

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232799**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422138**

(22) Data zgłoszenia: **06.07.2017**

(51) Int.Cl.

G02B 6/00 (2006.01)

C03C 13/04 (2006.01)

F21V 8/00 (2006.01)

A61B 18/22 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania światłowodowego dyfuzora i dyfuzor

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.01.2019 BUP 02/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2019 WUP 07/19

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
UNIwersytet MEDYCZNY IM. PIASTÓW
ŚLĄSKICH WE WROCŁAWIU, Wrocław, PL
BALTON SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARTA KOPACZYŃSKA, Wrocław, PL
AGNIESZKA ULATOWSKA-JARŻA,
Wrocław, PL
IGOR BUZALEWICZ, Wrocław, PL
HALINA PODBIELSKA, Wrocław, PL
MAGDALENA WAWRZYŃSKA, Wrocław, PL
DARIUSZ BIAŁY, Wrocław, PL
JACEK ARKOWSKI, Wrocław, PL
EMIL PŁOWIECKI, Warszawa, PL
ŁUKASZ WASYLUK, Michałów-Reginów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Dorota Orlińska

PL 232799 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania światłowodowego dyfuzora oraz dyfuzor światłowodowy zawarty w wewnątrznaczyniowym systemie do fotodynamicznej terapii laserowej naczyń krwionośnych.

Choroby sercowo-naczyniowe stanowią obecnie główną przyczynę zachorowania i zgonów w państwach rozwiniętych. Miażdżyca tętnic wieńcowych oraz jej groźne dla życia powikłania zakrzepowo-zatorowe to ostre zespoły wieńcowe (OZW) wynikające z pęknięcia blaszek miażdżycowych niestabilnych. W praktyce klinicznej istnieje ciągle nierozwiązany problem postępowania z blaszkami miażdżycowymi niestabilnymi, których pęknięcie prowadzi do nagłego zamknięcia światła naczynia i wystąpienia OZW. Zastosowanie miejscowej terapii fotodynamicznej w celu stabilizacji blaszki miażdżycowej poprzez ablację aktywowanych makrofagów zostało zaproponowane jako potencjalna możliwość prewencyjnego leczenia powikłań miażdżycy.

Dyfuzory światłowodowe to urządzenia medyczne oparte na technologii naświetlania tkanek światłem laserowym. Zabiegi tego typu są stosowane przykładowo w celu zintensyfikowania namnażania komórek, niszczenia komórek np. nowotworowych, w określonych obszarach, a także np. w technikach ablacji.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki US6398778B1 znany jest dyfuzor światłowodowy, który zawiera rdzeń z końcówką pokrytą powłoką wytworzoną metodą tworzenia siatki Bragga (j. ang. Fiber Bragg Grating). Dyfuzor jest przeznaczony do leczenia nowotworów.

Z opisu patentowego PL165353B1 znany jest sposób wytwarzania światłowodowego dyfuzora, na bazie światłowodu, z którego, na jego jednym końcu usuwa się okładzinę i osłonę i po uzyskaniu czystej i gładkiej powierzchni na tej odsłoniętej końcówce mocuje się, w sposób bezkontaktowy, przezroczystą tuleję osłonową, która jest dłuższa niż odsłonięta część światłowodu. Na odsłoniętą końcówkę światłowodu można także nakładać cienką warstwę medium rozpraszającego, które korzystnie zawiera materiał klejący oraz sproszkowany materiał rozpraszający taki, jak tlenek aluminium, pył diamentowy lub pył tlenku cyrkonu. W takim rozwiązaniu mamy do czynienia ze stratami energii promieniowania rozchodzącego się w rdzeniu światłowodu, gdyż część promieniowania rozchodzi się również w kierunku prostopadłym do osi optycznej i będzie stopniowo zanikać. Oznacza to, że niemożliwym jest uzyskanie równomiernego rozkładu energii promieniowania w kierunku prostopadłym względem osi włókna na całym odcinku rdzenia pokrytego materiałem rozpraszającym.

Z opisu patentowego PL197108 znany jest dyfuzor światłowodowy, który w miejsce usuniętej powłoki polimerowej ma naniesione transparentne pokrycie o bliżej nieokreślonym składzie.

Z opisu polskiego zgłoszenia P.347648 znany jest aplikator do naświetleń, który zawiera światłowód z odplaszczoną końcówką rdzenia, którą pokrywa się naprzemiennie warstwami pokrycia zol-żelowego kwaśnego i zasadowego, przy czym nie ujawniono w żaden sposób rodzaju, składu, czy sposobów wytwarzania stosowanych powłok zol-żelowych.

