецкий, доктор техн. наук;**
А. А. Замятин, канд. техн. наук; В. А. Аксенов

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.В. Котельникова Российской академии наук,
г. Фрязино Московской обл.

E-mail: maz226@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018

DOI:10.17586/1023-5086-2019-86-03-78-83

Рассмотрен процесс нанесения фильерным способом на кварцевое волокно защитно-отражающих покрытий из расплавов фторированных термопластичных полимеров. Представлена зависимость вязкости термопластов от температуры в диапазоне 225–365 °С. Исследованы динамические параметры процесса — зависимости усилия натяжения волокна от скорости вытяжки волокна и вязкости полимера. Установлены предельные скорости устойчивого нанесения покрытий. Измерены оптические потери и числовая апертура световодов. Установлено, что в определенной степени затухание излучения в кварцевом волокне наряду с поглощением определяет рассеяние излучения в частично закристаллизованной полимерной оболочке.

Ключевые слова: вытяжка кварцевых волокон, фильерный способ, термопластичный полимер, полимерное покрытие, оптические потери, рассеяние излучения.

Коды OCIS: 220.4610, 160.5470, 060.0060

Кварц-полимерные оптические волокна (ОВ) с диаметром световедущей сердцевины 400–1000 мкм, с защитным покрытием из термопластичных, биосовместимых с живой тканью полимеров широко используются в лазерной медицине и в технологии транспортировки лазерного излучения в оптическом и ближнем инфракрасном диапазонах излучения [1–3]. Как правило, такое защитное покрытие на волокно наносят с помощью экструдера, который размещается после тянущих роликов механизма вытягивания вытяжной установки. Таким способом нельзя наносить защитное покрытие на предварительно незащищенное кварцевое волокно, так как абразивное воздействие тянущих роликов снижает его прочность.

Для нанесения термопластичного покрытия непосредственно на поверхность кварцевого волокна предложен фильерный способ его нанесения [4], при котором фильера с расплавом термопласта размещена на вытяжной установке над механизмом вытягивания. Покрытие на волокно наносят до его контакта с тянущими роликами, что сохраняет его исходную механическую прочность. Если

в качестве материала покрытия использовать фторированные термопластичные полимеры [5] (полимеры с высоким содержанием фтора, имеющие показатель преломления меньший, чем у кварцевого стекла), то указанным способом можно изготовить кварц-полимерные ОВ, в которых защитная оболочка одновременно является и отражающей.

Традиционно фильерным способом наносят покрытия ОВ на основе термоотверждаемых кремнийорганических эластомеров и отверждаемых ультрафиолетом (УФ) олигоуретанакрилатов. Композиции для их нанесения являются жидкостями с относительно невысокими вязкостями (10–40 Па·с). Расплавы же термопластичных полимеров, используемые для защитных покрытий ОВ, являются высоковязкими жидкостями (10^3 – 10^5 Па·с). Это накладывает ограничение на скорости вытягивания ОВ из-за высоких напряжений сдвига, развиваемых при нанесении таких покрытий, что определяет необходимость разработки физических основ процесса.

Целью настоящей работы являются исследование процесса фильерного способа нанесения защит-

ного покрытия из расплавов полиамида и фторированных термопластичных полимеров на вытягиваемое кварцевое волокно и исследование оптических свойств экспериментальных образцов ОВ.

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Оптические волокна были сформированы на вытяжной установке, состоящей из стандартных элементов: механизма подачи заготовки, измерителя диаметра вытягиваемого волокна, механизма вытягивания. Для нанесения покрытий из расплава термопласта специально разработана трубчатая печь сопротивления со стеклянной фильерой для нанесения покрытий. Диапазон регулирования температуры этой печи — 100–380 °С, точность поддержания температуры — 0,5 °С. Плавление гранул термопласта происходит непосредственно в фильере, изготовленной из тонкостенной стеклянной трубы марки СЛ-96-1 с поперечным сечением 32/30 мм/мм.

В качестве материала защитных покрытий кварцевых волокон были выбраны полиамид П12-Э и два фторированных термопластичных полимера — сополимер тетрафторэтилена с этиленом марки *Tefzel* и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом Ф4-МБ/А. Оба материала разрешены к использованию в медицине.

