

УДК 541.64:535.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВЕТОПРОПУСКАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

© 1996 г. С. Д. Хижняк*, П. М. Пахомов*, А. И. Зубков**

*Тверской государственный университет
170000 Тверь, ул. Желябова, 33

**Инженерный центр полимерного оптического волокна
170032 Тверь, Московское шоссе

Поступила в редакцию 16.01.96 г.

Методами абсорбционной спектроскопии в ИК- и видимом диапазонах и рассеяния света исследовано влияние повышенных температур (от 20 до 100°C) на светопропускание полимерного оптического волокна с ядром из ПММА. Нагревание полимерного оптического волокна до 70°C не вызывает существенных изменений светопропускания. Дальнейший рост температуры ведет к значительному увеличению светопотерь как за счет поглощения, так и рассеяния света. Светопотери в оптическом волокне обусловлены главным образом расщеплением ПММА, приводящим к изменению геометрии световода, и деструкцией полимера.

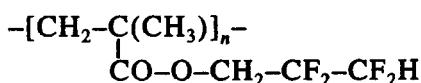
Полимерные оптические волокна (ПОВ) обладают рядом преимуществ перед кварцевыми световодами. Они имеют большую числовую апертуру и могут иметь большое поперечное сечение световедущей жилы (ядра), что значительно упрощает согласование их с некогерентными источниками света, обладают хорошей гибкостью и достаточно высокой надежностью [1]. Это обеспечивает широкое использование ПОВ в приборостроении, объектовых и бортовых волоконно-оптических системах связи и т.д.

Поскольку ПОВ при эксплуатации могут испытывать влияние различных внешних воздействий (механические нагрузки, влажность, УФ- и γ-радиация, повышенные температуры и т.д.), важно знать влияние этих факторов на оптические характеристики световода. Влияние некоторых факторов (влажность, УФ-радиация и механические нагрузки) на механизм светопотерь ПОВ исследовано в работах [2–6].

Цель настоящей работы – выяснение влияния повышенных температур на характер и механизм светопотерь ПОВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили ПОВ с ядром из ПММА и отражающей оболочкой из полифторакрилата



Материал ядра и оболочки ПОВ получали методом радикальной полимеризации в масце ($\bar{M}_w =$

$= 8 \times 10^4$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$). В качестве инициатора полимеризации использовали перекись лауроила, а регулятора ММ – додецилмеркаптан. Образцы ПОВ формировали методом экструзии расплава через кольцевую фильтру, при этом внешний диаметр волокон равнялся 560 мкм, а толщина отражающей оболочки составляла 20 мкм. Кроме того, исследовали пленки ПММА толщиной 5–200 мкм, полученные из раствора в ТГФ отливкой на стекло.

Общие светопотери α в ПОВ находили по формуле

$$\alpha = \frac{10}{L} \lg \frac{I_o}{I} = \frac{10}{L} \lg \left(\frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где I_o и I – мощность монохроматического излучения на входе и выходе из образца, T – светопропускание ПОВ, L – длина ПОВ. Измерения проводили на приборе, состоящем из источника света, монохроматора и измерителя мощности светового потока на длине волны 640 нм. С помощью этого прибора можно изучать температурные зависимости α . Время выдержки ПОВ при заданной температуре до регистрации светопотерь составляло 5 мин.

Спектр светопотерь ПОВ в видимой области длин волн (400–800 нм) исследовали на установке, описанной в работе [7] и включающей монохроматор с вольфрамовой лампой накаливания, интегрирующую сферу диаметром 25 см, фотоэлектронный умножитель и микроамперметр. Измерения осуществляли в такой последовательности: сначала измеряли сигнал I_s , пропорциональный интенсивности света, рассеянного через боковую поверхность исследуемого отрезка ПОВ длины L ,