W powyższych publikacjach przedstawiono kilka różnorodnych metod uzyskiwania dyfuzorów i do stosowywania ich właściwości do zamierzonych zastosowań. Rozwój omawianej dziedziny jest wielokierunkowy i nadal istnieje potrzeba opracowania metod wytwarzania dyfuzorów o odpowiedniej charakterystyce uzyskiwanej wiązki światła laserowego, które jest dedykowane do poszczególnych zastosowań.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dyfuzora, zawierającego światłowód w postaci rdzenia w płaszczu osłonowym, obejmujący usuwanie płaszczu w części dystalnej światłowodu, charakteryzujący się tym, że na dystalną, odsłoniętą, pozbawioną płaszczu osłonowego, część rdzenia o długości od 1 do 3 cm nanosi się techniką zol-żel powłokę zawierającą co najmniej jedną warstwę koloidu na bazie kompozycji tetraetyloksysilanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ jako prekursora, zawierającej jako rozpuszczalnik wodę i alkohol etylowy, przy czym stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego w kompozycji koloidu wynosi od 15 do 30, a ponadto na dystalnym końcu rdzenia, od strony czołowej rdzenia światłowodu, osadza się, bezpośrednio na rdzeniu, element blokujący przepływ światła, co najmniej częściowo nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się w kierunku równoległym do osi rdzenia światłowodu, przy czym etap ten prowadzi się przed lub po nanoszeniu powłoki techniką zol-żel.

Korzystnie, nanosi się od 3 do 10 kolejnych warstw koloidu na bazie tetraetyloksysilanu, korzystnie od 5 do 8 warstw.

Korzystnie, stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego wynosi 20.

Korzystnie, każdą naniesioną warstwę koloidu pozostawia się do odparowania rozpuszczalnika.

Korzystnie, rdzeń światłowodowy ma średnicę od 300 do 600 μm .

Korzystnie, osadza się element blokujący przepływ światła w postaci litej przesłony lub powłoki odbijającej światło, korzystnie powłoki lustrzanej.

Przedmiotem wynalazku jest także dyfuzor zawierający światłowód w postaci rdzenia w płaszczu osłonowym, pozbawiony płaszcz w części dystalnej światłowodu, cechujący się tym, że na dystalnej, odsłoniętej części rdzenia zawiera powłokę żelę na bazie kompozycji koloidowej tetraetyloksysilanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ jako prekursora i alkoholu etylowego jako rozpuszczalnika, przy czym stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego w kompozycji koloidu wynosi od 15 do 30, a na dystalnym końcu rdzenia światłowodu, osadzony jest na nim bezpośrednio, od strony czołowej, element osłonowy, co najmniej częściowo nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się w kierunku równoległym do rdzenia światłowodu.

Dyfuzor według wynalazku pokazano w przykładzie wykonania na fig. 1 przedstawiającej przekrój poprzeczny dyfuzora w jego części dystalnej w pierwszym przykładzie wykonania z litym elementem blokującym przepływ światła, a na fig. 2 w drugim przykładzie wykonania z elementem blokującym przepływ światła w postaci kryjącej warstwy cynku oraz pokrywającą część dystalną dyfuzora powłoką koloidu.

Dyfuzor światłowodowy według wynalazku zawiera światłowód w postaci rdzenia kwarcowego **1** o kształcie wzdłużnego włókna, pokrytego płaszczem **2**, który w części dystalnej jest usunięty z rdzenia **1** i zastąpiony na odcinku **L** powłoką żelową **3** powstałą z kompozycji koloidu zawierającej tetraetyloksysilan jako prekursor polimeru i wodę oraz alkohol etylowy jako rozpuszczalniki. Od czoła rdzenia światłowodu, na jego dystalnej końcówce znajduje się element **4** blokujący przepływ światła, przy czym element ten może zachodzić na boczne krawędzie rdzenia **1** lub być umieszczony tylko na czołowej ścianie rdzenia. W innym wykonaniu, element **4** znajduje się od strony czołowej rdzenia **1** i cała część dystalna dyfuzora, pozbawiona płaszcz jest pokryta powłoką żelową **3** powstałą z kompozycji koloidu zawierającej tetraetyloksysilan jako prekursor polimeru i wodę oraz alkohol etylowy jako rozpuszczalniki.

Dyfuzor według wynalazku cechuje się korzystną charakterystyką rozkładu przestrzennego natężenia światła rozproszonego. Tę pożądaną charakterystykę uzyskano poprzez dobór grubości kwarcowego rdzenia światłowodu, oraz dobór zastępującej płaszcz światłowodu w jego części dystalnej, warstwy krzemionkowego materiału zol-żelowego z grupy materiału o różnych wartościach współczynnika R , a także wybór pokrycia końcówki rdzenia światłowodu. Pokrycie to stanowi element blokujący przepływ światła równoległe do osi światłowodu.

