

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Байминов Бато Александрович

**«СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ
КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ, ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ
КАК ПОКРЫТИЙ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН»**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС
РАН
Сапожников Дмитрий Александрович

Официальные оппоненты: **Филатов Сергей Николаевич**
доктор химических наук, профессор, проректор по учебной
работе Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российского химико-технологического университета
имени Д. И. Менделеева», г. Москва

Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией термостойких термопластов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт
синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «25» мая 2021 г., в 14 час 00 мин на заседании
Диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени
кандидата химических наук при Институте элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул.
Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, ул.
Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, ученому секретарю.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.250.02,
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный мир невозможно представить без оптоволоконных устройств связи, лазеров и сенсоров, важнейшим элементом которых является кварцевый световод. Благодаря высокой термостойкости, кварцевые световоды можно эксплуатировать в агрессивных условиях при температурах 300°C и выше, например, в нефтегазовой промышленности, авиакосмической технике, машиностроении, энергетике, медицине и т.д. Однако из-за высокой хрупкости кварца и подверженности к образованию микротрещин и прочих дефектов на поверхности световодов, что критически сказывается на их прочности, им необходимы специальные защитные оболочки, среди которых особое место занимают высокотермостойкие полимерные покрытия. Изготавливают такие покрытия преимущественно из ароматических полиимидов (ПИ), полиамидоимидов (ПАИ) или полиамидов (ПА). Эти полимеры отличаются высокими механическими характеристиками в широком интервале повышенных и пониженных температур, радиационной стойкостью и т.д. К настоящему времени подавляющее большинство высокотемпературных первичных (контактирующих с кварцевым волокном) полимерных покрытий оптических световодов изготавливают из ПИ, а ПАИ и ароматические ПА используются крайне редко. Из последних формируют в основном вторичные или внешние защитные оболочки.

Коммерческое изготовление ПИ-покрытий световодов и их эксплуатация сопровождаются рядом проблем, поэтому поиск новых высокотермостойких органорастворимых полимеров, удовлетворяющих комплексу технологических и эксплуатационных параметров, является актуальным и востребованным в области изготовления первичных защитных покрытий кварцевых световодов.

Проблема: традиционно высокотермостойкие полимерные покрытия оптических световодов формируют из нестабильных полиамидокислотных (ПАК) предшественников, которые циклизуются до ПИ в процессе вытяжки световода. Это сопровождается множеством недостатков, включающих

необходимость хранения раствора ПАК при пониженных температурах и его многократного нанесения на световод, неполную имидизацию ПАК и т.д. Кроме того, большинство известных коммерческих ПИ-покрытий имеют неудовлетворительную адгезию к кварцевому волокну, что делает необходимым использование промолтера адгезии – аппрета.

Недостаточность адгезии не возникает у известных к настоящему времени первичных покрытий световодов на основе алифатических или полуароматических ПА, которые формируются преимущественно экструзионными методами из расплавов сложных композиций с добавлением различных компатибилизирующих и сшивающих добавок, эластомеров, фторированных полиолефинов и т.д. Однако их недостаточная термическая устойчивость не позволяет работать при повышенных температурах.

Помимо эксплуатационных условий воздействие высоких температур происходит при изготовлении внешней оболочки высокотемпературных кабелей, внутри которых собираются световоды. В данном случае световод с первичным покрытием может испытывать кратковременный нагрев до температуры $\sim 400^{\circ}\text{C}$ при прохождении через расплав полимера в экструдере.

Целью работы является синтез и исследование свойств новых термостойких органорастворимых ПИ, ПА и ПАИ различного строения, оценка возможности их применения в качестве первичных высокотермостабильных защитных покрытий оптических световодов и сравнение с известным коммерческим аналогом.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Синтезировать и охарактеризовать органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ, потенциально применимые в роли высокотермостойких защитных покрытий оптических волокон.

- Изучить роль карбовых и кремнийсодержащих фрагментов, а также боковых гидроксильных, карбоксильных и галогенсодержащих групп на свойства полимеров и формируемых на их основе покрытий.
- Оценить влияние боковых гидроксильных и карбоксильных групп ПИ на адгезию покрытия к световоду.
- Изучить возможность использования 3,5-диаминобензойной кислоты одновременно в роли мономера и катализатора при одностадийном высокотемпературном синтезе ПИ с 5- и 6-членными имидными циклами в среде амидного растворителя.
- Оптимизировать технологические параметры изготовления полимерных покрытий световодов.
- Сравнить свойства разработанных покрытий с коммерческим аналогом.

Научная новизна работы:

- Синтезированы новые органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ, содержащие карбовые, карбоксильные, гексафторизопропилиденовые группы, а также атомы Si, F и Cl, и исследованы их свойства. Установлено, что комбинация боковых карбовых и карбоксильных групп в строении ПИ позволяет улучшить адгезию полимера к кварцевому световоду без аппрета, при этом не снижая его тепло- и термостойкость.
- Впервые показано, что 3,5-диаминобензойная кислота выступает одновременно в роли мономера и катализатора в одностадийном синтезе ПИ. Высокомолекулярные ПИ формируются в среде N-метил-2-пирролидона, что успешно использовано в изготовлении покрытий *in situ* без выделения и очистки полимеров.

