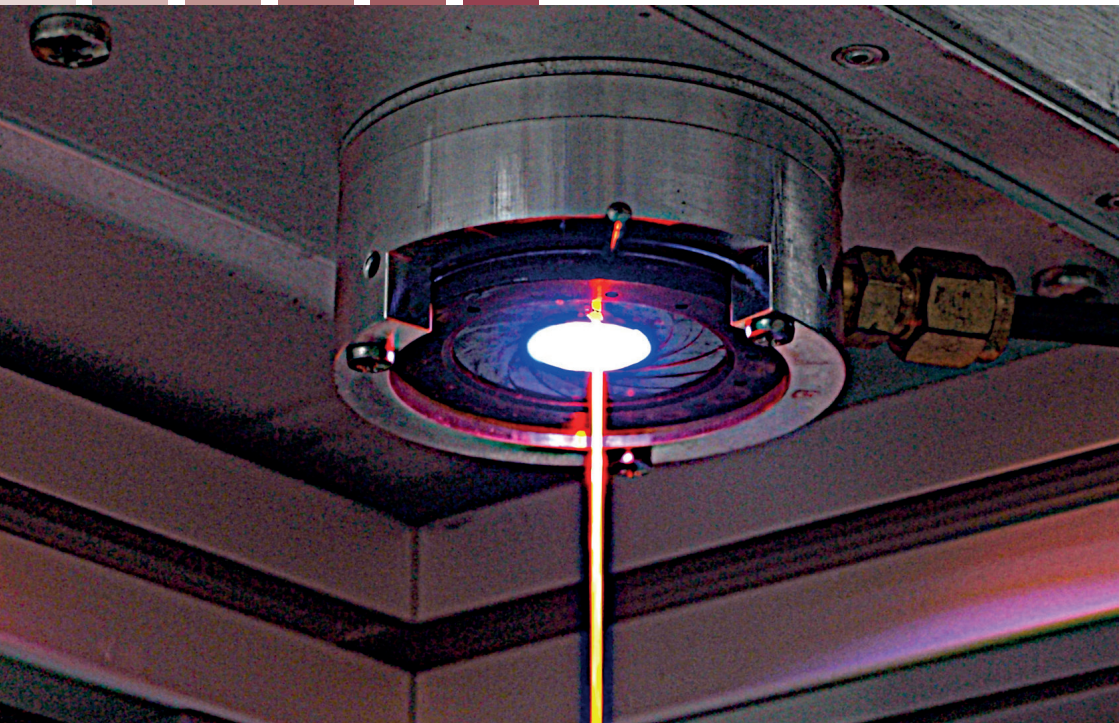
Halogenfreie optische Polymerfasern auf der Basis von Copolymeren

Daniel Zaremba
Robert Evert



Halogenfreie optische Polymerfasern auf der Basis von Copolymeren

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

von Daniel Zaremba
aus Goslar

und Robert Evert
aus Charkow

Eingereicht am:	02. Juli 2018
Mündliche Prüfung am:	06. September 2018
1. Referent:	Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
2. Referent:	Prof. Dr. Achim Enders
Druckjahr:	2018

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

Berichte aus der Materialwissenschaft

Daniel Zaremba,
Robert Evert

Halogenfreie optische Polymerfasern auf der Basis von Copolymeren

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6393-6
ISSN 1618-5722

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

„Art is skill as the result of knowledge and practice“

F. N. Cogswell

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist als Gemeinschaftsarbeit in unserer Zeit am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig von Oktober 2013 bis September 2018 entstanden. Im Absolventenvortrag begann unsere Rede mit dem Folgenden:

> *„Themenkomplexe bearbeiten, die über das Bekannte hinausgehen, Fragen stellen und versuchen zu beantworten, sich in die Details zu vertiefen und aus der Summe der Einzelteile neue Erkenntnisse zu gewinnen, dies ist für viele von uns Treiber und Motivation, sich mit Wissenschaft zu beschäftigen. Dabei an seine Grenzen zu stoßen ist ein Prozess, Scheitern die Konsequenz. Sich dennoch nicht aufhalten zu lassen, begründet unseren Fortschritt und lässt Sie diese Arbeit in der Hand halten – dies ist mehr als das Ende des Promotionsstudiums!“*

Dies trifft natürlich für uns zu, doch die Freiheit der Forschung nachzugehen wäre ohne die Hilfe, das Mitwirken und den guten Willen einer großen Vielzahl von Personen nicht möglich. Dazu gehört die Institutsleitung, unsere Arbeitsgruppenleiter, Kollegen, studentische Hilfskräfte, Abschlussarbeiter, Mitarbeiter der Universität, die große nationale und internationale wissenschaftliche Gemeinschaft sowie unsere Familien- und Freundeskreise. Unser Dank gilt daher allen, die zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben. Eure Unterstützung, eure Geduld und euer Verständnis (auch für die zahlreichen Wochenendsessions), aber auch eure motivierenden Worte, Ratschläge und Hilfestellungen bei fachlichen oder allgemeinen Fragen sind ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

Wir danken euch!