Grubość kwarcowego rdzenia światłowodu wybrano w zakresie jego średnicy wynoszącej od 200 do 1000 μm . Badania przeprowadzono na wielomodowych światłowodach firmy THORLABS TECS-CIad Multimode Optical Fiber o skokowej zmianie współczynnika załamania światła, aperturze numerycznej $\text{NA} = 0,39$, transmitujących promieniowanie świetlne w zakresie spektralnym od 300 do 1200 nm (High-OH). Analizowano światłowody o rdzeniach mających średnicę 200 μm , 300 μm , 400 μm , 800 μm i 1000 μm . Rdzenie o grubości skrajnie małej i skrajnie dużej, tj. 200 i 1000 mikrometrów nastroczały jednak trudności technologiczne. Najcieńszy rdzeń okazał się zbyt kruchy, co powodowało uszkodzenia na etapie oczyszczania rdzenia z płaszcz (osłonki zewnętrznej) oraz nanoszenia powłok zol-żel. Rdzeń tego typu może też potencjalnie ulec uszkodzeniu przy najmniejszym oporze tkanek pacjenta. Z kolei włókna światłowodów o grubości rdzenia wynoszącej 800 μm i tym bardziej 1000 μm są zbyt grube i sztywne, aby swobodnie manewrować nimi w naczyniach czy tkankach pacjenta.

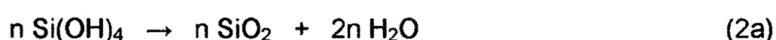
W sposobie według wynalazku, do pokrywania pozbawionego osłonki polimerowej końcowego odcinka światłowodu, stosuje się powłokę krzemionkową uzyskaną techniką zol-żel. Odpowiednie powłoki dobrano badając zależność pomiędzy stężeniem substancji TEOS zawartej w koloidzie a rozkładem przestrzennym natężenia światła promieniowania rozproszonego przez dyfuzor światłowodowy w zależności od grubości rdzenia włókna, z którego go wykonano. Powłoki krzemionkowe nanosi się na odcinek rdzenia światłowodu odsłonięty metodami znanymi i opisanymi w stanie techniki. Mogą obejmować one odcięcie końcówki światłowodu za pomocą skalpela chirurgicznego, usunięcie polimerowego płaszcz z rdzenia światłowodu na odcinku np. 2 cm za pomocą odpowiednio dobranego strippera, oczyszczenie rdzenia z resztek polimerowego płaszcz za pomocą rozpuszczalnika organicznego np. acetonu, oczyszczenie rdzenia z zabrudzeń za pomocą alkoholu etylowego, nałożenie kolejnych kilku warstw koloidu w odpowiednich odstępach czasowych oraz suszenie.

W sposobie według wynalazku na etapie nanoszenia powłok na odsłonięty rdzeń światłowodu stosuje się koloidy krzemionkowe, które są znanym, względnie tanim w pozyskaniu, materiałem, dodatkowo wykazującym biotolerancję i trwałość chemiczną, co w połączeniu z porowatością powierzchni znalazło szerokie zastosowanie w implantologii. Zastosowany w opisywanym procesie prekursor TEOS – tetraetyloksysilan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – jest bardzo popularnym prekursorem używanym do produkcji

materiałów zol-żelowych. Powłoka krzemionkowa wytworzona na bazie TEOS ma właściwości mechaniczne i optyczne pożądane w inżynierii medycznej, a ponadto jej wyprodukowanie jest stosunkowo tanie. Zauważono również, że podczas procesu hydrolizy w przeciwieństwie do innych pochodnych krzemionki, uwalniany jest alkohol etylowy, który jest relatywnie mało toksyczny dla środowiska tkankowego organizmu żywego.

Proces zol-żel to powszechnie znana metoda nanoszenia powłok poprzez przemianę naniesionego na podłoże koloidu w żel. Do samego żelowania dochodzi w wyniku odparowania rozpuszczalnika. Można kategoryzować metody zol-żelowe nie tylko ze względu na rodzaj użytej substancji pierwotnej czy użytego katalizatora (kwasowe, np. HCl, HNO₃ oraz zasadowe, np. NH₄OH, NaOH), ale też ze względu na stężenie prekursora względem rozpuszczalnika, co określa się mianem współczynnika R.

Wytworzenie materiału zol-żelowego, który w sposobie według wynalazku posłużył do wytworzenia warstw nakładanych na rdzenie światłowodów, opiera się na reakcjach: hydrolizy (1) oraz kondensacji wodnej i alkoholowej (2a i 2b). Poniżej przedstawiono schematy przemian zachodzących podczas tych reakcji:



Reakcje hydrolizy i kondensacji przebiegają jednocześnie i nie sposób ich rozdzielić. Stosunek ich zachodzenia jest zależny od szeregu czynników, takich jak np. rodzaj zastosowanego katalizatora (w tym przypadku użyto HCl), temperatury i pH roztworu oraz ilości rozpuszczalnika i wody.

Współczynnik R oznacza liczbę moli TEOS (tetraetyloksysilanu Si(OC₂H₅)₄), który jest prekursorem koloidu, a następnie żelu, do liczby moli alkoholu etylowego (C₂H₅OH), który jest rozpuszczalnikiem i określa go wzór (3)

$$R = \frac{\# \text{ moli TEOS}}{\# \text{ moli C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (3)$$

Udział prekursora w koloidzie określany mianem współczynnika R determinuje jego późniejsze właściwości fizyczne takie jak współczynnik załamania światła oraz transmitancję, przezierność optyczną materiału.