Практическая значимость работы:

- Разработан высокотехнологичный метод изготовления термостойких покрытий световодов, имеющий ряд преимуществ перед традиционным способом: полимерный лак не требует специальных условий хранения,

необходимая толщина покрытия в 5 мкм и более достигается в результате однократного нанесения, при формировании покрытий не протекают процессы циклизации, сопровождаемые выделением побочного продукта, покрытие не имеет дефектных полиамидокислотных фрагментов.

- Установлено, что органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ успешно выступают в роли первичных защитных покрытий оптических световодов.
- Изучена зависимость свойств новых покрытий световодов от строения полимера, его концентрации в наносимом растворе и прочих технологических параметров.
- Выявлено преимущество новых типов покрытий по влагостойкости, а некоторых и по термической устойчивости, в сравнении с существующим коммерческим аналогом.
- Разработанный альтернативный высокотехнологичный способ изготовления высокотермостойких защитных покрытий может быть использован не только для световодов, но и других материалов и изделий.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на V-й Всероссийской конференции по волоконной оптике «ВКВО-2015» (Пермь, 2015), VII-й молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2016), 10th Polyimides & High Performance Polymers. STEPI 10. (Монпелье, Франция, 2016), 10th International Symposium “Polycondensation-2016” (Москва - Санкт-Петербург, 2016), VII-й Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), Всероссийской научно-технической конференции «Оптические технологии, материалы и системы» «Оптотех-2017» (Москва, 2017), 4th European Technical Coatings Congress «ЕТСС-2018» (Амстердам, Нидерланды 2018), I-й Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 2019).

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей, 1 обзор в рецензируемых отечественных и международных научных журналах,

рекомендованных ВАК РФ, представлено 10 устных и стендовых докладов, получены 2 патента РФ.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – постановке задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, изготовлении и тестировании покрытий световодов, обсуждении, анализе и оформлении полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (209 наименований). Работа изложена на 168 странице, содержит 87 рисунков и 14 таблиц.

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНЭОС РАН, при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (№14-13-01273), Российского фонда фундаментальных исследований (№18-29-17035_мк) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, поставлены задачи и определены цели диссертационной работы, отмечена их научная новизна и практическая значимость.

В **литературном обзоре** описаны методы синтеза карбоновых, галоген-, кремний- и карбоксилсодержащих ПИ, а также ароматических ПА, ПАИ и рассмотрена взаимосвязь между строением полимеров и их свойствами. Отмечена роль карбоновых кислот – катализаторов синтеза ПИ. Изложены основные особенности и проблемы в изготовлении высокотермостойких покрытий оптических световодов.

В экспериментальной части приведены методики очистки растворителей, вспомогательных веществ, мономеров, синтеза полимеров. Описаны процессы изготовления лаков и формирования покрытий световодов. Представлены методы исследования свойств полимеров и световодов с полимерными покрытиями. Строение синтезированных полимеров подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

Обсуждение результатов

1. Синтез и свойства полиимидов

Отсутствие к началу данной работы сведений об использовании органорастворимых конденсационных полимеров при формировании термостойких покрытий световодов способствовало поиску подходящих структур среди карбоновых и галогенсодержащих ПИ. На начальном этапе исследований были выбраны ПИ, содержащие гексафторпропилиденовые, флуореновые и фталидные группы, которые обеспечивают полимерам хорошую растворимость при сохранении высоких термических и механических характеристик. Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации (ПК) в *m*-крезоле синтезированы ПИ -1 – ПИ -3 (рис. 1) с выходами $\geq 97\%$.

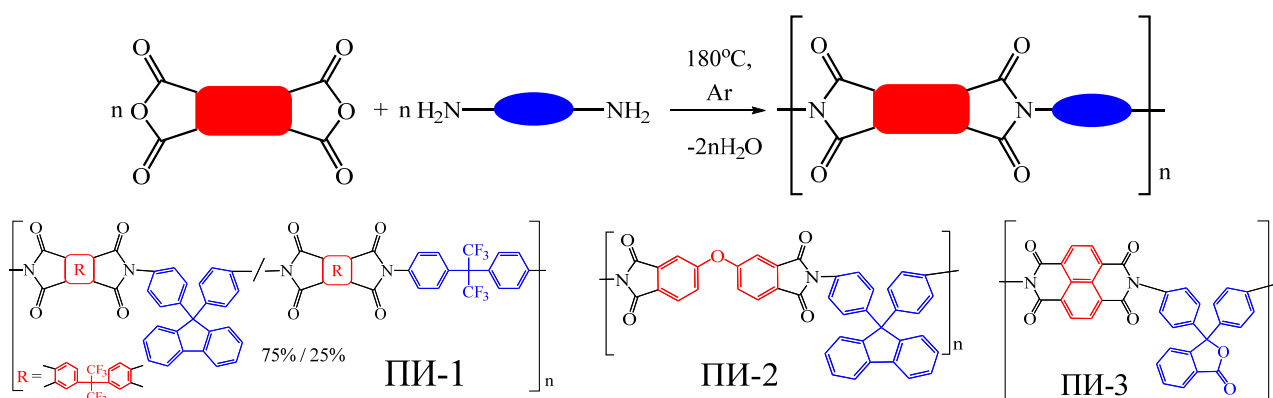


Рис. 1. Общая схема синтеза и строение ПИ-1 – ПИ-3.

На примере ПИ-2 была изучена возможность синтеза полимера с пленкообразующими свойствами в присутствии бензойной кислоты (БК), выступающей в роли катализатора, и без нее. Установлено, что в отсутствие

катализатора полимер с достаточной для формирования прочного покрытия молекулярной массой (ММ) не образуется.

