

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПОЛИИМИДНЫЙ ЛАК ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ВОЛОКОННОГО СВЕТОВОДА

А. Ф. Косолапов¹, Е. А. Пластинин¹, С. Л. Семенов¹, Б. А. Байминов²,
Д. А. Сапожников², Д. Д. Алексеева³, Я. С. Выгодский²

Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации синтезирован растворимый полиимид на основе 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена и диангирида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. Приготовлены полиимидные лаки в N-метил-2-пирролидоне и изучены технологические режимы их нанесения в процессе вытяжки волоконных световодов. При однократном нанесении достигнута толщина полиимидного покрытия более 6 мкм. Показано, что разработанное покрытие практически не разлагается при температуре до 250 °C в течение длительного времени и полностью защищает поверхность световода от проникновения воды.

Ключевые слова: волоконный световод, полиимидное покрытие.

Наибольшей термостойкостью среди полимерных покрытий волоконных световодов обладают покрытия на основе полиимидов, которые позволяют использовать световоды при температурах вплоть до 300 °C [1–4].

В настоящее время для нанесения полиимидных покрытий используют растворы полиамидокислот, циклизующихся в процессе нанесения. Как правило, обеспечить имидизацию полимера можно только при толщине покрытия 1.5–2.0 мкм, поэтому для получения качественного покрытия необходимо наносить несколько слоёв полимера, что сопряжено с рядом технологических трудностей. Кроме того, полиамидокислоты термически и гидролитически неустойчивы. Целью данной работы является разработка полиимидного покрытия, лишённого вышеприведенных недостатков.

¹ НЦВО РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kaf@fo.gpi.ru.

² ИНЭОС РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 28.

³ РХТУ, 125047 Россия, Москва, Миусская пл., 9.

Полиимид, строение которого представлено на рис. 1, синтезировали одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле [1] ($T = 180$ °С, $\tau = 4$ ч, атмосфера аргона). Для нанесения покрытия на световод были приготовлены 10–20 масс. % растворы полиимида в N-МП, а также к раствору добавляли промоутер адгезии – γ -аминопропилтриэтоксисилан (2 масс. % от полимера).

Приготовленный полиимидный лак наносили на кварцевый волоконный световод в процессе его вытяжки на стандартной вытяжной установке. Для нанесения исходные полимерные композиции заливали в аппликатор (фильеру) в форме воронки. Использовали фильеры двух диаметров: 200 и 260 мкм. Скорость вытяжки световодов варьировали в диапазоне 2–20 м/мин. На выходе из фильеры слой полимерного покрытия высушивали, для чего использовали двухсекционную печь, температуру в которой варьировали в диапазоне 300–350 °С. Средняя толщина изготавливаемого таким способом покрытия варьировалась в диапазоне 4.5–6.3 мкм.

Важным фактором для успешного нанесения покрытия на световод является вязкость раствора полиимидного лака, поскольку при низкой вязкости лака на поверхности световода образуются капли и участки волокна со следами раствора на поверхности.

