

УДК 541.64:535.3:539.2

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ПРОЗРАЧНОСТЬ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

© 1998 г. П. М. Пахомов*, А. И. Зубков**, С. Д. Хижняк*,
А. М. Баран**, В. М. Левин**

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

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

Поступила в редакцию 08.08.97 г.
Принята в печать 26.02.98 г.

Методами светового рассеяния, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии исследовано влияние структурных особенностей ПММА, используемого в качестве ядра полимерного световода и полученного при различных условиях синтеза, на его прозрачность. Установлено, что наилучшей прозрачностью обладают образцы ПММА, синтезированные с помощью радикальной полимеризации при 120°C. Показано, что температура радикальной полимеризации влияет на наличие областей с флуктуациями показателя преломления в ПММА (флуктуациями плотности), которые являются причиной дополнительного светорассеяния в световоде. Отмечено заметное влияние на прозрачность световода условий высокотемпературного отжига образца и экструзии полимера при его изготовлении.

Прозрачные аморфные полимеры вызывают большой интерес как материал для оптических волокон, линз и новых элементов для микрооптики. Ряд преимуществ полимерных оптических волокон (ПОВ) перед кварцевыми, таких как большой диаметр, высокая апертура, легкость обработки, дали возможность применения этих волокон в коротких линиях связи. Однако, поскольку потери при светопередаче у этих волокон велики, важной задачей является повышение их прозрачности.

Основные факторы, обусловливающие светопотери в ПОВ, – поглощение и рассеяние, причем в видимой области спектра более высока роль рассеяния, одним из видов которого является рассеяние на неоднородностях структуры полимера [1]. Изучению влияния структуры полимера на его прозрачность и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служили полимерные заготовки из ПММА, представляющие собой цилиндры диаметром 15 и высотой 100 мм, ПОВ на их основе диаметром 0.4 мм с ядром из ПММА и отражающей оболочкой из полифторакрилата, а также пленки ПММА толщиной 20–30 мкм, полученные отливкой на стекло из раствора полимера в ТГФ. Переработку заготовок в ПОВ осуществляли методом соэкструзии на установке плунжерного типа [2]. Структуру полимера изменили условиями синтеза и последующего формования.

ПММА получали как радикальной, так и анионной полимеризацией ММА. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали лауроилпероксид (0.2%), а регулятора ММ – додецилмеркаптан (0.55%). Реакционную смесь очищали с помощью фильтров из регенерированной

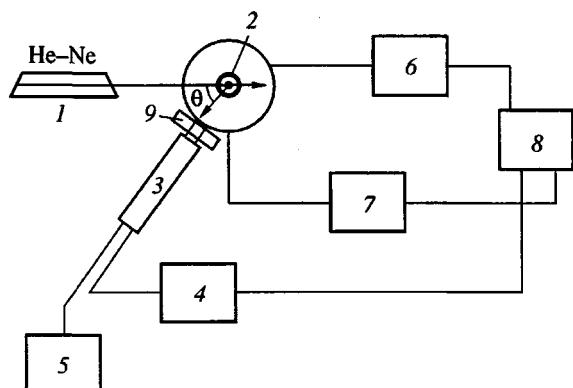


Рис. 1. Схема установки для измерения светорассеяния в полимере. 1 – He-Ne-лазер, 2 – образец, 3 – фотоумножитель, 4 – цифровой вольтметр В7-40/4, 5 – блок питания ФЭУ, 6 – стабилизатор температуры, 7 – блок управления углом поворота арки, 8 – компьютер, 9 – поляроид.

целлюлозы с порами 0.1 мкм ("Sartorius", Германия) и помещали в ампулы с внутренним диаметром 15 мм. Кислород из реакционной среды удаляли путем трехкратного цикла заморозки в жидким азоте с одновременной откачкой ампул. Полимеризацию проводили в водяном термостате при постепенном погружении ампулы.

Анионную полимеризацию ПММА осуществляли в растворе в толуоле при комнатной температуре. В качестве катализатора использовали свежесинтезированный фенилмагнийбромид.