С целью изучения влияния ММ на свойства полимеров и покрытий были синтезированы ПИ с различными значениями логарифмической вязкости (η_{ln}). Методами ТМА и ТГА установлены температуры стеклования (T_c) и 10%-ной термоокислительной деструкции ($T_{10\%}$) полученных полимеров. Изменение η_{ln} в диапазоне 0,4 – 1,7 дл/г для ПИ не отражается на их термических свойствах. Образцы ПИ-1 и ПИ-2 с различной ММ имеют T_c равные 355 и 375°C, а их деструкция достигает 10%-го значения при 530 и 580°C соответственно. Для ПИ-3 не удалось обнаружить T_c до начала деструкции. Синтезированные ПИ образуют пленки с разрывной прочностью $\sigma_p = 90 - 100$ МПа, модулем упругости $E \geq 1,1$ ГПа и относительным удлинением $\varepsilon = 10 \pm 2\%$. ПИ-1 и ПИ-2 растворимы не только в традиционных амидных растворителях, например, N-метил-2-пирролидоне (N-МП), но и в хлороформе (ХЛФ), циклогексаноне (ЦГН) и других. Эти растворители потенциально можно использовать при изготовлении лаков и покрытий.

1.1. Хлорсодержащие полиимиды

Одной из задач при изготовлении датчиков на основе решеток Брэгга является создание оптически прозрачных покрытий световодов. В роли таких покрытий могут выступать хлорсодержащие ПИ, которые, как и хорошо изученные фторсодержащие аналоги, имеют улучшенную оптическую прозрачность при сохранении высоких показателей тепло- и термостойкости.

Одностадийной полициклоконденсацией синтезированы и охарактеризованы ПИ на основе производимых в РФ 2-хлор-1,4-диаминобензола и 2,5-дихлор-1,4-диаминобензола (рис. 2). При взаимодействии 2-хлор-1,4-диаминобензола и диангирида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (диангирида ДФО) образующийся ПИ-4 [$\eta_{\text{ln}} = 0,3$ дл/г (H_2SO_4)] выпадает в осадок уже на начальной стадии реакции.

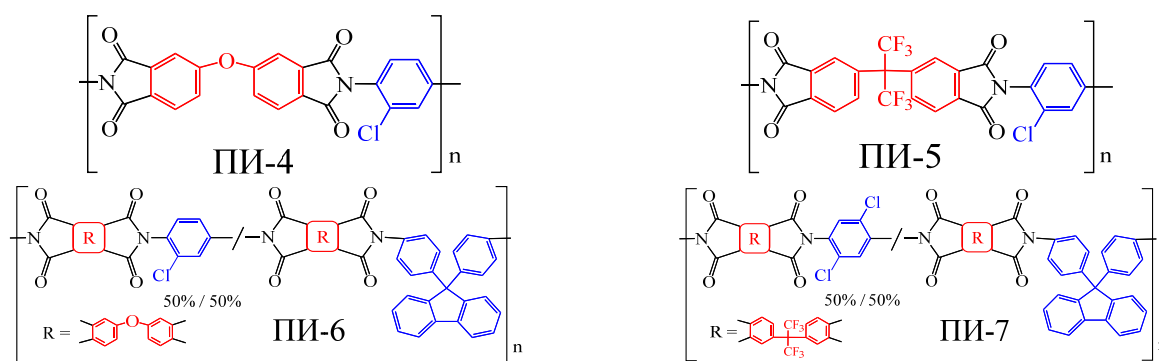


Рис. 2. Структура хлорсодержащих полиимидов.

Для улучшения растворимости хлорсодержащего ПИ-4 и повышения его ММ были апробированы следующие два подхода: введение гексафторпропилиденовой группы в ангидридный фрагмент (ПИ-5) и синтез карбовых сополиимидов с использованием 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (АФЛ) в качестве сомономера (ПИ-6). ПИ-5 и ПИ-6 сохраняли растворимость в реакционной среде на всем протяжении реакции и имели высокие ММ [$\eta_{\text{in}} = 0,7$ (ПИ-5) и $0,9$ дл/г (ПИ-6)]. При существенно большей продолжительности ПК (17 ч.) был синтезирован содержащий остатки 2,5-дихлор-1,4-фенилендиамина органорастворимый ПИ-7 с $\eta_{\text{in}} = 0,4$ дл/г. Увеличение времени ПК с участием таких моно- и дихлорсодержащих производных *n*-фенилендиамина, по-видимому, обусловлено стерическими факторами, усиливающимися при введении двух атомов хлора в *орто*-положение к NH_2 -группам.

Синтезированные органорастворимые ПИ-5 – ПИ-7 независимо от строения хлорзамещенного диамина характеризуются T_c от 320 до 350°C. Относительно низкая термостойкость ПИ-4 ($T_c = 285^\circ\text{C}$), по-видимому, обусловлена низкой ММ ($\eta_{\text{in}} = 0,3$ дл/г). $T_{10\%}$ всех образцов лежат в диапазоне 530 – 565°C. Показано, что наличие в строении ПИ-5 и ПИ-7 гексафторпропилиденовой группы приводит к понижению их термостойкости на 30°C. Вероятнее всего, это обусловлено сильными электроноакцепторными свойствами данной группы, что обеспечивает дополнительную поляризацию макромолекул и, как следствие, их меньшую термическую устойчивость.