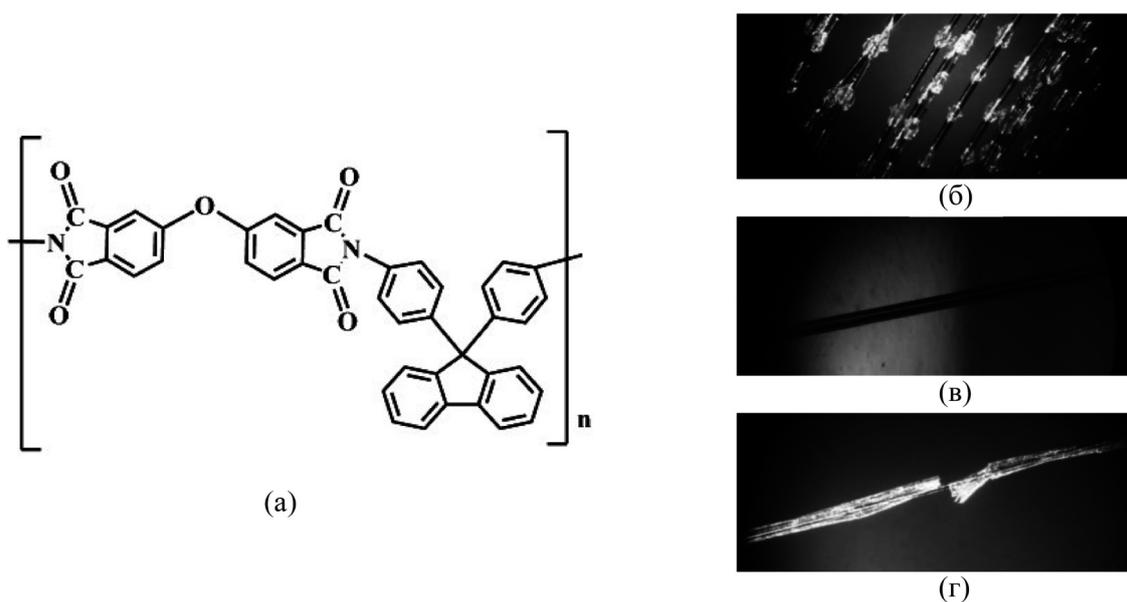


Рис. 1: (а) Структура полиимида; (б) капли на поверхности световода, образующиеся при недостаточной вязкости полимера; (в) световод с полиимидным покрытием при добавлении 2 масс. % γ -аминопропилтриэтоксисилана; (г) отслоение полиимидного покрытия без промоутера адгезии от поверхности световода.

сти (рис. 1(б)). Оптимальные результаты, обеспечивающие формирование равномерного покрытия, достигаются при динамической вязкости раствора полиимида в N-метил-2-пирролидоне 2.4–18 Па·с, отвечающей концентрации раствора полимера 15–20 масс.%.

При недостаточной адгезии полимера к стеклу в процессе эксплуатации волокна происходит отслоение отдельных участков покрытия с дальнейшим падением прочности световода в этих местах. На рис. 1((в), (г)) представлены фотографии световода, покрытого полиимидом с добавлением промоутера адгезии и без него, соответственно.

Покрытие световодов полиимидным лаком осуществляли в режиме вытяжки при трех различных скоростях. Для каждого режима методом двухточечного изгиба [4] измеряли прочность световода, а также оценивали толщину покрытия и долю остаточного растворителя (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Свойства наносимого полиимидного покрытия в зависимости от скорости вытяжки и диаметра фильеры

Диаметр фильеры, мкм	Скорость вытяжки, м/мин	Доля растворителя, %		Толщина покрытия, мкм	Средняя прочность, ГПа
		от массы световода	от массы покрытия		
200	4	0.5	5	4.5	6.47
	9	0.5	5	4.6	6.47
	20	2.0	18	5	6.39
260	2.5	0.8	5	6.3	6.51
	10	1.1	7	6.1	6.51
	25	2.2	15	6.2	6.51

Как видно из табл. 1, прочность световодов практически не зависит от скорости вытяжки. В то же время, при использовании фильеры 260 мкм прочность немного выше, что, по-видимому, обусловлено большей толщиной наносимого покрытия. Полученные световоды исследовали методом ТГА на дериватографе TA Instruments Q50, на воздухе при скорости нагрева 5°/мин. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, имеются две области потери массы: 200 и 500 °С. Первая соответствует температуре кипения растворителя – N-метил-2-пирролидона, вторая – температуре начала деструкции полимера. При этом массовая доля остаточного растворителя составляет порядка 1 масс.% от массы световода при скоростях вытяжки до