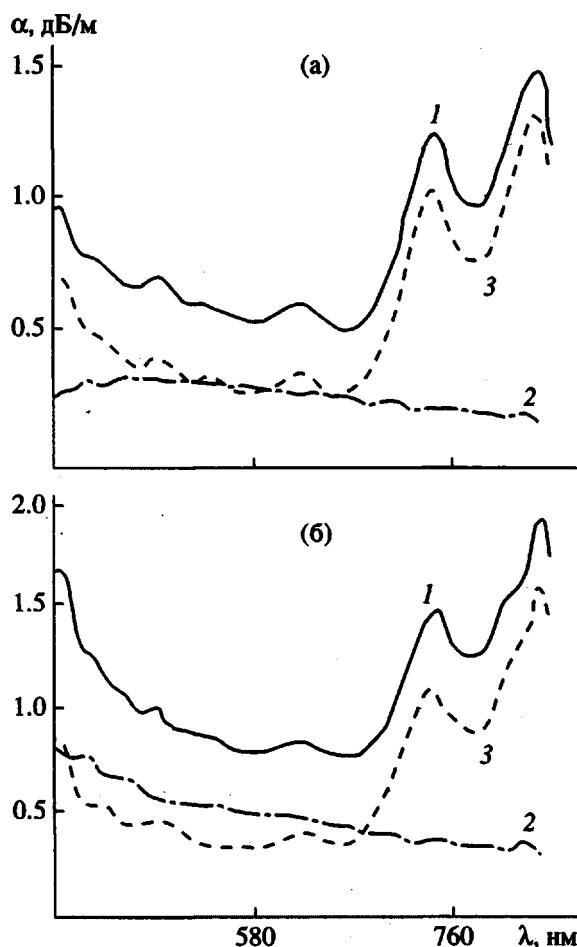


Рис. 1. Спектр светопотерь ПОВ при 20 (а) и 75°C (б). 1 – полные потери (α), 2 – поглощение (α_a), 3 – рассеяние (α_s).

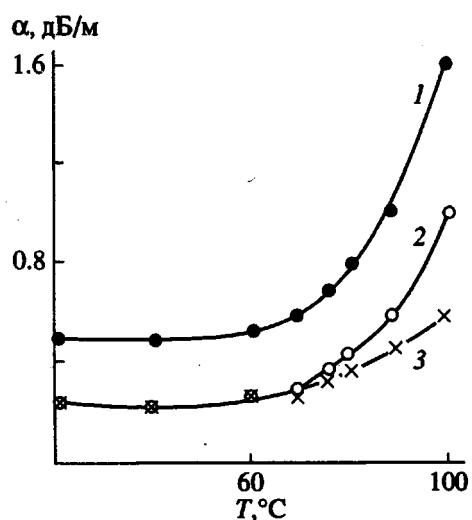


Рис. 2. Температурная зависимость светопотерь в ПОВ. $\lambda = 640$ нм. Время выдержки ПОВ при заданной температуре 5 мин. 1 – полные потери (α), 2 – поглощение (α_a), 3 – рассеяние (α_s).

затем сигнал I с выходного торца ПОВ. После этого ПОВ укорачивали на длину L и измеряли сигнал I_0 с входного (по отношению к отрезанному участку ПОВ) торца. По этим значениям в соответствии с формулой (1) оценивали спектры полных потерь $\alpha(\lambda)$, потерь на рассеяние

$$\alpha_s(\lambda) = \alpha(\lambda)I_s/(I_0 - I) \quad (2)$$

и поглощение

$$\alpha_a(\lambda) = \alpha(\lambda) - \alpha_s(\lambda) \quad (3)$$

Установка позволяла проводить измерения α , α_s , α_a при температурных воздействиях на ПОВ. В зависимости от величины светопотерь длину L выбирали от 0.25 до нескольких десятков метров. Время регистрации всего спектра светопотерь в видимой области составляло 10 мин.

ИК-спектры пленок ПММА записывали на спектрофотометре "Specord IR-75", снабженном высокотемпературной ячейкой, которую помещали непосредственно в кюветную камеру прибора. Время выдерживания полимерной пленки в высокотемпературной ячейке при заданной температуре до регистрации ИК-спектра составляло 5 мин, а время записи ИК-спектра в зависимости от частотной области колебалось от 5 до 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие повышенных температур на ПОВ ведет к заметному увеличению общих или полных светопотерь во всем видимом диапазоне длин волн (рис. 1, кривая 1). При этом рост полных светопотерь складывается из увеличения светопотерь, обусловленных рассеянием (кривая 2) и поглощением света (кривая 3).

Детальный анализ температурной зависимости светопотерь (рис. 2, кривая 1) показал, что световод может нормально эксплуатироваться до 70°C, так как в диапазоне 20–70°C не наблюдается существенного ухудшения светопропускания. Дальнейшее повышение температуры вызывает резкий рост полных светопотерь, который может быть связан в первую очередь с расстекловыванием ПММА и переходом его в высокоэластическое состояние [8], что приводит к необратимым изменениям геометрии световода. Изменение геометрических размеров ПОВ (его провисание под действием собственного веса) выше 70°C наблюдается визуально. Следует также отметить, что уже при 100°C уровень общих светопотерь достигал 1.6 dB/m, т.е. того предела, когда ПОВ с трудом можно использовать даже в качестве декоративного световода.