Полученные хлорсодержащие ПИ формируют практически бесцветные пленки с высокими значениями разрывной прочности (85 – 100 МПа) и модуля

упругости (1,6 – 2,4 ГПа). Введение атомов хлора в структуру ПИ позволяет получить термостойкие полимеры с высокой оптической прозрачностью (см. раздел 3).

1.2. Кремнийсодержащие полиимиды

Изучено влияние гибкоцепных (олиго)диметилсилоксановых фрагментов и жесткоцепных феноксасилиновых циклов на свойства ПИ.

1.2.1. Синтез кремнийсодержащих диангидридов тетракарбоновых кислот

Предполагалось, что синтез диангидридов с циклическими феноксасилиновыми группами, приводящими к образованию в структуре ПИ пяти конденсированных циклов, будет способствовать формированию пленок и покрытий с высокими термическими показателями.

Синтез кремнийсодержащих диангидридов тетракарбоновых кислот (ТКК) с феноксасилиновыми циклами (рис. 3) не представлял сложностей до стадий получения соединений **5** и **6**. Обнаружено, что при протонировании калиевой соли 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-дифенилфеноксасилина (ТКДФОSi), полученной в результате окисления соединения **4**, происходит разрыв связей Si-C с отщеплением группы Si-Ph₂. Проведение реакции в более мягких условиях (при T≈0°C) позволило получить искомым ТКДФОSi, что подтверждено результатами ¹H ЯМР-спектроскопии.

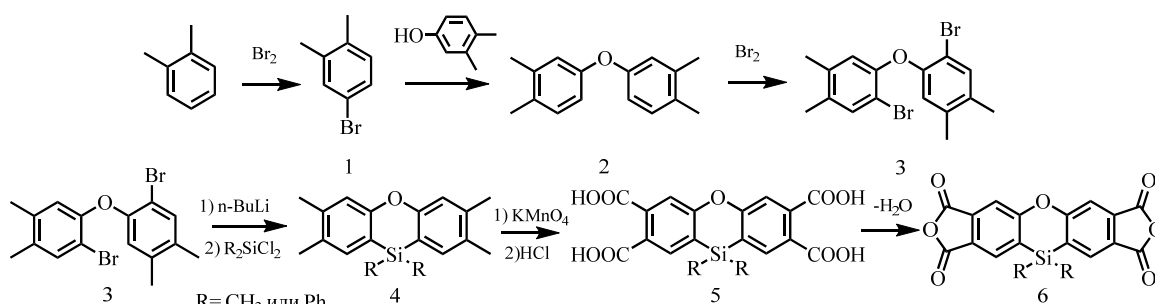


Рис. 3. Схема синтеза кремнийсодержащих диангидридов ТКК.

Ангидридизацию ТКДФОSi осуществляли термообработкой с последующей возгонкой (230-250°C) в условиях декомпрессии (~20 Па) или перекристаллизацией из уксусного ангидрида. В отличие от химической, термическая ангидридизация приводит к образованию смеси требуемого

диангирида ТКК и диангирида ДФО, что свидетельствует о нестабильности ТКДФОSi. При этом доля примеси возрастает с увеличением времени сублимации. Обнаружена селективная растворимость кремнийсодержащего диангирида ТКК в абсолютном диоксане, что успешно использовалось для его очистки.

1.2.2. Синтез и свойства кремнийсодержащих полиимидов

Жесткоцепные ПИ- 8 – ПИ-10 и гибкоцепные кремнийсодержащие ПИ-11 – ПИ-13 получены одностадийным или двухстадийным методами (рис.4). На примере гибкоцепных ПИ-11 – ПИ-13 показано, что способ синтеза незначительно влияет на ММ образующихся полимеров. Так, η_{ln} для ПИ-12, полученного двух- и одностадийным способами, составляют 0,18 и 0,22 дл/г соответственно.

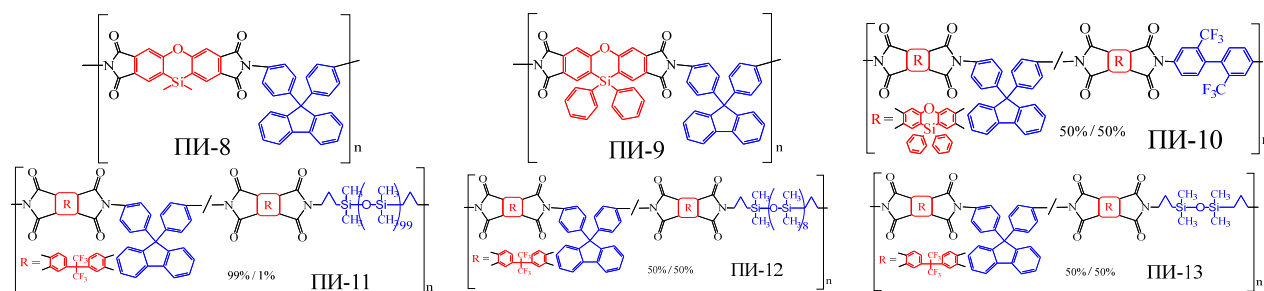


Рис. 4. Структура кремнийсодержащих ПИ.