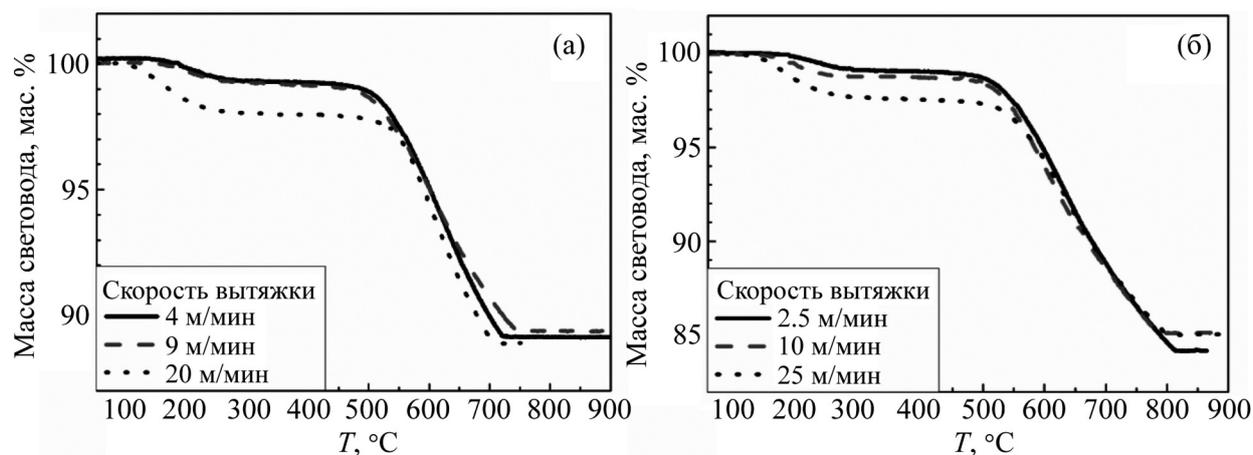


Рис. 2: Графики зависимости массы световода от температуры при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин.}$, диаметр фильеры 200 (а) и 260 мкм (б).

10 м/мин и возрастает вдвое при скорости вытяжки 20–25 м/мин. Масса же всего полимерного покрытия равна 11 и 15 масс. % относительно массы световода при вытяжке с фильерой 200 и 260 мкм, соответственно. Следует отметить, что массовая доля полимерного покрытия и, следовательно, его толщина не зависят существенно от скорости вытяжки световода.

Для дальнейших исследований был выбран световод, вытянутый при скорости 10 м/мин с применением фильеры 260 мкм.

Исследование термической стойкости покрытий проводили в термокамере с равномерным распределением температуры внутри печи, обеспечивающей устойчивую температуру до 350°C . Проведены две серии испытаний: при 250°C и 300°C (рис. 3). Установлено, что при выдержке 250°C в течение трех суток полиимидное покрытие слабо разрушает при сохранении световодом высоких прочностных характеристик (рис. 3(а)).

При 300°C полиимидное покрытие медленно разлагается. Так, после 1 ч прогрева средняя прочность световода снизилась на $\sim 5\%$, а через 24 ч происходит $\sim 15\%$ потеря прочности.

Для проверки эффективности защиты разработанным покрытием световода от проникновения воды и аммиака были проведены соответствующие испытания. Каждый световод предварительно сушили в печи при 200°C , а затем помещали в резервуар с деионизированной водой или 10% раствором NH_4OH . По истечении определенного промежутка времени образцы извлекали из резервуара и измеряли их прочность. Графики