Молекулярно-массовые характеристики полученного ПММА оценивали методом гель-хроматографии на приборе фирмы "Waters" (США). \bar{M}_w для ПММА находилась в диапазоне $(8-10) \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5-2.1$.

Световое рассеяние и другие методы исследования

Для исследования рассеяния света в настоящей работе применяли установку на основе спектрометра фотонной корреляции PCS-100 фирмы "Malvern" (Англия) (рис. 1). Хорошо сколлированный световой пучок от гелий-неонового лазера 1 мощностью 20 мВт проходил через цилиндрическую заготовку ПММА 2, которую помещали в термостат гониометра, заполненный иммерсионной жидкостью с показателем преломления, близким к показателю преломления ПММА, перпендикулярно оси образца. Излучение, рассеянное образ-

цом, регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ 3, сигнал с которого поступал на цифровой вольтметр В7-40/4 (4). ФЭУ был жестко закреплен на арке, вращающейся относительно оси, совмещенной с центром измерительной кюветы. Арку приводили во вращение электродвигателем 5 по команде с компьютера 8. Точность установки угла составляла 1°.

Оптическая система, установленная на входе ФЭУ, позволяла регистрировать излучение, рассеянное центральной частью полимерного образца. Для понижения интенсивности френелевского отражения измерительную кювету заполняли иммерсионной жидкостью, в качестве которой обычно использовали глицерин с показателем преломления 1.41.

Представленная установка позволяла надежно регистрировать светорассеяние в полимерной заготовке для интервала углов 30°–150°. Калибровку установки, а также проверку отсутствия влияния френелевского отражения при измерении светорассеяния осуществляли с помощью пробирки с бензолом, установленной вместо полимерной заготовки в центре измерительной кюветы. Очистку бензола от взвешенных механических частиц проводили согласно работе [3]. Полученные индикаторы рассеяния обрабатывали в соответствии с работой [1].

Светопотери в ПОВ измеряли с помощью установки фирмы "Ando Electric Co Ltd" на длине волны 670 нм по методике, изложенной в работе [4].

Визуализацию структуры полимерных заготовок и ПОВ осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа "Tesla" методом реплик со сколов, полученных при температуре жидкого азота.

ИК-спектры полимерных пленок записывали на спектрофотометрах "Specord IR-75" и "Perkin-Elmer 180". Конфигурационный состав ПММА оценивали в соответствии с работой [5] по формуле

$$A = (A_1 + A_2)/2, \quad (1)$$

где $A_1 = 179 \frac{D_{1060}}{D_{968}} + 27$; $A_2 = 81.4 \frac{D_{1483}}{D_{1388}} - 43$; D – оптическая плотность соответствующей ИК-полосы поглощения.

Для ПММА со степенью синдиотактичности 100% $A = 100-115$, а для ПММА со степенью изотактичности 100% $A = 25-35$.

Краткая теория светорассеяния

Если предположить, что естественный свет с интенсивностью I_0 входит в аморфный полимер, то его интенсивность после прохождения расстояния x будет выражаться так [6]:

$$I = I_0 \exp(-\tau x) \quad (2)$$

(τ – мутность среды). В общем случае мутность среды определяется как

$$\tau = \pi \int_0^\pi (V_V + V_H + H_V + H_H) \sin \theta d\theta \quad (3)$$

Здесь H и V обозначают горизонтально и вертикально поляризованный свет (направление поляризации поляроида), индекс – направление поляризации падающего излучения, θ – угол рассеяния. Так как для изотропного полимера

$$H_V = V_H, \quad (4)$$

а

$$H_H = V_V = V_V \cos^2 \theta + H_V \sin^2 \theta, \quad (5)$$

то

$$\tau = \pi \int_0^\pi \{(1 + \cos^2 \theta) V_V + (2 + \sin^2 \theta) H_V\} \sin \theta d\theta \quad (6)$$