Для выбора рабочей температуры расплава измерены вязкости выбранных термопластов при нескольких значениях температур их вязко-текучего состояния. Вязкость определялась с использованием разработанного в работе [6] варианта капиллярного метода, основанного на измерении времени подъема столба жидкости в капилляре до заданного уровня под действием созданного в капилляре разрежения. Вязкость рассчитывалась по формуле

$$\mu = \left(\frac{r_k}{l} \right)^2 \Delta p t, \quad (1)$$

где μ — вязкость расплава, r_k — внутренний радиус капилляра, Δp — разрежение в капилляре, l и t — уровень подъема жидкости в капилляре и время его достижения соответственно. В измерениях использовались капилляры с внутренним диаметром 0,96–1,04 мм, разрежение составляло 0,3–0,6 ат, уровень подъема расплава в капилляре оставлял 30–50 мм, время подъема расплава до заданного уровня — несколько минут.

Отметим, что рассчитанные вязкости (рис. 1) являются эффективными вязкостями, так как исходные для расчета данные получены в условиях нестационарного режима течения. При этом усредненная по времени измерения максимальная скорость сдвига в наших экспериментах задавалась выражением $\gamma_m = (\Delta p/l)(r_k/\mu)$. Ее значение в

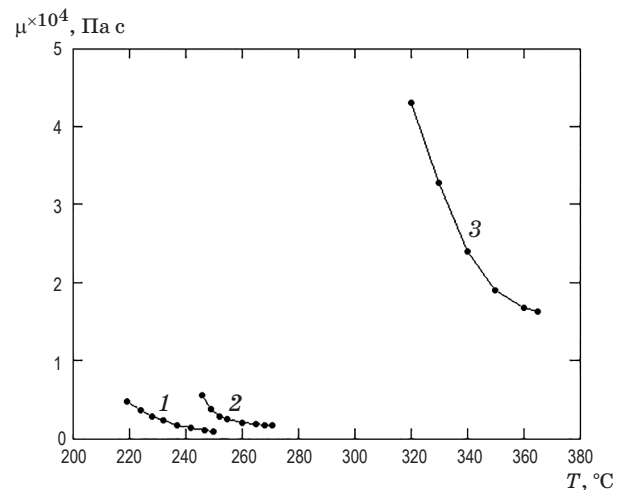


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости расплавов П12-Э (1), *Tefzel* (2) и Ф4-МБ/А (3).

два раза больше максимальной скорости сдвига γ_m в канале капиллярного вискозиметра с длиной канала $L = l$, радиусом капилляра $R = r_k$ и избыточным давлением $\Delta P = \Delta p$, развиваемой в условиях стационарного течения $\gamma_m = (\Delta P/L)(R/2\mu)$.

Для нанесения покрытий выбраны следующие температуры расплавов T : 250 °С (П12-Э), 270 °С (*Tefzel*) и 365 °С (Ф4-МБ/А). Заметим, что вязкость Ф4-МБ при рабочей температуре на порядок больше соответствующих вязкостей П12-Э и *Tefzel*.

Выбранные термопласты испытаны на предмет устойчивого нанесения покрытия на волокно диаметром 400 мкм при различных скоростях вытяжки. Все образцы вытянуты из одного и того же кварцевого штабика диаметром 14 мм, температура нагревательного элемента — 1960 °С. Внутренний выходной диаметр использованных фильер составлял $d_a = 560$ –720 мкм.

Для оценки сдвиговых напряжений, возникающих при нанесении покрытий, при различных скоростях вытяжки измерены усилия нанесения покрытия и усилия вытяжки кварцевого волокна. Они выполнены с помощью механического измерителя натяжения. Если измеритель располагался под фильерой с расплавом, то он фиксировал суммарное тянущее усилие $F_s = F_d + F_c$, где F_d — усилие вытяжки волокна из расплава кварцевой заготовки, F_c — усилие протяжки волокна через расплав полимера. Если же он находился над фильерой с расплавом, то в эксперименте фиксировалось усилие вытяжки волокна F_d .