Daniel und Robert
Braunschweig, 2018

Publikationsverzeichnis

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig vertreten durch den Mentor der Arbeit in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

R. Evert, D. Zaremba, F. Jakobs, R. Caspary, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: Application of thermography for thermoplastic waveguide fabrication. Polymer International **2018**, *20*, 013002. (10.1002/pi.5603)

D. Zaremba, H. Menzel, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: Styrene based copolymers for consistent reactivity ratio evaluation. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *209C*, 227 - 232. (10.1016/j.matchemphys.2018.01.077)

D. Zaremba, R. Evert, J. Kielhorn, F. Jakobs, R. Caspary, W. Kowalsky W, H.-H. Johannes: Molecular weight variations in perylene-doped *poly(*methyl methacrylate) for luminescent solar concentrators. Polymer International **2018**, *16*, 21773. (10.1002/pi.5601)

I. Parola, D. Zaremba, R. Evert, J. Kielhorn, F. Jakobs, M. A. Illarramendi, J. Zubia, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: High performance fluorescent fiber solar concentrators employing double-doped polymer optical fibers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *178*, 20 - 28. (10.1016/j.solmat.2018.01.013)

D. Zaremba, R. Evert: *Materials, chemical properties and analysis,* Polymer Optical Fibres, Woodhead Publishing, **2017**, pp. 153 - 186. (10.1016/B978-0-08-100039-7.00005-1)

D. Zaremba, R. Evert, L. Neumann, R. Caspary, W. Kowalsky, H. Menzel, H.-H. Johannes: Methacrylate-Based Copolymers for Polymer Optical Fibers. *Polymers* **2017**, *9*, 34. (10.3390/polym9020034)

Buchbeiträge:

D. Zaremba, R. Evert: *Materials, Chemical Properties and Analysis* in Polymer optical fibres: Fibre types, materials, fabrication, characterisation and applications, Ed.: M. Beckers, T. Gries, C.-A. Bunge, Woodhead Publishing, **2016**.

Tagungsbeiträge:

L. Neumann, F. Jakobs, S. Spelthann, D. Zaremba, S. Radunz, U. Resch-Genger, R. Evert, J. Kielhorn, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Integration of β-NaYF4 Upconversion Nanoparticles into Polymers for Polymer Optical Fiber Applications*, The Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications international conference, PCNSPA 2018, Saint Pertersburg (Russia), JUN. 4 - 8, **2018**, Poster.

D. Zaremba, S. Schwenke, J. Kielhorn, K. Harms, H.-H. Johannes: *Advanced Photonics - Material Research and Technical Developments*, JCF Tagung 2017, Braunschweig (Germany), MAI. 9, **2017**, Poster.

I. Parola, D. Zaremba, R. Evert, M. A. Illarramendi, J. Zubia, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Double-Doped Polymer Optical Fibers for Fluorescent Fiber Applications*, The Fiber Society 2017 Spring Conference, Aachen (Germany), MAI. 17 - 19, **2017**, Poster.

R. Evert, D. Zaremba, F. Jakobs, R. Caspary, W. Kowalsky and H.-H. Johannes: *Application of Thermography for Process Control in the Thermal Drawing of Polymer Optical Fibers,* 26th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2017), Aveiro (Portugal), SEP. 13 - 15, **2017**, Poster.

J. Kielhorn, D. Zaremba, I. Parola, W. Kowalsky and H.-H. Johannes: *Syntheses of New Polymerizable Organic Dyes for Fibre-Laser Applications,* 26th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2017), Aveiro (Portugal), SEP. 13 - 15, **2017**, Poster.

F. Jakobs, R. Evert, D. Zaremba, J. Kielhorn, H.-H. Johannes and W. Kowalsky: *Setup for the Investigation of the Influence of a Controlled Cool Down Process on the Mechanical Properties of Thermal Drawn Polymer Optical Fibers,* 26th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2017), Aveiro (Portugal), SEP. 13 - 15, **2017**, Poster.

R. Evert, D. Zaremba, H.-H. Johannes: *Application of Thermography for Process Control in the Production of Polymer Optical Fibers*, The Fiber Society 2017 Spring Conference, Aachen (Germany), MAI. 17 - 19, **2017**, Vortrag.

B. García-Ramiro, J. Arrue, M. A. Illarramendi, F. Jimenez, J. Zubia, R. Evert, and D. Zaremba: *Numerical Simulation of Optical Amplifiers based on Eu-doped Polymer Optical Fibers*, 7th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD'2017), Copenhagen (Denmark), JUL. 24 - 28, **2017**, Vortrag.