Поскольку интенсивность рассеяния для полимера может иметь угловую зависимость, V_V в выражении (6) следует представить в виде суммы двух составляющих, как

$$V_V = V_{V_1} + V_{V_2}, \quad (7)$$

где V_{V_1} – интенсивность рэлеевского рассеяния, V_{V_2} – интенсивность рассеяния, имеющего угловую зависимость и появляющегося в результате наличия участков с колебаниями показателя преломления определенной величины. Так как у ПММА $H_V \ll V_V$, то пренебрегая вторым членом в фигурных скобках выражения (6), получим

$$\tau = \pi \sum_{j=1}^2 \int V_{V_j} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \quad (8)$$

Согласно работе [7],

$$V_{V_1}(\theta) = V_{V_1}(90^\circ) \quad (9)$$

$$V_{V_2}(\theta) = \frac{4 \langle \eta^2 \rangle \pi^3}{\epsilon^2 \lambda^4} \int_0^\infty \frac{\sin(lsr)}{lrs} r^2 \gamma(r) dr, \quad (10)$$

где ϵ – средняя диэлектрическая проницаемость твердого тела, $\langle \eta^2 \rangle$ – среднеквадратичное отклонение диэлектрической проницаемости, λ – длина волны света в твердом теле,

$$l = 2\pi/\lambda, \quad s = 2 \sin(\theta/2), \quad \gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle}{\eta^2} \quad (11)$$

Здесь $\gamma(r)$ – корреляционная функция, η_i и η_j – отклонение от средней диэлектрической проницаемости в точках i и j , расстояние между которыми r определяется неравенством

$$0 < \gamma(r) < 1 \quad (12)$$

Если приближенно представить

$$\gamma(r) = \exp(-r/a), \quad (13)$$

то выражение (10) запишется как

$$V_{V_2} = \frac{8\pi^3 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4 (1 + l^2 s^2 r^2)^2} \quad (14)$$

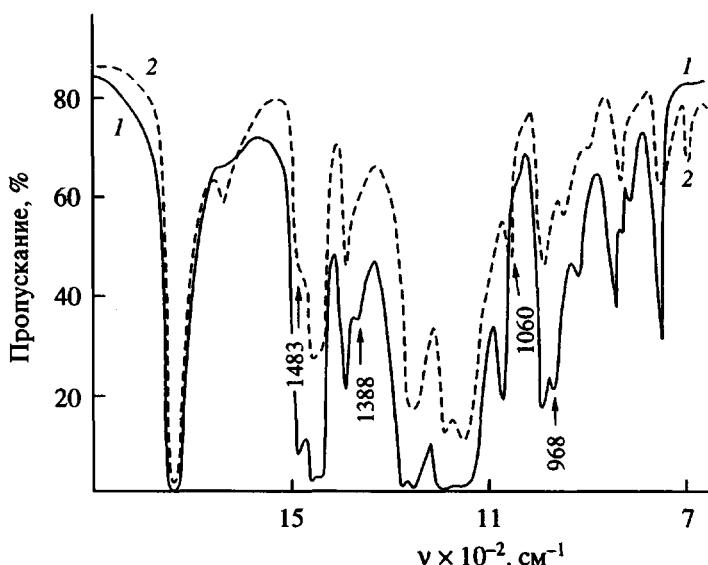


Рис. 2. ИК-спектр пропускания ПММА. 1 – анионная полимеризация, 2 – радикальная.

(a – характеристическая длина корреляции). Подставляя выражения (9) и (14) в формулу (8), получим

$$\tau_1 = 8/3\pi V_{V_1}(90^\circ) \quad (15)$$

$$\tau_2 = \quad (j = 1 \text{ или } 2).$$

$$= \frac{32\pi^4 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4} \left\{ \frac{(b+2)^2}{b^2(b+1)} - \frac{2(b+2)}{b^3} \ln(b+1) \right\} \quad (16)$$

$$\tau = \tau_1 + \tau_2, \quad (17)$$

где

$$b = 4l^2 a^2 \quad (18)$$

Таблица 1. Степень синдиотактичности ПММА

Условия синтеза	A	Содержание синдиотактических последовательностей, %
Анионная полимеризация	40	12
	46	19
Радикальная полимеризация	68	45
	75	52
	90	63