На рис. 2 приведены построенные по результатам измерений зависимости усилий нанесения покрытия из П12-Э и *Tefzel* $F_c = F_s - F_d$ от скорости вытяжки V_d . Для сравнения там же приведены аналогичные данные для отверждаемой УФ уретанакрилатной композиции DS 5471-3-13. В рассматриваемом диапазоне скоростей сдви-

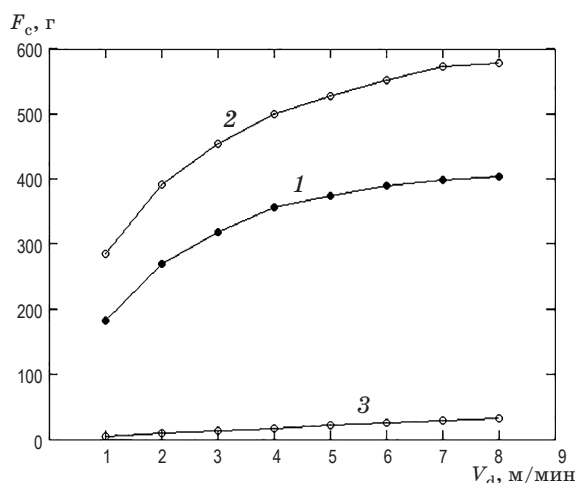


Рис. 2. Зависимости натяжения F_c кварцевого волокна диаметром 400 мкм при его протяжке через расплав термопластов от скорости вытягивания волокна V_d . 1 — расплав П12-Э при 250 °С (диаметр фильеры $d_a = 560$ мкм), 2 — расплав Tefzel при 270 °С, ($d_a = 720$ мкм), 3 — отверждаемая УФ композиция DS 5471-3-13 при 23 °С, ($d_a = 560$ мкм).

га ($0,2 \times 10^3$ – $1,5 \times 10^3$ с⁻¹) эта композиция является ньютоновской жидкостью с вязкостью 12 Па с (при комнатной температуре). Отметим также, что усилие вытяжки кварцевого волокна F_d линейно зависело от скорости вытяжки, при этом F_d (1 м/мин) = 4 г и F_d (8 м/мин) = 32 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Поясним качественно зависимости, приведенные на рис. 2. Во-первых, усилия F_c много больше усилия вытяжки кварцевого волокна F_d и значения F_c для DS 5471-3-13. Например, при $V_d = 8$ м/мин $F_c \approx 400$ г (П12-Э) и $F_c \approx 580$ г (Tefzel), в то время как $F_d \approx 32$ г и $F_c \approx 40$ г (DS 5471-3-13). Это связано с различием вязкости расплавов и композиций. Во-вторых, зависимости усилий F_c от скорости вытяжки исследованных термопластов являются нелинейными, монотонно возрастающими функциями. В этом проявляется неньютоновский характер течения расплавов термопластов. Зависимость усилия нанесения покрытия F_c от скорости вытяжки композиции DS 5471-3-13 имеет линейный характер, что характерно для ньютоновских жидкостей.

Нанесенное на волокно покрытие из полиамида П12-Э было гладким, с хорошей адгезией к кварцевому стеклу на всех опробованных скоростях нанесения вплоть до 6,5 м/мин. При этом его толщина практически не зависела от скорости нанесения и составляла около 60 мкм.

Расплав Tefzel при нанесении покрытия вел себя несколько иначе (рис. 3). При $V_d < 2,5$ м/мин на-

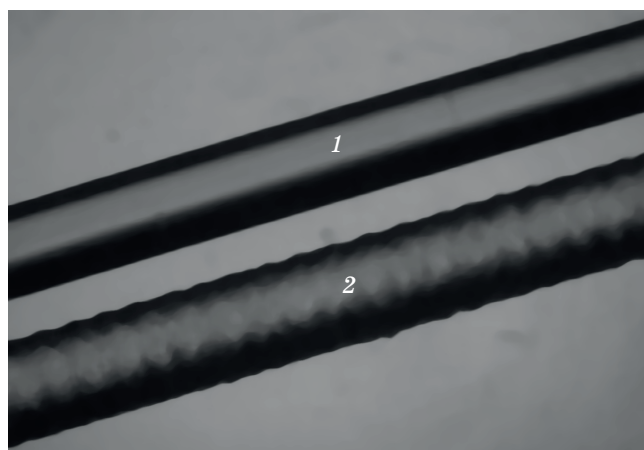


Рис. 3. Фотография кварцевых волокон диаметром 400 мкм с покрытием Tefzel, вытянутых при скоростях 2 м/мин (1) и 6 м/мин (2). Температура расплава 270 °С, $d_a = 720$ мкм, толщина покрытия около 72 мкм.

