

## Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов

С.Л.Семенов, Д.А.Сапожников, Д.Ю.Ерин, О.Н.Забегаяева, И.А.Кушгавкина,  
К.Н.Нищев, Я.С.Выгодский, Е.М.Дианов

*Приведены первые результаты разработки и испытаний новых полиимидных покрытий, характеризующихся высокими эксплуатационными показателями. Основой покрытия служат полиимиды, содержащие различные карбоновые и/или фторалкиленовые группы, что позволяет сохранить устойчивость покрытия к воздействию высоких температур, а также облегчает задачу хранения и нанесения исходной полимерной композиции на световод за счет хорошей растворимости такого рода сополимеров во множестве органических растворителей. Образцы волоконных световодов в таком покрытии уменьшили свою прочность не более чем на 10% при выдержке в течение 30 с, 1 ч и 24 ч при температурах 430 °С, 350 °С и 300 °С соответственно.*

**Ключевые слова:** волоконный световод, термостойкое покрытие, полиимид.

Основным фактором, ограничивающим применение волоконных световодов в ряде областей, в частности в нефтегазовой и химической промышленности, а также в медицине, является их недостаточная стойкость к агрессивному воздействию окружающей среды и температуры, определяемая в первую очередь свойствами защитного покрытия. Оно должно предохранять поверхность стеклянного волоконного световода от механических повреждений и прямых контактов с окружающей средой. Стандартные защитные полимерные покрытия (на основе акрилатов) позволяют использовать волоконные световоды при температурах не выше 85 °С. Они чувствительны к присутствию в окружающей среде многих химикатов. Модифицированные полиакрилатные покрытия допускают эксплуатацию при температуре до 150 °С [1], а использование силиконовой резины позволяет повысить рабочую температуру до 200 °С [2]. Однако расширение областей применения световодов требует работы при температурах до 300 °С и выше. Одним из решений указанной проблемы является использование в качестве материала защитного покрытия полиимидов, которые характеризуются уникальной термической стойкостью [3, 4].

В настоящее время для нанесения на волоконные световоды используются растворы полиамидокислот, претерпевающих дальнейшие химические превращения (ими-

дизацию) после их нанесения. Как правило, обеспечить сушку и образование полиимидной структуры в процессе вытяжки световода удается только в том случае, если окончательная толщина слоя покрытия не превышает 1.5–2 мкм. Для получения слоев покрытия толщиной 5–10 мкм приходится использовать несколько последовательных нанесений (3–5 слоев), которые нужно осуществить до намотки световода на катушку, что существенно усложняет конструкцию вытяжной башни – специально для вытяжки световодов в полиимиде ее приходится существенно перестраивать.

Крайне неприятным ограничением при использовании доступных в настоящее время полиамидокислотных лаков является также необходимость обеспечения пониженной температуры при их транспортировке и хранении. Поэтому доставка полимера от производителя (основной производитель – HDMicrosystems, США) должна производиться максимально быстро и в специальном теплоизолированном контейнере с внутренним источником холода (например, сухой лед).

В настоящей публикации приведены первые результаты по разработке новых полиимидных покрытий, характеризующихся высокими эксплуатационными характеристиками. Разработанный ранее авторами [5] синтез полимеров методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе дает возможность получать различные структуры карбоновых полигетероариленов, обладающих комплексом ценных свойств и позволяющих избежать традиционно используемой в синтезе полиимидов стадии формирования полиамидокислот. Также было установлено, что в результате радикальной или анионной полимеризации некоторых мономеров, содержащих растворенные полиимиды, образуются привитые сополимеры, характеризующиеся улучшенными эксплуатационными характеристиками [6]. Кроме того, при использовании данного подхода отсутствует необходимость хранения раствора полимера при низких температурах до его нанесения на световод.

Сополиимид, строение которого представлено на рис.1, синтезировали путем одностадийной высокотемператур-

С.Л.Семенов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sls@fo.gpi.ru  
Д.А.Сапожников, О.Н.Забегаяева, И.А.Кушгавкина, Я.С.Выгодский. Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Россия 119991 Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail: ssddaa@ineos.ac.ru, yasvyg@ineos.ac.ru  
Д.Ю.Ерин. Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Россия 119991 Москва, ул. Вавилова, 28; Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевицкая, 68; e-mail: erindmitrii@mail.ru  
К.Н.Нищев. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевицкая, 68; e-mail: nishchev@inbox.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2014 г., после доработки – 4 марта 2015 г.

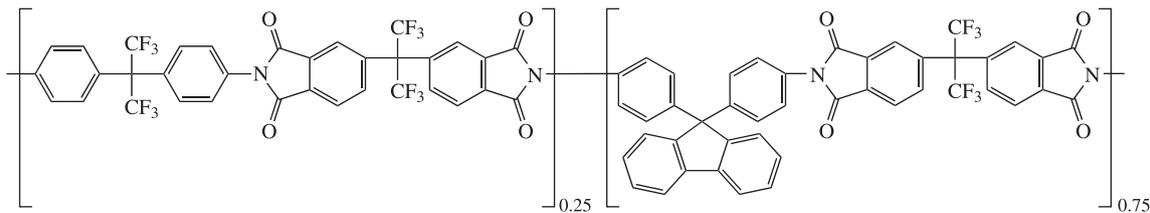


Рис.1. Структура сополиимида.