Потери на рассеяние и мутность (коэффициент экстинкции) связаны между собой соотношением

$$\alpha_s_j (\text{дБ/км}) = 4.342 \times 10^5 \tau_j (\text{см}^{-1}) \quad (19)$$

В качестве эталона при измерениях абсолютной интенсивности светорассеяния использовали интенсивность светорассеяния бензола. Для чистых жидкостей справедливо соотношение

$$V_V = \frac{2-\rho}{1+\rho} R_{90}, \quad (20)$$

где ρ – коэффициент деполяризации. Согласно работе [1], в настоящей статье принимали $R_{90} = 8.51 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, а $\rho = 0.439$ при длине 633 нм. При этом V_V бензола составляет $9.23 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных исследований удалось синтезировать образцы ПММА с различной степенью микротактичности. На рис. 2 представлены ИК-спектры изо- и синдиотактического ПММА. Согласно работе [5], в ИК-спектре синдиотактического ПММА наблюдаются полосы поглощения при 1483 и 1060 см^{-1} , обусловленные соответ-

ственными деформационными колебаниями групп CH_2 и скелетными колебаниями связи C-C. Для изотактического ПММА характерно появление в ИК-спектре деформационных колебаний групп CH_3 при 968 см^{-1} и деформационных колебаний групп CH_2 при 1388 см^{-1} .

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по изменению конфигурационного состава ПММА в зависимости от условий синтеза. Как видно, конфигурационный состав действительно изменяется в широких пределах. Наилучшей оптической прозрачностью обладал ПММА, полученный радикальной полимеризацией в масле при 120°C . В этом образце содержится $\sim 15\%$ изотактических и 60% синдиотактических последовательностей. Такое соотношение последовательностей, по-видимому, приводит к наибольшей аморфизации и гомогенности структуры ПММА. Наоборот, изотактический ПММА, полученный анионной полимеризацией, имел высокую степень кристалличности и, как следствие, значительную гетерогенность структуры по сравнению с образцами, синтезированными радикальной полимеризацией. Кристаллические области вызывают рассеяние света и ухудшение светопропускания ПММА.

Изучение светорассеяния в твердом ПММА показало, что наряду с изотропным рассеянием по углам (рэлеевское рассеяние), наблюдается рассеяние, имеющее угловую зависимость. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности рассеяния V_V от угла рассеяния θ для образцов ПММА, полученных радикальной полимеризацией при 70 и 120°C . Видно, что в обоих случаях интенсивность светорассеяния сильно зависит от угла θ .

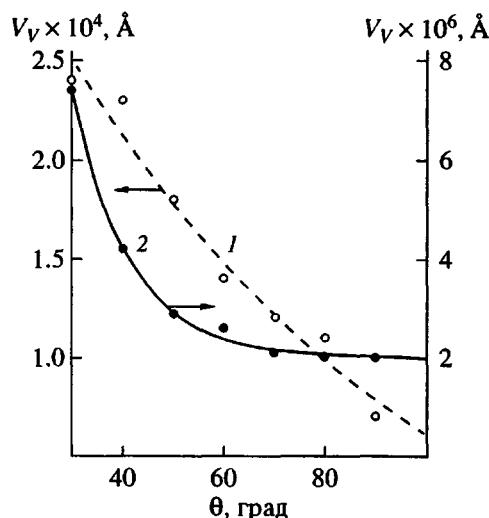


Рис. 3. Зависимость интенсивности V_V -рассеяния от угла рассеяния для образцов ПММА, полученных радикальной полимеризацией при температуре синтеза 70 (1) и 120°C (2).