Zaletą opisanego procesu jest niska temperatura reakcji, swobodne i dokładne pokrywanie powierzchni podłoża, szczególnie o skomplikowanych kształtach. Nakładanie powłok z materiałów wyprodukowanych metodą zol-żel można prowadzić na drodze natryskiwania, wirowania, zanurzania czy odwrotnego zanurzania.

W sposobie według wynalazku przygotowano siedem rodzajów materiałów zol-żelowych o współczynniku R wynoszącym od 5 do 50, tj. dla R = 5, 10, 15, 20, 32, 40 oraz 50, które posłużyły do produkcji powłok krzemionkowych.

Materiał zol-żelowy nanoszono na odsłoniętą końcówkę rdzenia światłowodu kilkakrotnie, np. co najmniej dwukrotnie lub trzykrotnie. Korzystnie nanoszono od 3 do 10 warstw koloidu, korzystnie od 5 do 8 warstw. Pomiędzy nanoszeniem kolejnych warstw powłoki polimerowej pozostawiano je w czasie od 10 do 30 minut, aby odparował rozpuszczalnik. Korzystne jest wytworzenie powłoki o grubości od 80 do 120 μm, korzystnie wynoszącej 100 μm, przy czym grubość ta nie powinna przekraczać poprzecznych rozmiarów osadzonego na dystalnym końcu elementu blokującego przepływ światła (zaśleпки), kiedy ma on postać litej przesłony (np. zaślepionej tulejki). Na fig. 1 przedstawiającej pierwszy wariant wykonania wynalazku pokazano powłokę koloidu, której grubość (średnica w przekroju poprzecznym) jest w przybliżeniu równa rozmiarowi elementu blokującego przepływ światła (w przekroju poprzecznym).

Odsłonięta część rdzenia, na którą nanoszono powłokę krzemionkową ma korzystnie długość od 1 do 3 cm, przykładowo 2 cm.

W sposobie i dyfuzorze według wynalazku zastosowano osadzenie na dystalnej końcówce rdzenia światłowodu, od jego strony czołowej, tj. na końcowej ścianie, poprzecznej w stosunku do wzdłużnej osi włókna światłowodu, element osłonowy, co najmniej częściowo nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się ze światłowodu, korzystnie całkowicie nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się w kierunku w przybliżeniu równoległym do osi wzdłużnej światłowodu.

W ten sposób rozwiązano problem związany z propagacją wiązki świetlnej przez pozbawiony płaszcz rdzeń światłowodu oraz trudności w odpowiednim ukierunkowaniu wiązki świetlnej w części dystalnej światłowodu. Przede wszystkim wyeliminowano rozpraszanie przeważającej części światła w kierunku propagacji wiązki świetlnej (efekt „latarki”), czyli rozpraszania w kierunku w przybliżeniu równoległym do wzdłużnej osi światłowodu. Ma to znaczenie w procedurach medycznych, gdyż w idealnym przypadku, dąży się do oświetlenia w jednorodny sposób jak największej powierzchni wewnętrznej naczynia krwionośnego i dystrybucja przestrzenna światła rozproszonego na zakończeniu sondy światłowodowej powinna mieć równomierny rozkład.

Dzięki zastosowaniu elementu osłonowego – zaślepiającej końcówki rdzenia światłowodu – rozpraszanie światła w kierunku prostopadłym do osi światłowodu zasadniczo wzrosło i zapewniło efektywne oświetlenie wewnętrznej powierzchni naczyń krwionośnych, wewnątrz których prowadzono zabiegi medyczne.

W jednym z przykładów wykonania wynalazku jako element osłonowy na koniec dyfuzora nakłada się akrylową powłokę z fragmentami aluminiowej folii, która ma za zadanie częściowo odbijać a częściowo rozpraszać padającą na nią wiązkę światła transmitowanego przez włókno światłowodowe. Można zastosować inny, kompatybilny z tkankami polimer zawierający materiał blokujący przepływ światła.

W innym przykładowym wykonaniu wynalazku nanoszono chemicznie odpowiedni element osłonowy – zastosowano odpowiednie zwierciadło osadzające się na drodze procesów chemicznych.

W jeszcze innym przykładzie wykonania wynalazku zastosowano litą przesłonę na czole światłowodu, co zwiększa efektywność rozpraszania światła w kierunku prostopadłym do osi rdzenia światłowodu. Rozpraszanie w rozważanym kierunku może być także zwiększone poprzez zastosowanie transparentnego materiału o odpowiednim współczynniku załamania światła.

Jako zwierciadło zastosowano nanoszenie powłoki srebra np. powstającej zgodnie z próbą Tollensa, lub pokrycie zakończenia czołowej ścianki światłowodu cynkiem w sprayu. Jako litą przesłonę zastosowano nałożenie na końcówkę światłowodu metalowej nakładki w kształcie zaślepionej tulejki.