Режимы нанесения расплавов термопластов

Полимер	Температура расплава, град	Наибольшая скорость нанесения, м/мин
П12-Э	250	6,5
Tefzel	270	2,5
Ф4-МБ/А	365	0,5

несенное на волокно покрытие было гладким. При $V_d > 2,5$ м/мин процесс нанесения покрытия становился неустойчивым, с мелкомасштабной регулярной периодичностью поверхности (шершавостью). Этот эффект обусловлен упругостью расплава полимера термопласта [7] и связан, вероятно, с проскальзыванием волокна относительно расплава в фильере. Шершавость поверхности усиливалась с возрастанием V_d . При этом адгезия нанесенного покрытия с поверхностью волокна ухудшалась, что приводило к уменьшению его изгибной механической прочности. Из расплава Ф4-МБ/В в силу его высокой вязкости ($\mu = 1,6 \times 10^4$ – $4,2 \times 10^4$ Па с) покрытие на вытягиваемое волокно удалось нанести при скорости вытяжки не более 0,5 м/мин.

На основе проведенных экспериментов выбраны режимы нанесения на вытягиваемое кварцевое волокно диаметром 400 мкм гладких покрытий из расплавов термопластов, представленные в таблице.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОВ

В работе измерены оптические потери, числовая апертура, а также рассеяние света отражающими оболочками сформированных ОВ. Оптические потери ОВ измерены методом «обламывания». В схеме измерения использовались металлогалогенная

лампа накаливания КГМ-9-70 в качестве источника излучения, монохроматор МДР-3 и ФЭУ-51(62). Значение потерь α_λ на длине волны λ рассчитывали по формуле

$$\alpha_\lambda = 10 \lg \left(\frac{I_\lambda(l_1)}{I_\lambda(l_2)} \right) (l_2 - l_1)^{-1},$$

где l_1 и l_2 — длины малого и большого отрезков ОВ, $I_\lambda(l_1)$ и $I_\lambda(l_2)$ — интенсивности сигналов на их выходе.

Оптические потери в спектральном диапазоне 600–1100 нм составили 100–150 дБ/км (рис. 4), что существенно больше потерь в сердцевине этих ОВ, составляющих 10–15 дБ/км в этом спектральном диапазоне. Тем не менее светопропускание в коротких образцах данных ОВ (2–4 м) составляет 0,85–0,95, что допустимо для применений в медицинских целях.

Заметим, что при распространении света по кварц-полимерному ОВ с отражающей оболочкой *Tefzel* визуально наблюдалось сильное его рассеяние оболочкой, особенно на начальном участке. Оно было видно под любым углом наблюдения к оси ОВ.

Числовая апертура вытянутых ОВ оценена по измерениям поля излучения в дальней зоне. Засветку ОВ осуществляли лучом He-Ne лазера через расширитель луча и короткофокусный объектив. Фотоприемник ФЭУ-51 регистрировал сигнал на расстоянии 220 мм от выходного торца ОВ через диафрагму диаметром 5 мм, размещенную у фотоувеличителя торца ФЭУ-51. За размер апертурного угла ϕ_0 был принят угол, при котором интенсивность поля излучения уменьшалась в e^3 раз по сравнению с максимальной интенсивностью.