Из рис. 2 также следует, что общие светопотери складываются из потерь на поглощение (кривая 2) и рассеяние (кривая 3) света. При этом вклад обоих компонент в общие светопотери до

70°C практически равнозначен. С дальнейшим увеличением температуры доля поглощения в общих светопотерях начинает превалировать над рассеянием.

Представляет интерес механизм светопотерь в ПОВ, обусловленных повышенными температурами. С этой целью в настоящей работе были получены кинетические зависимости падения светопропускания ПОВ при различных температурах и методом ИК-спектроскопии исследовано поведение полос поглощения на частотах 1730, 2950 и 2990 cm^{-1} , характеризующих соответственно валентные колебания групп C=O и CH в ПММА [9]. Именно эти колебания дают основной вклад в характеристическое поглощение ПОВ с ядром из ПММА [10–12]. Кинетические зависимости падения светопропускания ПОВ на длине волны 640 нм при различных температурах представлены на рис. 3. Видим, что с ростом температуры уровень светопропускания уменьшается. При 70°C светопропускание ПОВ ухудшается в ~2 раза. Особенно существенное падение светопропускания происходит выше 70°C (рис. 2). Однако получить кинетические зависимости при таких температурах практически невозможно из-за быстрого изменения геометрии световода. Основные изменения величины светопропускания происходят в первые 2 мин, затем светопропускание изменяется незначительно. Можно предположить, что падение светопропускания ПОВ обусловлено главным образом расстекловыванием ПММА, осуществляющемуся, например, по механизму Журкова [13]. С ростом температуры энергия теплового движения звеньев макромолекулы увеличивается, и при некотором определенном значении становится достаточной для преодоления энергии межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к резкому повышению гибкости цепей (осуществляется переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние). В свою очередь переход ПММА в высокоэластичное состояние сопровождается значительным изменением геометрии ПОВ.

С повышением температуры было обнаружено увеличение полуширины ИК-полос поглощения на частотах 1730, 2950 и 2990 cm^{-1} . Особенно заметное изменение полуширины указанных полос происходило в области расстекловывания ПММА (выше 70°C). Как известно [14], рост полуширины ИК-полосы поглощения обусловлен увеличением интенсивности молекулярного движения. Следовательно, уширение рассматриваемых полос неизбежно приведет к росту поглощения на длине $\lambda = 640$ нм, т.е. в области обертонных колебаний. Действительно, полосы поглощения на длинах волн 740 и 830 нм (рис. 1) характеризуют второй обертон валентных колебаний групп CH [11, 12], и их уширение при нагревании вызовет рост поглощения на длине $\lambda = 640$ нм. Кроме того,

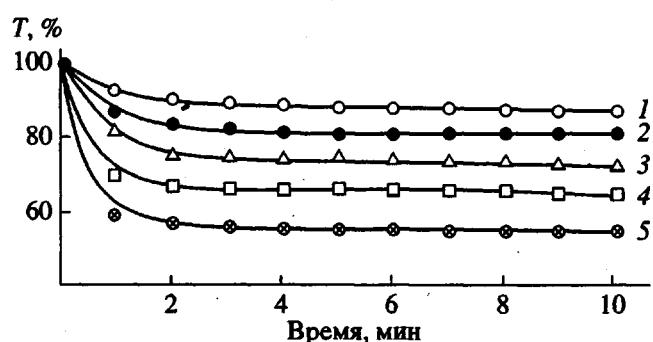


Рис. 3. Кинетические зависимости падения светопропускания ПОВ при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 55 (4) и 70°C (5).

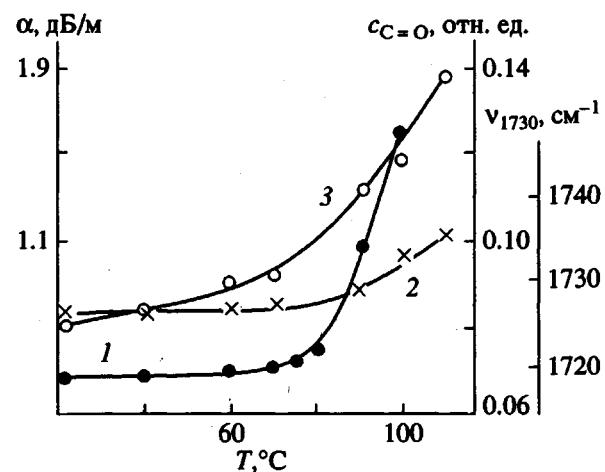


Рис. 4. Температурные зависимости полных светопотерь ПОВ (1), положение максимума ИК-поглощения на частоте 1730 cm^{-1} (2) и концентрации группировок C=O (3) в пленке ПММА.