Element osłonowy blokujący przepływ światła jest nanoszony bezpośrednio na rdzeń światłowodu, pozbawiony wcześniej płaszczu polimerowego. Element osłonowy jest nanoszony na dystalnym końcu dyfuzora korzystnie w pierwszej kolejności, po usunięciu płaszczu światłowodu, a następnie nanosi się powłokę koloidu zol-żelowego. W przypadku, kiedy element blokujący przepływ światła stanowi mocowaną na końcu światłowodu litą przesłonę w postaci metalowej nasadki lub zatopionej na końcu tulejki, to po jej osadzeniu w powstałej przestrzeni pomiędzy tym elementem a dalszą częścią światłowodu z płaszczem (odcinek L na fig. 1), na długości pozbawionej płaszczu, nanosi się powłokę koloidu. Takim sposobem wytworzono dyfuzor pokazany na fig. 1, gdzie lita przesłona osadzona na dystalnym końcu dyfuzora ma większą średnicę niż średnica rdzenia światłowodu i nanoszona potem powłoka koloidu pokrywa powstałą wnękę utworzoną pomiędzy światłowodem z płaszczem a litą przesłoną tak, że uzyskany dyfuzor ma poprzeczne rozmiary w przybliżeniu podobne na odcinku z płaszczem, na odcinku z powłoką koloidu i na odcinku z elementem blokującym przepływ światła.

W innym wykonaniu wynalazku, na pozbawiony płaszcz rdzeń światłowodu nanosi się na dystalnej końcówce, na poprzecznej powierzchni czołowej kryjącą warstwę srebra (z zastosowaniem próby Tollensa) lub cynku (nanoszenie przez natryskiwanie sprayem), a następnie nanosi się powłokę koloidu tak, że pokrywa ona jednolicie całą dystalną część dyfuzora wraz z elementem blokującym przepływ światła, co pokazano na fig. 2. Można też, nanosić powłokę koloidu jedynie na odcinku pomiędzy elementem blokującym przepływ światła a krawędzią światłowodu z powłoką polimerową.

W jeszcze innym wykonaniu wynalazku, na pozbawiony płaszcz rdzeń światłowodu nanosi się powłokę koloidu, a następnie w części czołowej (na końcu dystalnym) usuwa się ją chemicznie lub mechanicznie, aby osadzić mechanicznie i/lub chemicznie element osłonowy blokujący przepływ światła. Taki wariant jest mniej korzystny, gdyż jest bardziej skomplikowany i wzrasta ryzyko powstawania uszkodzeń światłowodu.

Osadzany w części dystalnej element blokujący przepływ światła zasadniczo jest posadowiony prostopadle do podłużnej osi światłowodu, jednak część elementu, czy krawędzie elementu mogą przylegać (być umieszczone, osadzone) na końcowych, bocznych powierzchniach rdzenia światłowodu, co umożliwi jego mocowanie (taki element blokujący pokazano na fig. 1).

Dla fachowca będzie oczywiste, że wszystkie zastosowane materiały powinny być biokompatybilne ze środowiskiem tkanek, w których dyfuzor będzie stosowany.

Uzyskane sposobem według wynalazku dyfuzory analizowano pod względem charakterystyki rozkładu przestrzennego natężenia światła rozproszonego przez dyfuzor, aby zbadać efektywność

rozpraszania światła przez dyfuzor w kierunku prostopadłym do jego wzdłużnej osi. Zastosowano rejestrację cyfrowych zdjęć dyfuzorów światłowodowych w stanie, kiedy emitują światło laserowe, co pozwala na analizę rozkładu natężenia światła rozproszonego przez dyfuzor. Pozwoliło to porównać różne warianty otrzymanych dyfuzorów. Zdjęcia dla różnych dyfuzorów wykonano w identycznych warunkach, w ciemni. Zarejestrowane zdjęcia poddano komputerowej analizie informacji obrazowej za pomocą programu ImageJ, który został opracowany przez Amerykański Instytut Zdrowia (National Institute of Health) i jest powszechnie stosowany do analizy zdjęć w różnych zagadnieniach techniki, w tym inżynierii biomedycznej.

Z uzyskanych wyników można wnioskować, że bez względu na średnicę rdzenia, największą wartością pola oświetlonej powierzchni charakteryzowały się dyfuzory pokryte krzemionkowym koloidem o stosunku molowym prekursora TEOS do alkoholu etylowego oznaczonym R20 ($R = 20$). Można to przełożyć na przestrzenny rozkład promieniowania rozproszonego i uznać, że jest to najlepszy z wyprodukowanych materiałów do zastosowań konstrukcyjnych. Zastosowanie zwierciadeł lub przesłon na czole wyjściowym światłowodu znacznie zwiększa ilość światła rozpraszanego w kierunku prostopadłym do osi dyfuzora światłowodowego poprzez ograniczenie światła rozpraszanego w kierunku propagacji. Ich wykorzystanie umożliwia zatem bardziej jednorodne oświetlenie wewnętrznej powierzchni naczyń krwionośnych, w których umieszczona będzie sonda.

Wraz ze wzrostem średnicy rdzenia włókna światłowodowego zwiększa się pole oświetlanej wewnętrznej powierzchni naczyń krwionośnych, jednak rdzeń o największej średnicy wynoszącej $1000\ \mu\text{m}$ odrzucono, gdyż był zbyt sztywny dla swobodnego operowania nim w ciele pacjenta. Z kolei rdzeń o najniższych średnicach jest zbyt kruchy.