Введение 1% длинных диметилсилоксановых фрагментов в структуру ПИ-11 не сказывается негативно на его молекулярно-массовых, термических и механических свойствах. В то время как η_{ln} , тепло- и термостойкость ПИ-13 с 50% коротких тетраметилдисилоксановых фрагментов значительно снижаются: 0,3 дл/г, 240°C и 440°C соответственно. Разрывная прочность плёнок из ПИ-12 и ПИ-13 находится в диапазоне от 55 до 60 МПа, а модуль упругости составляет 1,3 – 1,4 ГПа. Введение олигодиметилсилоксановых фрагментов не приводит к увеличению относительной деформации при разрыве.

Жесткоцепные ПИ-8 – ПИ-10 на основе Si-содержащих диангиридов ТКК характеризуются высокими значениями η_{ln} (1,7 – 2,4 дл/г). Как и предполагалось, T_c полимеров находятся в области 430 – 440°C, а $T_{10\%}$

наблюдаются от 550 до 585°C. Введение в ПИ-9 50 мол. % 2,2'-бис-(трифторметил)бензидина вместо АФЛ (ПИ-10) снижает термостойкость полимера на 30°C. Плёночные образцы полимеров имеют $\sigma_p = 90\text{--}120$ МПа, $E = 1,1\text{--}1,5$ ГПа и $\varepsilon = 10\text{--}15\%$.

Все полученные кремнийсодержащие ПИ растворимы в ХЛФ, N-МП (кроме ПИ-8), а ПИ с феноксасилиновыми фрагментами и в ЦГН при нагревании.

1.3 Полиимиды с боковыми гидрокси- и карбоксигруппами

Как будет показано ниже, описанные ранее ПИ не формируют покрытия с необходимой адгезией к световоду. Предполагалось, что введение в структуру ПИ боковых HO- и HOOC-групп улучшит данный показатель, например, за счет образования водородных связей с поверхностью кварцевого волокна.

Одностадийной ПК в *m*-крезоле в присутствии БК синтезированы высокомолекулярные ПИ-14 и ПИ-15 (рис. 5).

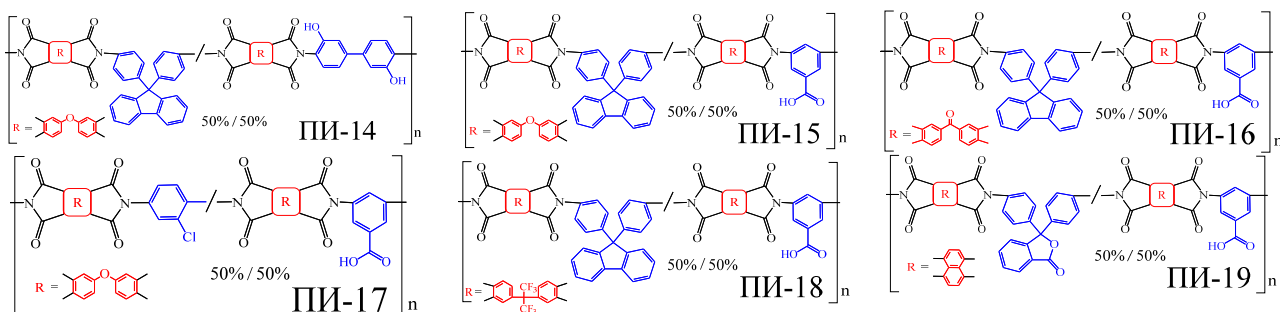


Рис. 5. Полиимиды с боковыми гидрокси- и карбоксигруппами.

Испытания показали, что покрытие из карбоксилсодержащего ПИ-15, в отличие от гидроксилсодержащего ПИ-14, обладает необходимой адгезией к световоду без аппрета и проявляет высокую термостабильность.

Установлено, что 3,5-диаминобензойная кислота (ДАБК) выполняет роль не только мономера, но и катализатора одностадийного синтеза ПИ-15 – ПИ-19 (рис.6). При этом высокомолекулярные карбоксилсодержащие ПИ образуются не только в *m*-крезоле, но и в N-МП. Синтез ПИ в последнем позволил сформировать покрытия из полученных растворов без энерго- и

трудозатратных этапов выделения и очистки полимеров. Для сравнения на рис. 6 приведена зависимость нарастания η_{ln} ПИ-2 на основе диангида ДФО и АФЛ без введения катализатора (бензойной кислоты).

Среди всех синтезированных в N-МП карбоксилсодержащих ПИ лишь ПИ-18 на основе диангида 6F, АФЛ и ДАБК не достигает ММ, достаточной для формирования прочной плёнки ($\eta_{\text{ln}} = 0,44$ дл/г). Хотя в *m*-крезоле ПИ-18 с пленкообразующими свойствами образуется (рис.6, кривая 5). Возможно, в N-

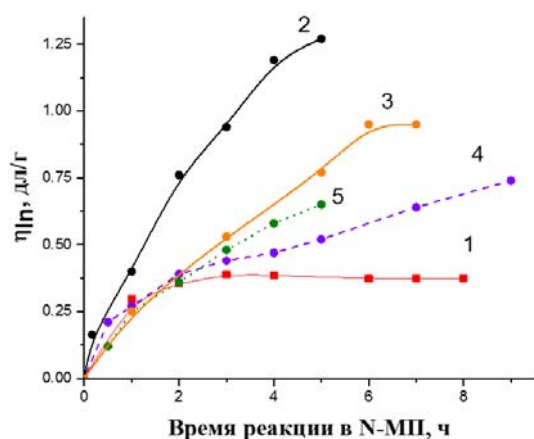


Рис. 6. Логарифмическая вязкость ПИ-2 (1) и карбоксилсодержащих ПИ-15 (2), ПИ-16 (3), ПИ-19 (4) от продолжительности синтеза в N-МП без дополнительного катализатора - бензойной кислоты. Синтез ПИ-18 (5) проводили в *m*-крезоле. При этом наибольшую относительную деформацию при разрыве имеет пленка из фталидсодержащего ПИ-19.