I. Parola, D. Zaremba, R. Evert, J. Kielhorn, M. A. Illarramendi, J. Zubia, W. Kowalsky and H.-H. Johannes: *Double-Doped Polymer Optical Fibers for High Performance Fluorescent Fiber Applications,* 26th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2017), Aveiro (Portugal), SEP. 13 - 15, **2017**, Vortrag.

D. Zaremba, J. Kielhorn, R. Evert, Florian Jakobs, I. Parola, R. Caspary, W. Kowalsky and H.-H. Johannes: *Materials for Fluorescent Fibers – Molecular Weight Inconsistence in Perylene/Lumogen doped PMMA,* 26th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2017), Aveiro (Portugal), SEP. 13 - 15, **2017**, Vortrag.

D. Zaremba, R. Evert, L. Neumann, S. Schütz, W. Kowalsky, R. Caspary, H.-H. Johannes: *Copolymer Optical Fibers Fabrication*, JCF Tagung 2016, Braunschweig (Deutschland), APR. 7, **2016**, Poster.

D. Zaremba, O. Laudi, R. Evert, W. Kowalsky, R. Caspary, H.-H. Johannes: *Statistical approach to copolymerization parameter forecast using PM7 calculations*, 25th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2016), Birmingham (United Kingdom), SEP. 13 - 15, **2016,** Poster.

D. Zaremba, T. Schwenke, J. Ewers, J. Osiak, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Material Research for Advanced Photonics*, JCF Tagung 2015, Braunschweig (Germany), APR. 16, **2015**, Poster.

D. Zaremba, H.-H. Johannes: *Copolymers for optical applications – Refractive index tuning with gradual movement in a series of methacrylates*, 15th European Polymer Federation Congress 2015 (EPF 2015), Dresden (Germany), JUN. 21 - 26, **2015**, Poster.

D. Zaremba, R. Evert, A. Cichosch, R. Caspary, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Copolymers for high temperature resistant POFs*, 15th European Polymer Federation Congress 2015 (EPF 2015), Dresden (Germany), JUN. 21 - 26, **2015**, Poster.

D. Zaremba, R. Evert, L. Neumann, M. Steinhoff, W. Kowalsky, R. Caspary, H.-H. Johannes: *Copolymer Optical Fibers and related Applications*, 24th International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2015), Nuremberg (Germany), SEP. 22 - 24, **2015**, Poster.

D. Zaremba, R. Evert, S. Möhl, A. Cichosch, R. Caspary, H.-H. Johannes: *Copolymers as Starting Materials for High Temperature POFs*, OFC 2014, San Francisco, Californien (USA), MÄR. 9 - 13, **2014** Vortrag.

D. Zaremba, R. Evert, S. Möhl, A. Cichosch, R. Caspary, H.-H. Johannes: *Copolymer Development for High Temperature POFs*, JCF Tagung 2014, Braunschweig (Germany), APR. 15, **2014**, Vortrag.

D. Zaremba, R. Evert, A. Cichosch, R. Caspary, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Novel Concepts for Copolymer Based High Temperature POFs*, 23rd International Conference on Plastic Optical Fibers (POF2014), Yokohama (Japan), OCT. 08 - 10, **2014**, Vortrag.

R. Evert, D. Zaremba, H.-H.-Johannes, R. Caspary, W. Kowalsky: *Entwicklung von Kern/Mantelstrukturen in Polymerfasern und Anwendungen in der Sensorik*, Zweites Deutsches POF Symposium 2014, Braunschweig (Germany), NOV. 17 - 18, **2014**, Vortrag.

R. Caspary, D. Zaremba, R. Evert, S. Schütz, S. Möhl, A. Cichosch, H.-H. Johannes, W. Kowalsky: *Single-Mode Polymer Optical Fibers*, 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2014), Graz (Österreich), JUL. 6 - 10, **2014**, Vortrag.

Studentische Arbeiten:

Malte Steinhoff, Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von mehrmodigen Fasern, Bachelorarbeit, 2014.

Falk Dickmann und Justyna Rodziewicz, Messung der Krafteinwirkung bei der Herstellung optischer Polymerfasern, Projektarbeit, 2016.

Hongbo Wu, Setup for refractive index characterisation of polymer bulk samples, Masterarbeit, 2017.