Biorąc te czynniki pod uwagę proponuje się korzystać z dyfuzorów o średnicy rdzenia wynoszącej $300\ \mu\text{m}$ i $400\ \mu\text{m}$, a dostarczoną dawkę promieniowania zwiększać poprzez wydłużanie czasu naświetlania bądź też stosowanie wielu dyfuzorów w jednym rejonie.

Dokonując wyboru elementu blokującego światło w części czołowej stwierdzono, że najsilniej promieniowanie propagujące w przód redukuje nałożenie zaślepiającej nakładki z metalu. Podobne rezultaty osiągnięto w przypadku rdzeni o średnicy $400\ \mu\text{m}$ pokrytych srebrną powłoką odbiciową. Dla zwiększenia efektu korzystne jest nałożenie takich dwóch warstw odbiciowych.

Stwierdzono, że zastosowane łącznie środki techniczne, tj. zablokowanie wydostawania się światła lasera od czoła rdzenia, czyli blokowanie światła wydostającego się równoległe do osi rdzenia oraz stosowanie powłok polimerowych o odpowiedniej charakterystyce i właściwościach pozwoliło osiągnąć zadowalające rezultaty.

Krzemionka jest materiałem zbliżonym chemicznie do włókna światłowodu i charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością światła. Heterogeniczność współczynnika załamania materiału powłoki spowodowana jest lokalnymi zmianami gęstości materiału, który uzyskano z koloidu krzemionkowego, w którym ośrodkiem dyspersyjnym była mieszanina H_2O i $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a substancją zdyspergowaną związek krzemu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. W wyniku rozpuszczania w mieszaninie rozpuszczalników w sposób samorzutny powstaje koloid cząsteczkowy. Fazą rozproszoną są makrocząsteczki nieorganicznego polimeru krzemionkowego i nie występuje wyraźna granica fazowa, bo cząsteczki rozpuszczalnika wnikają do makrocząsteczek. W wyniku odparowania fazy dyspersyjnej następuje zagęszczanie materiału i tworzy się żel, a następnie sieć sztywniejsza i otrzymuje się amorficzne porowate ciało stałe o niejednorodnym współczynniku załamania. Tak otrzymana powłoka charakteryzuje się niejednorodnym współczynnikiem załamania. Sieć krzemionkowego polimeru ma współczynnik załamania porównywalny z materiałem rdzenia, natomiast pory powstające przy sieciowaniu i wysychaniu żelu mają znacznie niższy współczynnik załamania, co zapewnia pożądaną charakterystykę dyfuzora.

Zaletą zastosowania powłoki w połączeniu z np. metalową końcówką na czołowej powierzchni zakończenia rdzenia jest otrzymanie znacznie bardziej równomiernego rozkładu energii promieniowania w kierunku prostopadłym do osi włókna/rdzenia na całym odcinku rdzenia pokrytym materiałem o niejednorodnym współczynniku załamania światła. Uzyskano to zarówno poprzez naniesienie (transparentnej dla pewnego zakresu promieniowania – jak zastosowany światłowód) powłoki, jak i zastosowania metalowej zaślepki. Żadna z tych metod zastosowana osobno nie daje pożądanego efektu, czyli odpowiedniego, równomiernego rozkładu promieniowania wokół dyfuzora. Zastosowanie materiału o niejednorodnym współczynniku załamania naniesionego na powierzchnię rdzenia będzie prowadziło do występowania zjawiska rozpraszania światła rozchodzącego się załamany w tym ośrodku. Wy-

stępowanie rozpraszania światła w powłoce, dzięki niejednorodnemu rozkładowi współczynnika załamania, będzie prowadzić do uzyskania bardziej jednorodnego rozkładu energii w kierunku prostopadłym względem osi włókna.

Dodatkowo, zastosowany metalowy element blokujący wyprowadzanie światła w kierunku od czoła (przed dyfuzorem) umożliwia odbicie światła rozchodzącego się w rdzeniu w kierunku wstecznym. Tym samym zwiększa to efektywność rozpraszania światła w kierunku prostopadłym względem osi optycznej, gdyż promieniowanie odbite od zaśllepki metalowej (lub powłoki lustrzanej) ponownie będzie ulegało załamaniu oraz rozproszeniu w powłoce naniesionej na rdzeń włókna. Oznacza to, iż energia rozproszona w kierunku prostopadłym względem osi włókna/rdzenia będzie przynajmniej dwukrotnie większa, niż przy jednokrotnym przejściu jak ma to miejsce bez zastosowania zaśllepki.