МП диангидрид 6F участвует в побочных реакциях, что снижает ММ образующегося полимера.

Наличие карбоксильных и гидроксильных групп в строении синтезированных ПИ не критично сказывается на их термических свойствах. T_c полимеров находятся в области от 315 до 360°C, а $T_{10\%}$ наступают не раньше 510°C. Сополимеры растворимы в N-МП, а ПИ-14 и ПИ-18 также и в ЦГН. ПИ образуют прочные ($\sigma_p = 95 - 140$ МПа, $E = 0,8 - 2,8$ ГПа) и гибкие пленки ($\epsilon = 10 - 30\%$).

При этом наибольшую относительную деформацию при разрыве имеет пленка из фталидсодержащего ПИ-19.

2. Ароматические полиамиды и полиамидоимиды

Учитывая, что ароматические полиамиды (ПА) обладают повышенной гидролитической стабильностью и, зачастую, не уступают ПИ по термическим характеристикам представлял интерес синтез карбовых органорастворимых гомо- и сополиамидов с целью их апробации в качестве первичных защитных покрытий световодов. К тому же, наличие в структуре полимеров амидной

группы может способствовать образованию водородных связей с поверхностью световода и тем самым придать покрытиям необходимую адгезию.

2.1. Синтез и свойства полиамидов

Низкотемпературной ПК диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот получены ПА, строение которых представлено на рис. 7.

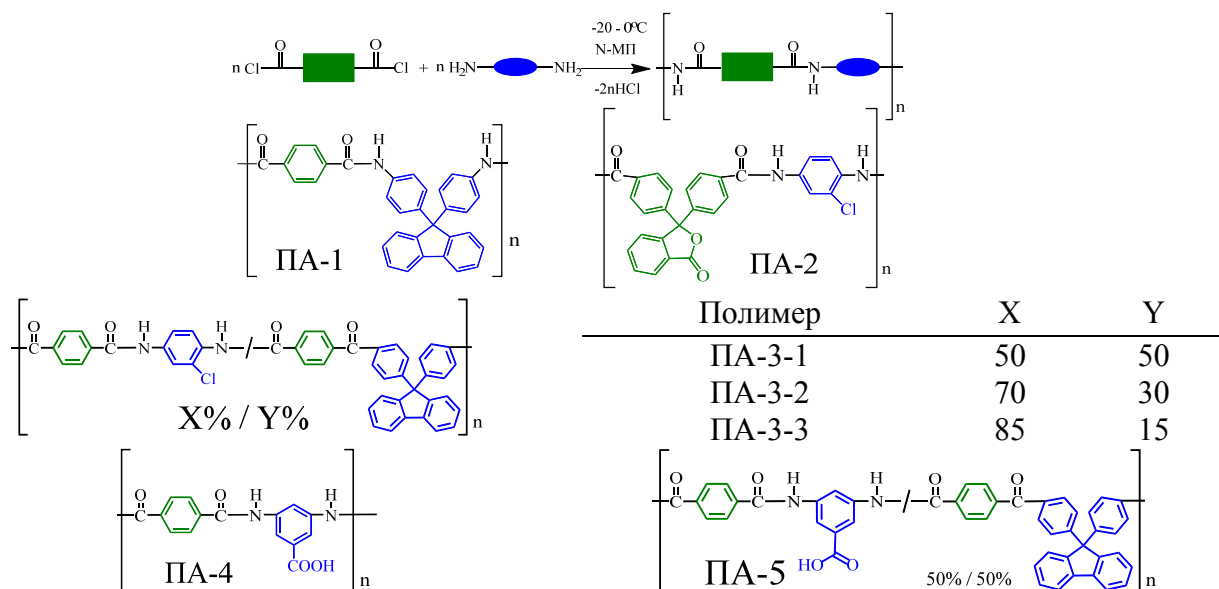


Рис. 7. Общая схема синтеза и строение полученных ПА.

Логарифмические вязкости ПА составляют от 0,8 до 1,8 дл/г. Их T_g находятся в интервале 300 – 390°C, а $T_{10\%} = 425 – 510^\circ\text{C}$. Замена АФЛ на 2-хлор-*n*-фенилендиамин не сказывается на теплостойкости ПА, но снижает его $T_{10\%}$ на 40°C, что, как и в случае описанных выше ПИ, может быть следствием дополнительной поляризации макромолекул. Все ПА растворимы в N-МП. Прочностные свойства ПА плёнок ($\sigma_p = 90 – 140$ МПа, $E = 1,0 – 2,4$ ГПа и $\varepsilon = 8 – 20\%$) сопоставимы с ПИ. Наивысшей разрывной прочностью ($\sigma_p = 230$ МПа) и наименьшим удлинением при разрыве (4%) отличается пленка из ПА-3-3. Раствор данного полимера в N-МП желируется при хранении, а после выделения и высокотемпературной сушки он перестает растворяться в амидных растворителях. Вышеперечисленные эффекты могут быть обусловлены снижением содержания карбовых групп (разрыхляющих упаковку макромолекул) и одновременно с этим увеличением водородных связей (85 мол. % поли-2-хлор-*n*-фенилентерефтамидных звеньев).