Из формулы (14) следует, что $(V_{V_2})^{-1/2}$ прямо пропорционально величине s^2 . Поэтому, постепенно меняя величину V_{V_1} методом наименьших квадратов, можно определить его значение, при котором зависимость $(V_{V_2})^{-1/2}$ от s^2 наиболее близка к линейной (рис. 4). Экстраполируя прямые на рис. 4 до пересечения с осью ординат, мы определяем значения длины корреляции a , исходя из соотношения

$$a = \frac{\lambda}{2\pi} (C/B)^{1/2}, \quad (21)$$

где C – наклон полученной прямой, B – отрезок, отсекаемый от оси ординат. В табл. 2 приведены значения α_{s_1} , α_{s_2} , α_s и рассчитанные согласно выражению (14) значения $\langle \eta^2 \rangle$. Из табл. 2 видно, что

Таблица 2. Свойства ПММА, полученного радикальной полимеризацией при температуре синтеза 70 и 120°C

Образец, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{s_1}, \text{дБ/км}$	$\alpha_{s_2}, \text{дБ/км}$	$\alpha_s, \text{дБ/км}$	$a, \text{нм}$	$\langle \eta^2 \rangle \times 10^8$
1	120	10	15	25	30	2.58
2	70	90	895	985	40	68.85

Примечание. α_{s_1} и α_{s_2} – светопотери, обусловленные рэлеевским рассеянием и рассеянием на флуктуациях плотности соответственно; полные светопотери за счет рассеяния $\alpha_s = \alpha_{s_1} + \alpha_{s_2}$. Значения рассчитывали по формуле (19) с учетом выражений (3)–(18).

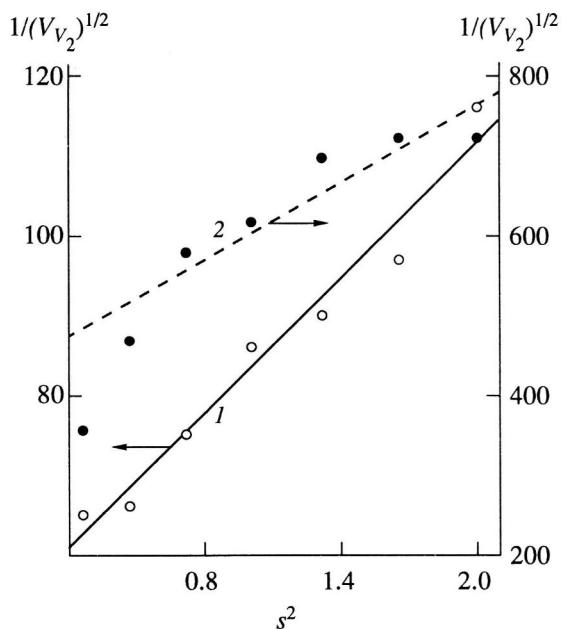


Рис. 4. Связь величины V_{V_2} с параметром s^2 для образцов ПММА, полученных радикальной полимеризацией при температуре синтеза 70 (1) и 120°C (2).

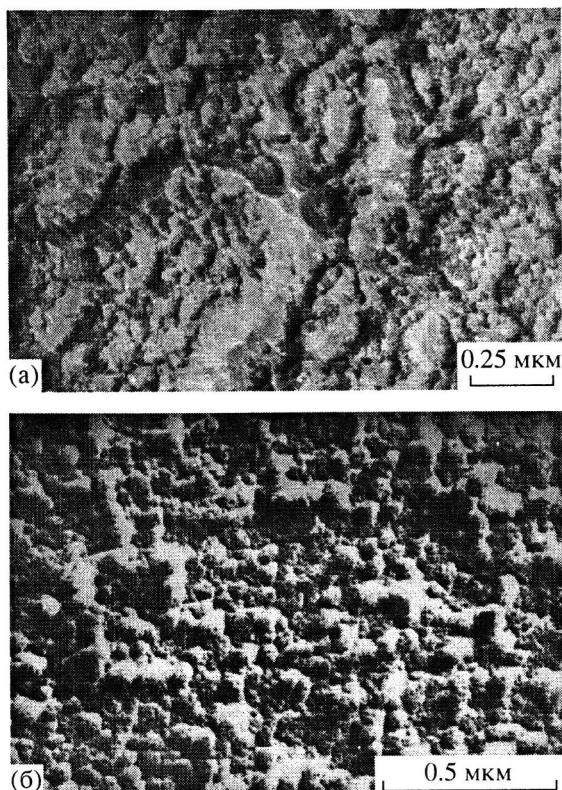


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки ПММА, полученного методом радикальной полимеризации при температуре синтеза 70 (а) и 120°C (б).