Przykład 1

Usunięcie płaszczka z rdzenia światłowodu

Użyto po 10 sztuk 10-metrowych odcinków włókien światłowodowych o średnicach kwarcowego rdzenia równych odpowiednio: 200 μm , 300 μm , 400 μm , 800 μm i 1000 μm . Proces przygotowania dyfuzorów światłowodowych podzielono na pięć etapów: odcięcie końcówki światłowodu za pomocą skalpela chirurgicznego, usunięcie polimerowego płaszczka z rdzenia światłowodu na odcinku 2 cm za pomocą odpowiednio dobranego strippera, oczyszczenie rdzenia z resztek polimerowego płaszczka za pomocą acetonu, oczyszczenie rdzenia z zabrudzeń za pomocą alkoholu etylowego, nałożenie kolejnych 8 warstw koloidu w odpowiednich odstępach czasowych, suszenie.

Do usunięcia płaszczka ze światłowodów użyto stripperów (obieraków) Micro Strip® produkowanych przez firmę Micro Electronics. Do każdej grubości światłowodu był dedykowany konkretny stripper ułatwiający pracę w laboratorium. Po mechanicznym usunięciu polimerowego płaszczka na kwarcowym rdzeniu światłowodu pozostawała niewidoczna nieuzbrojonym okiem warstwa, którą następnie usunięto mechanicznie. W tym celu pozostawiano końcówkę światłowodu w acetonie i mechanicznie zeszkrobano kruszącą warstwę. Oczyszczony światłowód był przyklejany na krawędzi stołu laboratoryjnego w celu późniejszego nałożenia kolejnych warstw koloidu. Spośród wielu technik nakładania warstw wybrano metodę nanoszenia warstwy kroplą (malowanie kroplą). Krzemionkowy koloid był наносzony na uprzednio przygotowane zakończenia światłowodów pipetką w taki sposób, by nie dotknąć powierzchni rdzenia końcówką pipety.

Przykład 2

Nanoszenie krzemionkowych powłok na odsłoniętą część rdzenia światłowodu

Do syntezy koloidów krzemionkowych metodą zol-żel użyto: prekursor TEOS (tetraetyloksysilan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 98% (Sigma-Aldrich), alkohol etylowy cz.d.a. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96% (POCh), kwas solny HCl, 36%, który jest katalizatorem reakcji (POCh).

Przygotowano siedem rodzajów materiałów zol-żelowych o współczynniku R wynoszącym $R = 5, 10, 15, 20, 32, 40$ oraz 50, które posłużyły do produkcji powłok krzemionkowych. W celu uzyskania odpowiednich stężeń użyto określonej objętości składników, które zostały przedstawione w tabeli pokazującej ilościowy stosunek składników użytych do syntezy kompozycji koloidu

	Rodzaj materiału						
	R5	R10	R15	R20	R32	R40	R50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [ml]	26	33	29,4	39,3	42,5	41,84	39,24
TEOS [ml]	20	12,5	7,5	7,5	5	4	3

Proces syntezy koloidów przeprowadzono na mieszadle magnetycznym w zakręcanych polipropylenowych pojemnikach o objętości 50 ml. Po odmierzeniu kolejno odpowiednich objętości TEOS oraz alkoholu etylowego do mieszaniny dodano katalizator, a odczyn koloidu regulowano dodając HCl aż do uzyskania $\text{pH} \sim 2$. Tak przygotowane próbki pozostawiono zakręcone na mieszadle magnetycznym na okres 1 h. W procesie częściowej kondensacji otrzymano polimer na bazie Si, zwany dalej polimerem siloksanowym.

Uzyskane koloidy krzemionkowe, po zabezpieczeniu przed parowaniem oraz wpływem czynników zewnętrznych, zostały umieszczone w lodówce, gdzie leżały przez tydzień przechodząc proces sezonowania, podczas którego w dalszym ciągu zachodziły procesy polimeryzacji.

W celu uzyskania jednego dyfuzora, na odplaszczone rdzenie światłowodów nakładano kolejno 8 warstw koloidu w odstępach 15 min, aby rozpuszczalnik z poprzedniej warstwy zdążył odparować. Warunki panujące w laboratorium były stałe i wszystkie dyfuzory były wykonane w jednakowy, powtarzalny sposób.