Примеры измеренных профилей поля излучения в дальней зоне ОВ с покрытием *Tefzel* различной длины и построенная по ним зависимость числовой апертуры $NA = \sin(\phi_0)$ от длины ОВ приведены на рис. 5. Показатели преломления *Tefzel* и кварцевого стекла составляли соответственно $n_t = 1,394$ [5] и $n_s = 1,456$. Это соответствует номинальной числовой апертуре

$$NA = \sqrt{n_s^2 - n_t^2} = 0,425.$$

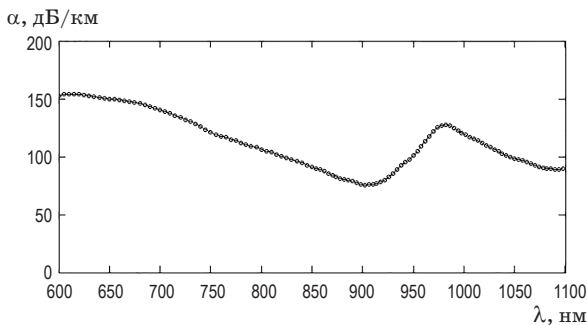


Рис. 4. Спектральная зависимость оптических потерь в ОВ с покрытием *Tefzel*.

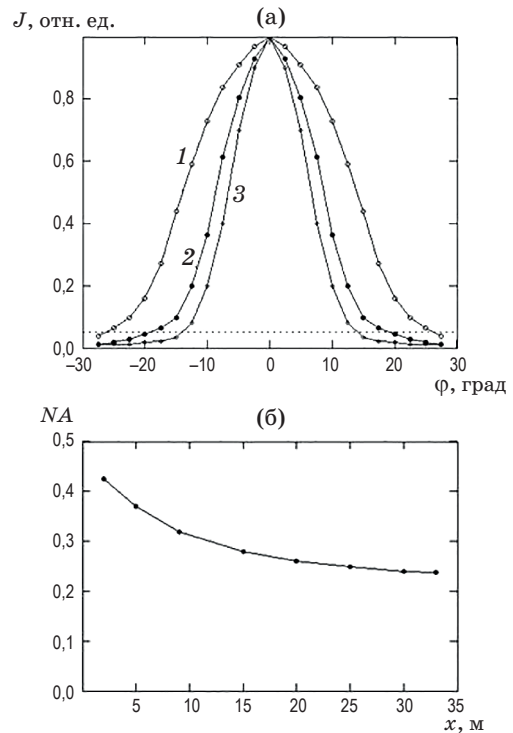


Рис. 5. Результаты измерений профилей поля в дальней зоне излучения ОВ с покрытием *Tefzel* (а) длиной 2 (1), 9 (2) и 30 м (3), зависимость выходной апертуры ОВ от длины волокна (б).

Из приведенных кривых видно, что при увеличении длины ОВ от 1 до 30 м выходная апертура ОВ уменьшается от исходного значения 0,425 до 0,317. Это связано с тем, что моды высших порядков глубже заходят в отражающую оболочку и рассеиваются (поглощаются) в ней сильнее, чем моды более низких порядков.

Известно, что рассеяние света в полимере связано с его кристаллическостью, т.е. с наличием в материале кристаллической и аморфной фаз, имеющих различные показатели преломления [8]. Схема регистрации бокового рассеянного оболочкой *Tefzel* излучения приведена на рис. 6а. Измеренные зависимости нормированной интенсивности рассеянного излучения $J_s(0)/J_s(x)$ от расстояния x до входного торца ОВ при засветках излучениями лампы накаливания и He-Ne лазера представлены на рис. 6б. Из рисунка следует, что при засветке ОВ лампой накаливания кривая спадает круче, чем соответствующая кривая в случае засветки лазером. Это связано с размером входной апертуры возбуждающего излучения: у лампы накаливания он больше, чем у лазера — 0,4 и 0,05 соответственно.

Отметим, что интенсивность рассеянного оболочкой излучения на расстоянии x от входного торца ОВ $J_s(x)$ пропорциональна интенсивности распространяющегося по ОВ излучения $I(x)$ в сечении x от входного торца: $J_s(x) \sim I(x)$. Следовательно,