2.2. Синтез и свойства полиамидоимидов

Полиамидоимиды (ПАИ), содержащие флуореновые, простые эфирные и гексафторизопропилиденовые группы, получали двухстадийной ПК различных диаминов с дихлорангидридом терефталевой кислоты и диангидридами тетракарбоновых кислот или диаминов с хлорангидридом ангидрида тримеллитовой кислоты и последующей химической циклизацией образующихся полиамидокислот (рис. 8).

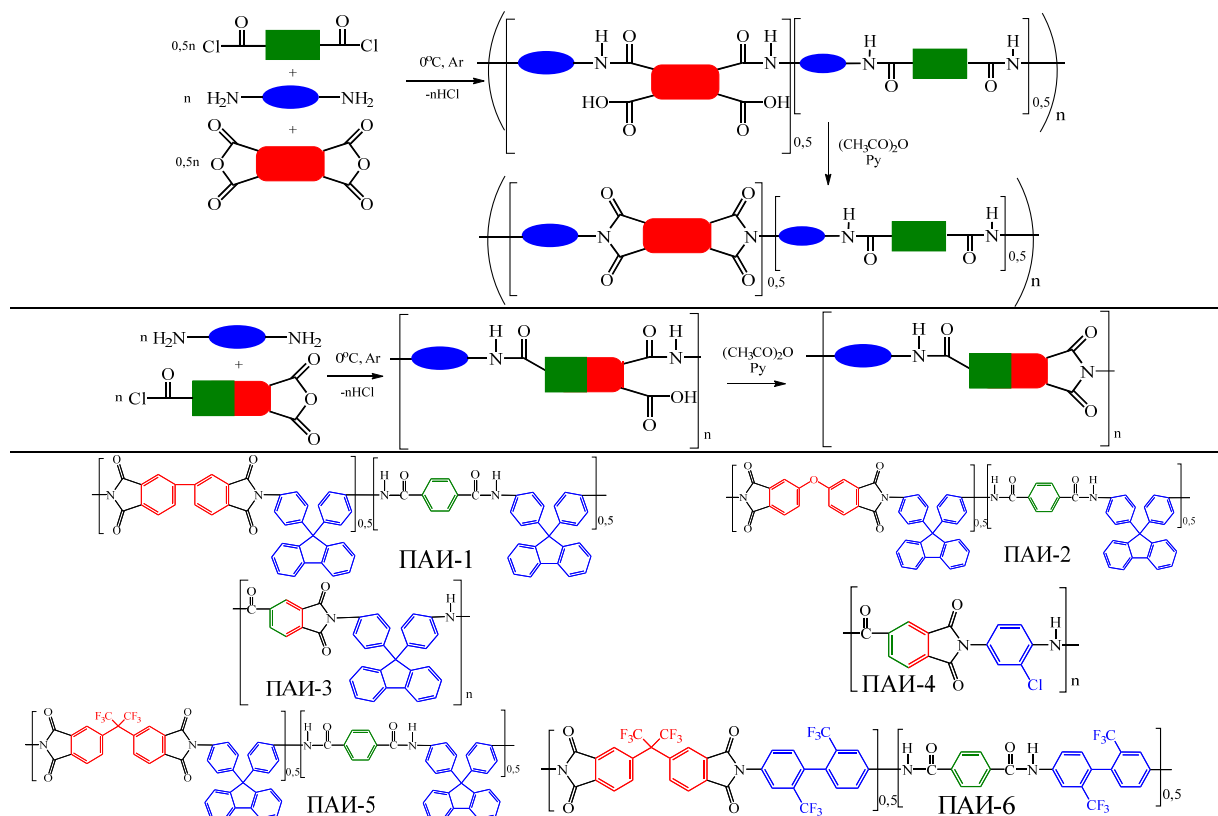


Рис. 8. Общая схема синтеза и строение ПАИ.

Полученные в N-МП полимеры с выходом $\geq 96\%$ имеют логарифмические вязкости от 0,4 до 1,2 дл/г. Они растворимы в N-МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, а ПАИ-2, ПАИ-5 и ПАИ-6 на основе диангидридов ТКК с гибкими мостиковыми группами (-O-, $>C(CF_3)_2$) и в ЦГН. ПАИ обладают высокими тепло- и термостойкостью: T_c находятся в диапазоне от 330 до 390°C, а $T_{10\%}$ от 455 до 540°C. Наличие атомов хлора и фтора в диаминовом фрагменте приводят к снижению термостойкости полимера (270 и 330°C) по сравнению с кардовыми аналогами (370 – 390°C). Отлитые из ПАИ-3 и ПАИ-4 пленки являются хрупкими, что, по-видимому, обусловлено невысокой ММ полимеров ($\eta_{ln} = 0,4$

– 0,5 дл/г). Снижение разрывной прочности плёнок ($\sigma_p = 80 - 90$ МПа) и увеличение их относительного удлинения при разрыве ($\varepsilon = 15 - 25\%$) наблюдается при введении в структуру ПАИ гексафторизопропилиденовых и трифторметильных фрагментов.

3. Оптические свойства полученных полимеров

Традиционный метод изготовления волоконных брэгговских решеток с помощью УФ-излучения подразумевает предварительное удаление ПИ оболочки, поглощающей в данной области, и последующее ее восстановление. Создание покрытий световодов, обладающих оптической прозрачностью в ближней УФ-области значительно упростит существующую технологию.