Табл.1. Свойства сополиимида на основе диангида 6F, диамина 6F и анилинфлуорена.

Логарифмическая вязкость полиимида (дл/г (N-МП))	Температура стеклования (°C)	Температура 10%-ной потери массы (на воздухе) (°C)	Для пленки		
			$\sigma$ (МПа)	$E$ (МПа)	$\epsilon$ (%)
1.25	355	525	87	1200	10

Примечание:  $\sigma$  – разрывная прочность,  $E$  – модуль упругости при растяжении,  $\epsilon$  – разрывное удлинение.

ной поликонденсации в среде *m*-крезола ( $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  ч, аргон). Результаты исследования его свойств представлены в табл.1. Для нанесения покрытия на световод был приготовлен раствор 3.8 г полиимида в 38 мл свежеперегнанного осушенного циклогексанона. К раствору полимера добавлялся промоутер адгезии –  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (2 мас.%).

Была проверена совместимость полученной композиции с процессом вытяжки волоконных световодов, а также протестированы волоконные световоды с новым полимерным покрытием.

Вытяжка волоконного световода происходила на специальной вытяжной башне высотой 9 м. После предварительного подбора режимов был вытянут образец для тестирования – световод диаметром 140 мкм. По пути от вытяжной печи до тянущего ролика он проходил со скоростью 15 м/мин сквозь специальную фильеру (небольшую емкость с калиброванным отверстием в доннышке диаметром 200 мкм) с раствором сополиимида на основе диангида 6F, диамина 6F и анилинфлуорена. Разность диаметров отверстий фильеры и световода определяла толщину наносимого слоя жидкого покрытия (~30 мкм). Ниже фильеры находились две вертикальные трубчатые печи с регулируемой температурой длиной 50 см каждая, в которых происходила сушка покрытия. Температура в обеих печах составляла  $350^\circ\text{C}$ . После сушки и имидзации толщина покрытия (наносился только один слой) составляла около 3 мкм (рис.2).



Рис.2. Изображение торца волоконного световода диаметром 140 мкм в полиимидном покрытии толщиной 3 мкм.

Полученный световод подвергался воздействию повышенных температур на воздухе в термокамере с контролем температуры. Прочность световода до и после испытаний измерялась в лабораторных условиях методом двухточечного изгиба [7] при скорости сближения пластин 0.1 мм/с. Данный метод более соответствует условиям работы при повышенных температурах, когда основное механическое воздействие связано с изгибами, образовавшимися после прокладки световода перед началом эксплуатации. Результаты измерений прочности представлены на рис.3. Состояние покрытия тестируемых образцов проверялось также визуально (с помощью оптического микроскопа).

Исходный образец световода имел гладкое бесцветное покрытие без видимых неоднородностей и дефектов. Он демонстрировал высокую, с малым разбросом, прочность на изгиб (~6 ГПа). Измеренная прочность на разрыв составила ~5 ГПа. Измерения на разрыв проводились на образцах длиной 0.5 м при скорости растяжения 20 мм/мин. Полученные результаты коррелируют с прочностью стандартных световодов при той же температуре и влажности (~ $25^\circ\text{C}$ , ~30% RH). Таким образом, данное покрытие продемонстрировало достаточную стойкость к истиранию, чтобы выдержать воздействия, испытываемые волокном при прокладке перед началом эксплуатации при повышенных температурах.

Следующий тест – поведение покрытия в течение 30 с при температуре  $430^\circ\text{C}$  [4] – предназначался для моделирования условий изготовления высокотемпературного ка-

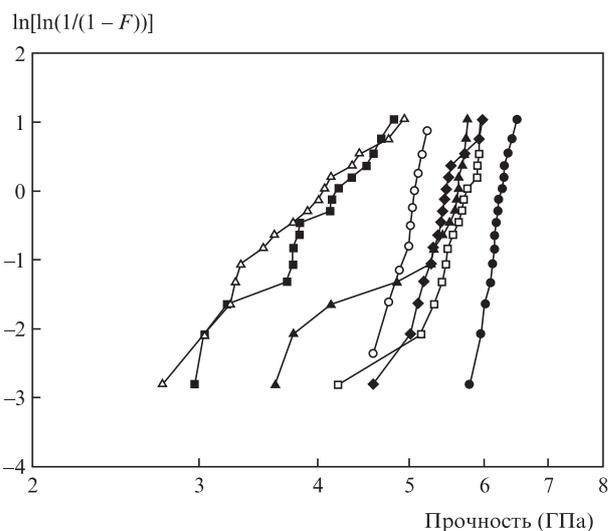


Рис.3. Измерения прочности образцов световодов (по оси ординат отложена функция Вейбулла,  $F$  – накопленная вероятность разрушения световода): исходная разрывная прочность (○), исходная прочность на изгиб (●), а также измерения прочности после 30 с при  $430^\circ\text{C}$  (◆), 1 ч при  $350^\circ\text{C}$  (□), 24 ч при  $350^\circ\text{C}$  (■), 24 ч при  $300^\circ\text{C}$  (▲) и 170 ч при  $300^\circ\text{C}$  (△).