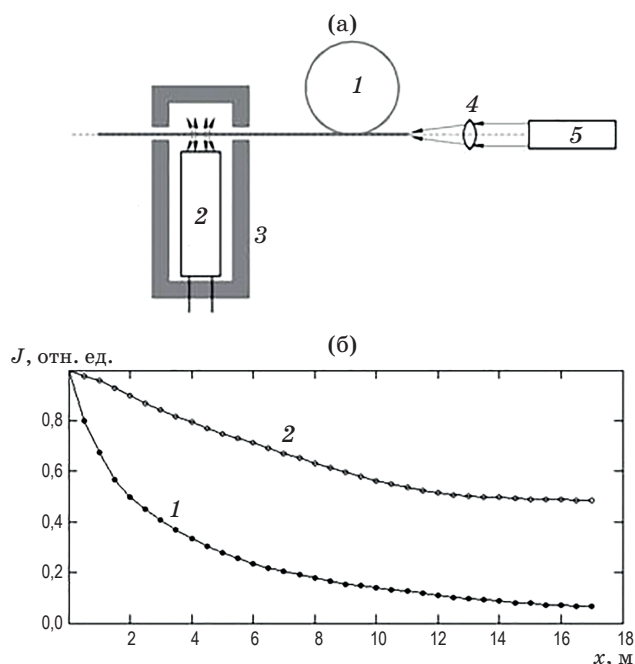


Рис. 6. Измерение рассеяния. Схема регистрации (а) рассеянного покрытия *Tefzel* излучения (1 — исследуемое ОВ, 2 — ФЭУ-51, 3 — кожух ФЭУ, 4 — фокусирующая линза, 5 — источник засветки), зависимости нормированной интенсивности рассеянного излучения $J_s(x)/J_s(0)$ от расстояния до входного торца ОВ x (б) при его засветке лампой накаливания КГМ-9-70 (1) и He-Ne лазером (2).

по кривой $J_s(x)$ можно оценить оптические потери по формуле $\alpha_\lambda \approx 10 \log(J_s(0)/J_s(x))x^{-1}$. По кривой 2 (рис. 5(б)) при засветке излучением с $\lambda = 630$ нм получим $\alpha_{0,63} \approx 160$ дБ/км, что близко к значению оптических потерь, полученных методом «обламывания» (155 дБ/км).

Затем была определена индикатриса рассеяния света отражающей оболочкой при его распространении по ОВ (рис. 7). Через исследуемое ОВ длиной 9 м пропусклось излучение He-Ne лазера мощностью 1,5 мВт, при этом апертура выходящего из ОВ излучения составила 0,22. В эксперименте регистрировалось излучение, рассеянное участком оболочки ОВ длиной 10 мм. При этом расстояние от источника рассеяния до фотоприемника составляло 220 мм, интервал углов наблюдения — $(1-175)^\circ$, угловое разрешение — 1° .

Для выявления относительных вкладов поглощения и рассеяния в суммарные оптические потери ОВ проведены измерения интенсивностей коллинеарно (в пределах малого телесного угла) прошедшего через пленку *Tefzel* (толщиной 1 мм) излучения He-Ne лазера $I_c(h)$ и суммарного рассеянного ею излучения $I_s(h)$. Для введенных величин справедливы соотношения $I_c(h) \approx I_0 \exp(-(\alpha_a + \alpha_s)h)$, $I_s(h) \approx I_0(1 - \exp(-\alpha_s h))$, здесь I_0 — интенсивность падающего излучения, α_a и α_s — показатели поглощения и рассеяния соответственно. Из этих