увеличение молекулярной подвижности при расстекловывании полимера может способствовать кристаллизационным процессам [8], что ведет к гетерогенности образца и к падению светопропускания вследствие рассеяния света на кристаллических областях.

Нагревание пленки ПММА сопровождается также сдвигом ИК-полосы поглощения на частоте 1730 cm^{-1} в сторону более высоких частот (рис. 4, кривая 2). Наиболее существенный сдвиг полосы поглощения (на ~5–10 cm^{-1}) происходит в области расстекловывания образца. Наблюдаемый эффект свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия в полимере [9, 15].

Кривая 3 на рис. 4 иллюстрирует характер накопления групп C=O в ПММА при его нагревании. На фоне очень интенсивной полосы поглощения 1730 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания групп C=O, имеющихся в исходном по-

лимере [9], наблюдали заметное увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом 1770 cm^{-1} . Аналогичные изменения в ИК-спектре были обнаружены ранее [3, 4] при изучении механодеструкции и фотолиза пленки ПММА. Наиболее заметное накопление кислородсодержащих группировок в результате термоокислительной деструкции ПММА начинается выше 70°C . Накопление кислородсодержащих группировок в ПММА должно вызывать рост поглощения света в видимой области как вследствие увеличения интенсивности оберточных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$, так и из-за повышения интенсивности полосы поглощения хромофорных групп $\text{C}=\text{O}$ со стороны УФ-диапазона [3]. Кроме того, деструкционный процесс в полимере всегда сопровождается появлением и ростом числа микроскопических трещин [16, 17], что приводит к увеличению рассеяния света в материале ядра ПОВ. Сравнивая кривые 1, 2 и 3 на рис. 4, видим, что между ними имеется хорошая корреляция, т.е. рост светопотерь в ПОВ при нагревании сопровождается деструкцией ПММА, а также процессом расстекловывания полимера.

Таким образом, весь комплекс полученных экспериментальных данных позволяет считать, что нагревание ПММА, являющегося ядром ПОВ, выше 70°C , где происходит расстекловывание полимера, вызывает быстрый рост светопотерь как вследствие увеличения молекулярной подвижности и изменения геометрии световода, так и из-за деструкционных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaino T. // Sen-i-gakkaishi. 1986. V. 42. № 4. P. 21.

2. Пахомов П.М., Кропотова Е.О., Зубков А.И., Левин В.М., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 1001.
3. Пахомов П.М., Фенин В.А., Левин В.М., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 1005.
4. Пахомов П.М., Зубков А.И., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1379.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Белякова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 230.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Марюков М.А., Зубков А.И. // Физикохимия полимеров: Синтез, свойства, применение. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1995. С. 4.
7. Марюков М.А. // Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 5. С. 1080.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
9. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
10. Kaino T. // Kobunshi Rombunshu. 1985. V. 42. № 4. P. 257.
11. Groh W. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 12. S. 2861.
12. Emslie Ch. // J. Mater. Sci. 1988. V. 7. № 7. P. 2281.
13. Журков С.Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
14. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
15. Пахомов П.М., Яковлева О.Е., Перепелицина Н.М., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 223.
16. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
17. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.

Temperature-Induced Variation of the Light Transmission in a Polymeric Optical Fiber

S. D. Khizhnyak*, P. M. Pakhomov*, and A. I. Zubkov**

*Tverskoi State University, ul. Zhelyabova 33, Tver', 170000 Russia

**Engineering Center of Polymeric Fibers, Moskovskoe Shosse, Tver', 170032 Russia

Abstract—The effect of elevated temperatures (20 – 100°C) on the light transmission in a PMMA based polymeric optical fiber was studied by the light absorption and scattering measurements in the IR and visible range. Heating of the fiber to 70°C produced no marked changes in the light transmission. The further increase in the temperature was accompanied by a marked growth in the optical losses due to the absorption and scattering of light. The losses are mostly caused by the glass transition in PMMA, which lead to the geometric distortion of the fiber and the polymer degradation.