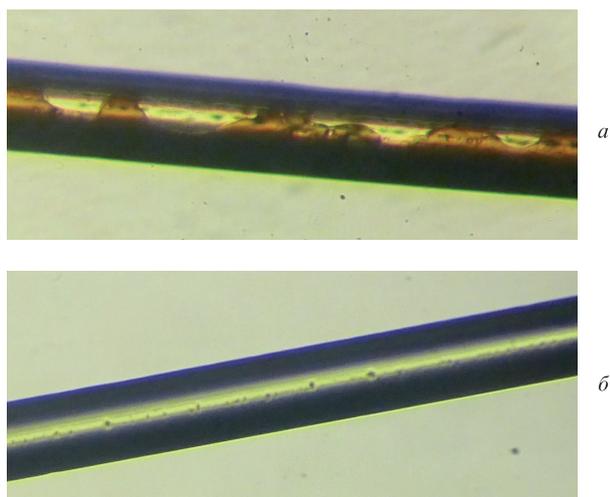


Рис.4. Образцы световода после выдержки на воздухе в течение 1 ч при 430 °С (а) и 24 ч при 350 °С (б).

белая на основе световодов в полиимидном покрытии. При изготовлении такого кабеля световод может испытывать кратковременный нагрев до температуры  $\sim 400$  °С при прохождении через экструдер, формирующий оболочки кабеля. После такого теста цвет световода стал слабо золотистым, но покрытие при этом осталось без видимых неоднородностей и дефектов, что означает положительный результат теста, хотя прочность немного (на  $\sim 10\%$ ) снизилась. После 1 ч выдержки при этой же температуре образцы приобрели темно-коричневую окраску и стали настолько хрупкими, что проведение измерений прочности стало невозможным. В микроскоп были видны существенные неоднородности покрытия и непокрытые участки (рис.4,а).

Были также проведены испытания при температурах 350 и 300 °С. Как следует из рис.3, состояние образцов после 1 ч при 350 °С или 20 ч при 300 °С, а также после 24 ч при 350 °С или 170 ч при 300 °С было сходным. После первой пары тестов цвет образцов становился слабо золотистым, но покрытие при этом оставалось без видимых неоднородностей и дефектов, а прочность снижалась лишь

на  $\sim 10\%$  от исходного уровня. В случае второй пары тестов прочность образцов упала более чем в 1.5 раза, цвет покрытия стал насыщенно золотистым, а в микроскоп стали видны точечные дефекты покрытия (рис.4,б) либо мелкие трещины.

По нашему мнению, одной из причин появления дефектов покрытия и, как результат, ранней деградации прочности может быть малая эластичность тестируемого образца полимера (разрывное удлинение составляет 10%). При температурах, близких к температурам разложения, эластичность такого покрытия может еще более снижаться, что и приводит к появлению трещин и других дефектов. Дальнейшая оптимизация структуры способна увеличить эластичность разрабатываемого покрытия.

Таким образом, предложенный нами подход к синтезу сополиимида, исключая традиционно используемую стадию формирования полиамидокислоты, позволил разработать композиции, стабильные при хранении (в отличие от существующих полиамидокислотных растворов). Улучшенная растворимость синтезированного полиимида упрощает технологию нанесения покрытий на волоконные световоды, поскольку толщина покрытия за одно нанесение доведена до 3 мкм.

Дальнейшие исследования по улучшению эластичности нового покрытия, а также оптимизации его адгезионных свойств за счет варьирования структуры полимера позволят увеличить срок службы световодов при повышенных (до 400 °С) температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01273).

1. Murphy E., Shah P., Kelly J., Anderson T. *Proc. 58th Intern. Wire & Cable Symp.* (Charlotte, NC, USA, 2009, p. 90).
2. Sohma K., Hattori T. *Proc. 60th Intern. Wire & Cable Symp.* (Charlotte, NC, USA, 2011, p. 424).
3. Biswas D.R. *Opt. Eng.*, **30** (6), 772 (1991).
4. Stolov A., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8215**, 82150B-1 (2012).
5. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. *Успехи химии*, **65** (3), 266 (1996).
6. Vygodskii Ya.S. et al. *High Perform. Polym.*, **21**, 579 (2009).
7. Matthewson M.J., Kurkjian C.R., Gulati S.T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (11), 815 (1986).