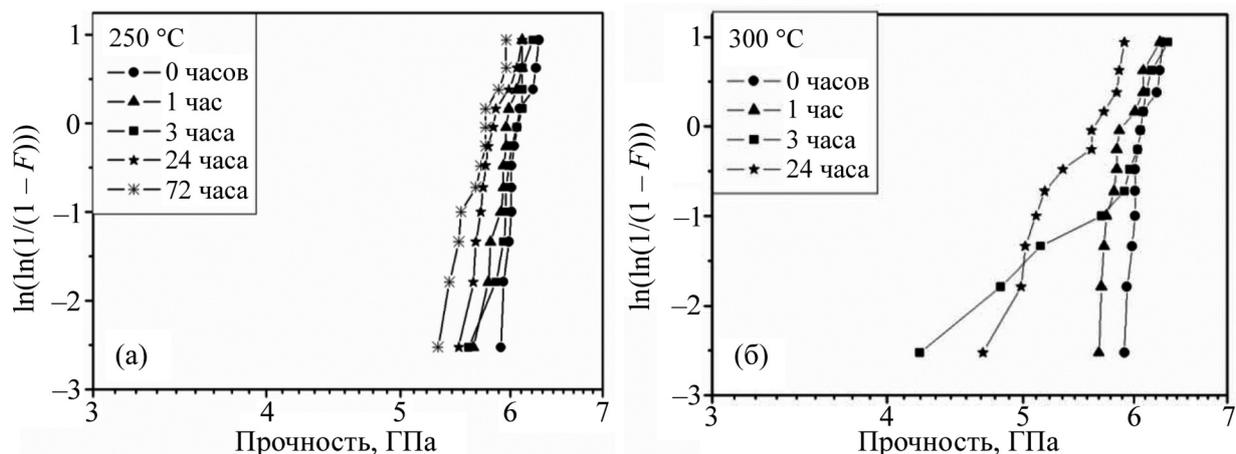


Рис. 3: Графики Вейбулла ([4, 5], F – накопленная вероятность разрушения) прочности на изгиб световодов с полиимидным покрытием после термотестирования в печи при 250 (а) и 300 °С (б).

Вейбулла прочности на изгиб световодов представлены на рис. 4.

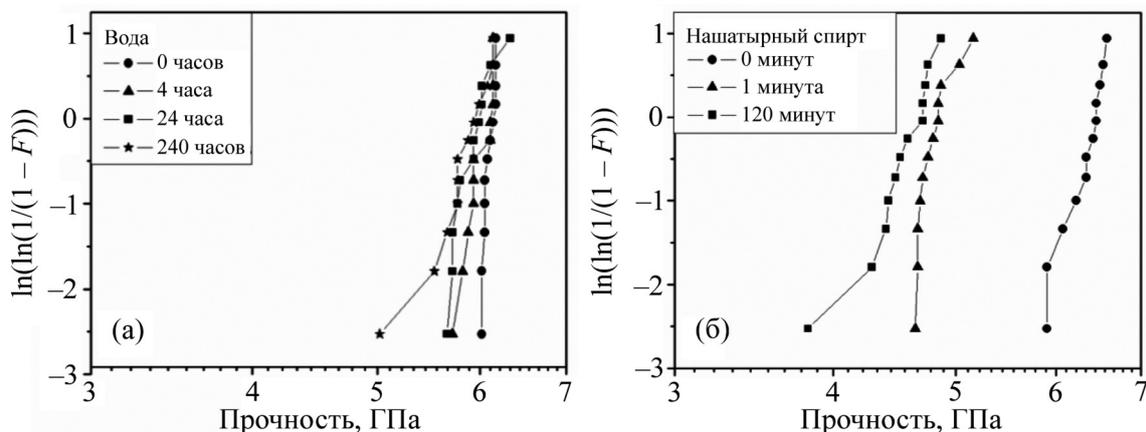


Рис. 4: Графики Вейбулла прочности на изгиб световода с полиимидным покрытием после выдержки в деионизированной воде (а) и 10%-ном NH_4OH (б).

Как видно из рис. 4(а) при выдержке в воде прочность световодов уменьшается весьма незначительно. Это свидетельствует о том, что разработанное полиимидное покрытие эффективно защищает световод от воздействия воды, однако аммиак почти моментально проникает к поверхности световода, приводя к уменьшению его прочности на 1.5–2 ГПа (рис. 4(б)).

Исследование выполнено при поддержке РФФ, грант № 14–13–01273.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Я. С. Выгодский, Успехи химии **65**(3), 266 (1996).
- [2] K. Sohma and T. Hattori, Proc. 60th Intern. Wire & Cable Symp. (Charlotte, NC, USA, 2011, p. 424); <http://www.iwcs.org/56333-iwcs-2011-b-1.1829889/t-001-1.183035/f-013-1.1830362/12-3-1.1830369/12-3-1.1830370>.
- [3] С. Л. Семенов, Д. А. Сапожников, Д. Ю. Ерин и др., Квантовая электроника **45**(4), 330 (2015).
- [4] С. Л. Семенов, *Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук*: 01.04.10 (М., ИОФАН, 1997).
- [5] W. Weibull, J. Appl. Mech.-Trans. ASME **18**(3), 293 (1951); http://www.barringer1.com/wa_files/Weibull-ASME-Paper-1951.pdf

Поступила в редакцию 2 ноября 2016 г.