Przykład 3

Element blokujący przepływ światła w kierunku propagacji osadzono na czołowej końcówce odsłoniętego rdzenia trzema sposobami, tj. wytworzono srebrną blokadę lustrzaną (warstwę odbiciową) wykorzystując procedurę znaną jako próba Tollensa, wytworzono warstwę cynku korzystając z cynku w sprayu oraz osadzono zamkniętą z jednej strony tulejkę metalową (np. ze stali chirurgicznej).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dyfuzora, zawierającego światłowod w postaci rdzenia w płaszczu osłonowym, obejmujący usuwanie płaszczu w części dystalnej światłowodu, **znamienny tym**, że na dystalną odsłoniętą pozbawioną płaszczu osłonowego, część rdzenia o długości od 1 do 3 cm nanosi się techniką zol-żel powłokę zawierającą co najmniej jedną warstwę koloidu na bazie kompozycji tetraetyloksysilanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ jako prekursora, zawierającej jako rozpuszczalnik wodę i alkohol etylowy, przy czym stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego w kompozycji koloidu wynosi od 15 do 30, a ponadto na dystalnym końcu rdzenia, od strony czołowej rdzenia światłowodu, osadza się, bezpośrednio na rdzeniu, element blokujący przepływ światła, co najmniej częściowo nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się w kierunku równoległym do osi rdzenia światłowodu, przy czym etap ten prowadzi się przed lub po nanoszeniu powłoki techniką zol-żel.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanosi się od 3 do 10 kolejnych warstw koloidu na bazie tetraetyloksysilanu, korzystnie od 5 do 8 warstw.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego wynosi 20.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że każdą naniesioną warstwę koloidu pozostawia się do odparowania rozpuszczalnika.
5. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że rdzeń światłowodowy ma średnicę od 300 do 600 μm .
6. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że osadza się element blokujący przepływ światła w postaci litej przesłony lub powłoki odbijającej światło, korzystnie powłoki lustrzanej.
7. Dyfuzor zawierający światłowod w postaci rdzenia w płaszczu osłonowym, pozbawiony płaszczu w części dystalnej światłowodu, **znamienny tym**, że na dystalnej, odsłoniętej części rdzenia zawiera powłokę żelu na bazie kompozycji koloidowej tetraetyloksysilanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ jako prekursora i alkoholu etylowego jako rozpuszczalnika, przy czym stosunek molowy tetraetyloksysilanu do alkoholu etylowego w kompozycji koloidu wynosi od 15 do 30, a na dystalnym końcu rdzenia światłowodu, osadzony jest na nim bezpośrednio, od strony czołowej, element osłonowy, co najmniej częściowo nieprzepuszczalny dla światła wydostającego się w kierunku równoległym do rdzenia światłowodu.

Rysunki

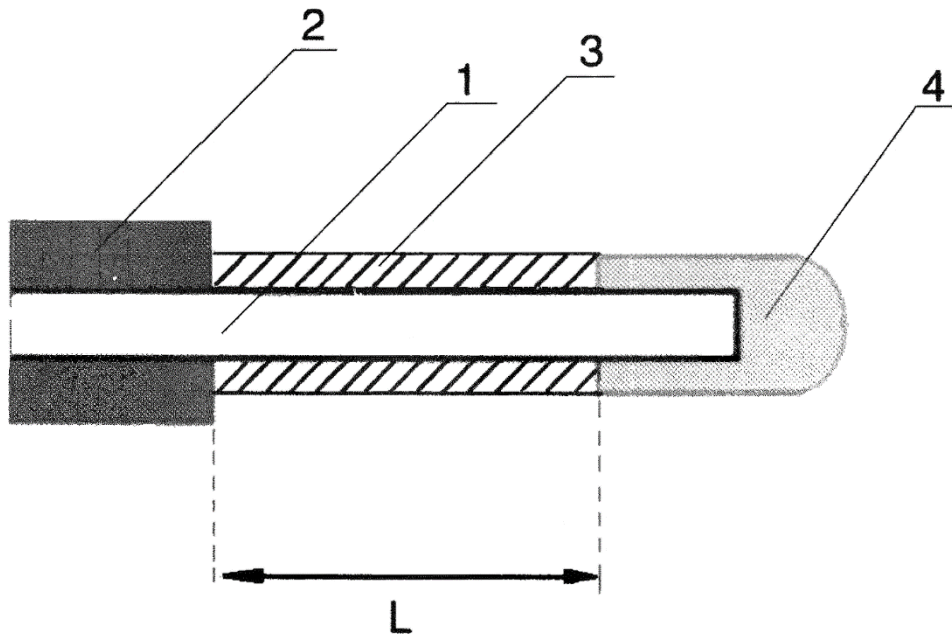


Fig. 1

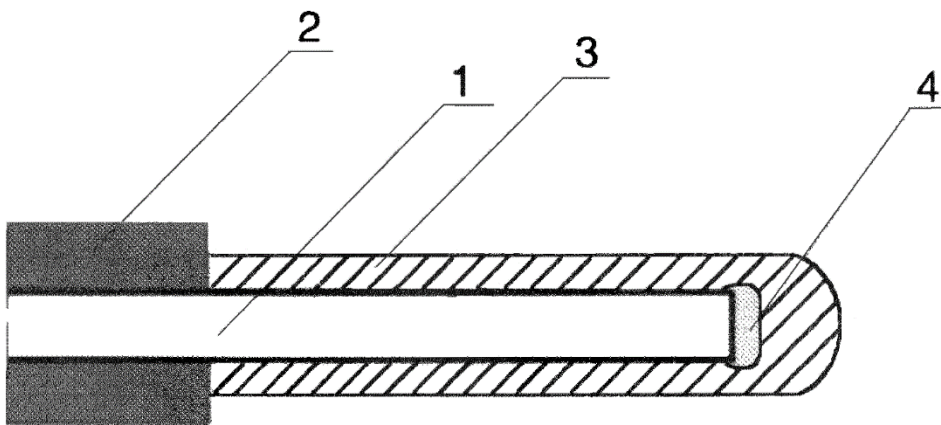


Fig. 2