уменьшение температуры полимеризации приводит к резкому увеличению как рэлеевского рассеяния, так и рассеяния с угловой зависимостью. При этом возрастает длина корреляции a и величина флюктуаций диэлектрической проницаемости $\langle \eta^2 \rangle$. В то же время ММ и ММР для ПММА при изменении температуры синтеза практически не изменились.

Аналогичная картина наблюдалась при изучении методом электронной микроскопии образцов ПММА, полученных радикальной полимеризацией. Увеличение температуры радикальной полимеризации от 70 до 120°C вызывало уменьшение средних размеров областей гетерогенности материала от 40 до 30 нм (рис. 5).

Полученные данные позволяют считать, что в ПММА присутствуют области размером несколько десятков нанометров, коэффициент преломления которых отличается от его среднего значения. Этим областям, по-видимому, соответствуют участки с флюктуациями плотности полимера. В свою очередь наличие областей с флюктуациями коэффициента преломления и является причиной дополнительного светорассеяния.

Последующая термообработка образцов 1 и 2 (табл. 2) при 130°C в течение 5 ч приводила к дальнейшему уменьшению размеров участков в ПММА с колебаниями коэффициента преломления, уменьшению величины этих колебаний и понижению светорассеяния. Вероятно, аналогичные эффекты наблюдаются и при переработке полученных радикальной полимеризацией полимерных заготовок в ПОВ. При этом экструзия полимера, предполагающая полное его плавление, приводит к полной реструктуризации и сглаживанию приведенных выше различий между образцами 1 и 2 (табл. 2). Так, полные светопотери в ПОВ, сформованных из образцов 1 и 2, составляли одинаковую величину – 250 дБ/км. Изменение параметров формования ПОВ (температуры и скорости экструзии), как и изменение условий синтеза ПММА (типа и температуры синтеза), может вызывать существенную трансформацию рассеивающих областей и величины светорассеяния ПОВ. Однако полученные первые результаты о влиянии условий формования ПОВ на его прозрачность требуют дальнейших детальных исследований с целью изготовления световодов с высоким светопропусканием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohtsuka Y., Koike Y., Awagji H., Tanio N.* // Kobunshi Ronbunshu. 1985. V. 42. № 4. P. 265.
2. *Левин В.М., Чеголя А.С.* Полимеры и оптические волокна на их основе. Калинин: ВНИИСВ, 1988.
3. *Зубков А.И., Иванова А.Б., Смирнов С.А.* // Хим. волокна. 1990. № 5. С. 3.
4. *Снайдер А., Лав Дж.* Теория оптических волновод. М.: Радио и связь, 1987.
5. *Nagai H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 10. P. 1967.
6. *Koike Y., Tanio N., Ohtsuka Y.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1367.
7. *Debye P., Anderson H.R., Brumberger H.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 4. P. 679.

**Effect of the Configurational Composition and Structure
of a Polymer on the Transparency of the Polymeric Optical Fiber**

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

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

** Engineering Center of Polymeric Optical Fibers,
Moskovskoe shosse, Tver, 170032 Russia

Abstract—The effect of the structure of PMMA synthesized under various conditions on the transparency of a polymeric optical fiber with the PMMA core was studied by light scattering, electron microscopy, and IR spectroscopy. The PMMA samples obtained by radical polymerization at 120°C provided the maximum transparency of the fiber. The temperature of radical polymerization determines the presence of regions with the refractive index fluctuations (density fluctuations) leading to additional light scattering in the optical fiber. The regime of high-temperature annealing of the sample and the conditions of polymer extrusion also significantly affect the transparency of optical fibers.