Nils Schröder, Mechanische Charakterisierung von Polymerfasern nach VDI/VDE 5570, Bachelorarbeit, 2017.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung ..... **III**

Publikationsverzeichnis ..... **IV**

Inhaltsverzeichnis ..... **IX**

Größen und Abkürzungsverzeichnis ..... **XII**

1. Kurzfassung und Abstract **1**
1.1 Kurzfassung 1
1.2 Abstract 2

2. Einführung und Grundlagen **3**
2.1 Einleitung 3
2.2 Grundlagen POF 6
2.3 Optische Fasern für Mobilitätsanwendungen 8
2.4 Zielstellung und technische Vorgehensweise 10
Teil A: Materialien – Daniel Zaremba/Kapitel 3 und 4 11
Teil B: Faserherstellung – Robert Evert/Kapitel 5 und 6 12

3. Materialien und Synthese **13**
3.1 Einleitung 13
3.2 Grundlagen 13
3.2.1 Polymere allgemein 14
3.2.2 Theoriebildung radikalische Polymerisation 16
3.2.3 Molekulargewichtsverteilung und Polymerisationsgrad 20
3.2.4 Theoriebildung Copolymere 21
3.2.5 Polymere für POFs 30
3.3 Experimentelle und analytische Methoden 34
3.3.1 Synthesetechniken 34
3.3.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR) 35
3.3.3 Gelpermeationschromatographie (GPC) 36
3.3.4 Thermoanalyse 36
3.3.5 Brechungsindexbestimmung 37
3.3.6 Kontaktwinkelmessungen 38
3.3.7 Beschleunigte Alterung 38
3.4 Materialauswahl 38

3.5 Copolymerisationen ... 42
3.5.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter ... 43
3.5.2 Berechnung der Q,e-Werte ... 48
3.5.3 Konsistente Auswertung und Vorhersage der r-Parameter ... 49
3.5.4 Trends der Glasübergangstemperatur ... 54
3.5.5 Schlussfolgerungen ... 56
3.6 Basischarakterisierung Kern/Mantelmaterial ... 58
3.6.1 Belastbarkeit der Copolymerisationsparameter ... 58
3.6.2 Thermoanalyse ... 60
3.6.3 Brechungsindex ... 69
3.6.4 Oberflächenenergie und Benetzung ... 71
3.7 Thermische Alterung ... 74
3.7.1 Auswertung Gravimetrie ... 74
3.7.2 Einfluss und Auswertung Molekulargewicht ... 78
3.8 Ergebnisse und Zusammenfassung ... 82

4. Vorformherstellung ... 85
4.1 Einleitung ... 85
4.2 Experimentelle Methoden ... 87
4.2.1 Kern ... 87
4.2.2 Mantel ... 89
4.3 Kernvorformen ... 91
4.3.1 Homogenitätstest ... 91
4.3.2 Anpassung der Kettenlänge ... 94
4.3.3 Signifikanz der Glasübergangstemperaturerhöhung ... 99
4.4 Kern/Mantel-Integration ... 100
4.4.1 Kern/Mantel-Struktur durch Vorpolymerisation ... 100
4.4.2 Kern/Mantel-Struktur durch Dünnschichtbeschichtung ... 103
4.4.3 Kern/Mantel-Struktur durch Tauchbeschichtung ... 105
4.4.4 Fazit Kern/Mantel-Vorform ... 108
4.5 Ergebnisse und Zusammenfassung ... 108

5. Faserziehturm und Prozess ... 111
5.1 Einleitung ... 111
5.2 Aufbau Polymerfaserziehturm ... 115
5.3 Prozessdurchführung ... 127
5.3.1 Heizen der Vorform ... 128
5.3.2 Faserziehen ... 130
5.3.3 Prozessverhalten ... 139

5.3.4 Beschichten ... 143
5.4 Ergebnisse Faserziehprozess ... 144
5.4.1 Übersicht gezogene Fasern ... 144
5.4.2 Detailauswertung der Faserziehprozesse ... 149
5.4.3 Beschichtung ... 152
5.5 Zusammenfassung ... 154

6. Fasercharakterisierung ... 157
6.1 Einleitung ... 157
6.2 Grundlagen ... 157
6.2.1 Lichtmikroskopie ... 158
6.2.2 Dämpfung ... 160
6.2.3 Biegeradien und Biegeverluste ... 165
6.2.4 Fernfeld und Numerische Apertur ... 165
6.2.5 Zugfestigkeit ... 169
6.2.6 Verbrennungsversuche ... 171
6.2.7 Datenübertragung ... 172
6.3 Ergebnisse ... 174
6.3.1 Lichtmikroskopie ... 174
6.3.2 Dämpfung ... 179
6.3.3 Biegeradien ... 183
6.3.4 Fernfeld und Numerische Apertur ... 184
6.3.5 Zugfestigkeit ... 188
6.3.6 Verbrennungsversuche ... 190
6.3.7 Datenübertragung ... 193
6.4 Zusammenfassung ... 194

7. Zusammenfassung und Ausblick ... 199

Literaturverzeichnis ... 203

Verwendete Normen ... 213

Abbildungsverzeichnis ... 213

Tabellenverzeichnis ... 222

Schemataverzeichnis ... 223

Appendix ... 224