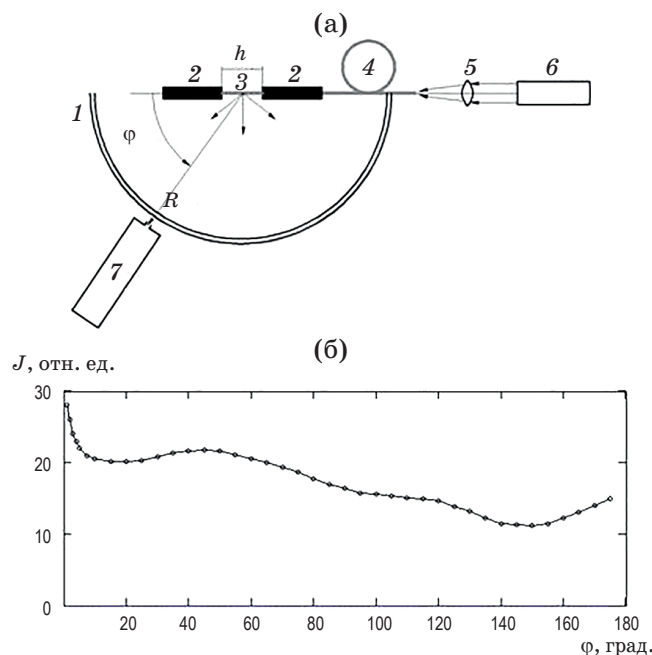


Рис. 7. Измерение индикатрисы рассеяния излучения отражающей оболочкой с покрытием *Tefzel*. Схема (а) метода (1 — гониометр, 2 — экранирующие трубочки на ОВ, 3 — открытый отрезок ОВ длиной 10 мм, 4 — исследуемое ОВ, 5 — фокусирующая линза, 6 — He-Ne лазер, 7 — ФЭУ-51), индикатриса рассеяния (б).

двух соотношений следует формула коэффициента ослабления излучения за счет рассеяния α_s

$$\exp(-\alpha_s h) = 1 - (I_s/I_c) \exp(-(\alpha_a + \alpha_s)h). \quad (2)$$

Измеренный коэффициент ослабления коллинеарной части луча $I_c(h)/I_0 = \exp(-(\alpha_a + \alpha_s)h) = 0,27$. Отношение интенсивности суммарно рассеянного излучения к интенсивности коллинеарной части излучения I_s/I_c можно оценить по индикатрисе рассеяния пленки *Tefzel*, интегрируя ее в пределах коллинеарного телесного угла и телесного угла, дополнительного к нему. Не приводя промежуточных результатов интегрирования (суммирования), приведем окончательные результаты —

$$I_s/I_c \approx 2,48, \exp(-\alpha_s h) = 0,33.$$

Отсюда следует: $\alpha_a = 0,20$ мм⁻¹ и $\alpha_s = 1,11$ мм⁻¹.

Из сравнения полученных данных можно сделать заключение, что главным механизмом вклада отражающей оболочки *Tefzel* в оптические потери ОВ являются потери на рассеяние.

ВЫВОДЫ

В заключение сформулируем основные результаты работы.

Вариантом капиллярного метода проведены оценки температурных зависимостей вязкостей расплавов полиамида П12-Э, сополимера тетрафторэтилена с этиленом *Tefzel* и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом Ф4-МБ/А.

Выбраны рабочие температуры нанесения покрытий из этих термопластов.

Измерены зависимости усилия нанесения покрытий от скорости вытяжки исследованных термопластов, установлены предельные скорости устойчивого нанесения таких покрытий.

Определены оптические свойства сформированных оптических волокон — оптические потери, числовая апертура и ее зависимость от длины волокна. Оценены относительные вклады рассеяния и поглощения света отражающей оболочкой *Tefzel* в суммарные оптические потери ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Katzir Abraham*. Lasers and optical fibers in medicine. Academic Press, 1993. 317 p.
2. *Тучин В.В.* Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. М.: Изд. физико-математической литературы, 2010. 478 с.
3. *Даниелян Г.Л., Шилов И.П., Кочмарев Л.Ю. и др.* Волоконно-оптические зонды на основе кварцевых световодов повышенной числовой апертуры для люминесцентной диагностики опухолей // Медицинская физика. 2014. № 1. С. 51–58.
4. *Замятин А.А., Иванов Г.А., Маковецкий А.А., Шилов И.П.* Способ изготовления оптического волокна // Патент РФ на изобретение № 2402497. 2010.
5. *French R.H., Rodríguez-Parada J.M., Yang M.K. et al.* Optical properties of polymeric materials for concentrator photovoltaic systems / Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. V. 95. № 8. P. 2077–2086.
6. *Замятин А.А., Маковецкий А.А., Милявский Ю.С.* Об измерении вязкости композиций на основе олигоуретанакрилатов для УФ-отверждаемых защитных покрытий волоконных световодов // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 10. С. 1717–1721.
7. *Малкин А.А.* Неустойчивость при течении растворов и расплавов полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1241–1262.
8. *Ross G. and Birley A.W.* Optical properties of polymeric materials and their measurement // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. V. 6. P. 795–808.