Наиболее прозрачные пленки из ПИ и ПА (толщиной ~ 30 мкм), содержащих карбонильные, F-, Cl-, $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}-$, HO- и HOOC-группы были исследованы на оптическую прозрачность. Все ПИ пленки характеризуются началом снижения пропускания при длине волны 440 нм. Наибольшую оптическую прозрачность имеют пленки ПИ-5 и ПИ-13. При длине волны 400 нм пропускание у ПИ-5 составляет 67%, а у ПИ-13 – 62% (рис. 9 А).

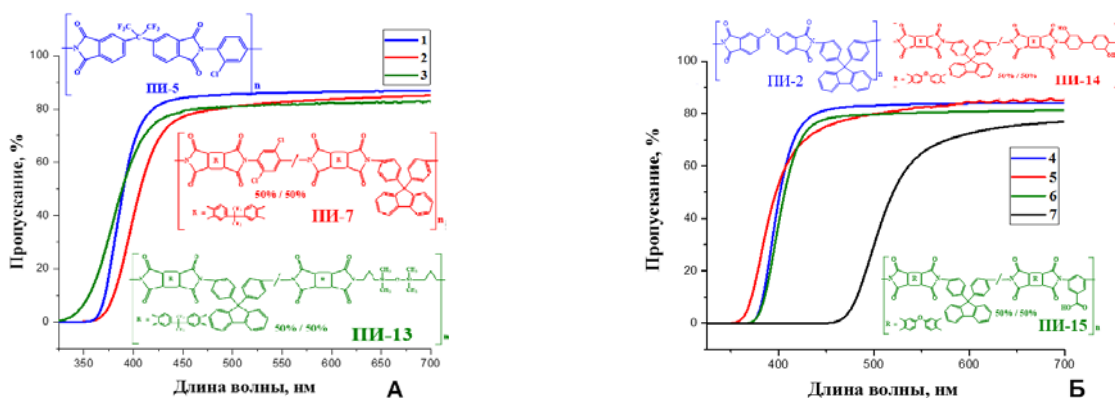


Рис. 9. Зависимость оптического пропускания пленок ПИ-5 (1), ПИ-7 (2), ПИ-13 (3), ПИ-2 (4), ПИ-14 (5), ПИ-15 (6) и пленки ПМ (7) (для сравнения) от длины волны света.

Плётки из полученных органорастворимых ПИ отличаются бóльшей оптической прозрачностью в сравнении с промышленной пленкой ПМ, значительно теряющей в пропускной способности уже при длине волны света равной 540 нм (рис. 9 Б, кривая 7).

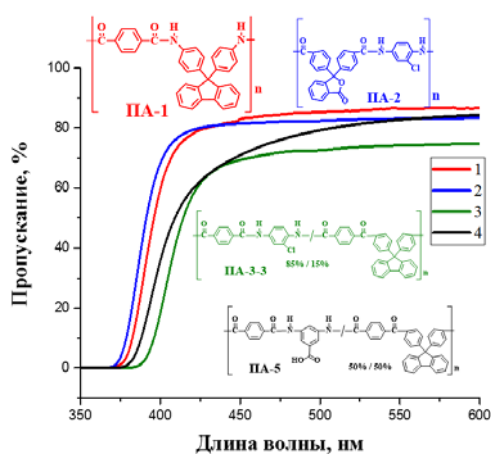


Рис. 10. Зависимость оптического пропускания пленок ПА-1 (1), ПА-2 (2) ПА- 3- 3 (3), ПА-5 (4) от длины волны.

оптических световодов, но и при изготовлении различных смарт-стёкол, сенсоров и других высокотехнологических устройств.

4. Полимерные покрытия световодов и их свойства

Из синтезированных ПИ, ПА и ПАИ были приготовлены лаки в различных растворителях (ЦГН, ХЛФ, N-МП), которые тестировали в процессе изготовления покрытий оптических световодов на специальной вытяжной башне¹. Выбор наиболее подходящего растворителя для изготовления лаков был сделан в пользу N-МП в связи с его универсальной растворяющей способностью, а также существующей технологией изготовления ПИ-покрытий из растворов ПАК в N-МП.

С целью выявления закономерностей формирования гладких однородных покрытий на примере ПИ-2 ($\eta_{in} = 0,6$ дл/г [N-МП]) были изучены реологические свойства растворов с различной концентрацией полимера и оценено качество изготавливаемых из них покрытий. Полученные результаты позволили заключить, что гладкие однородные покрытия образуются при использовании растворов с динамической вязкостью 2400 – 18000 мПа*с, что соответствует 15 – 20 масс. % концентрации ПИ-2 в N-МП. При меньшем содержании полимера имеет место образование капель, а при большем – “гребешков”.

¹ Совместно с к.ф.-м.н., н.с. Косолаповым А.Ф. и д.ф.-м.н. Семеновым С.Л (ИЦВО РАН).

Для большинства формируемых покрытий были определены следующие оптимальные условия нанесения: 1) концентрация раствора полимера в N-МП – 15÷20 масс. %; 2) средняя скорость вытяжки $\sim 10 \pm 2$ м/мин; 3) диаметр вытягиваемого световода – 110 ± 1 мкм; 4) температура в печи – $300 \div 350^\circ\text{C}$; 5) диаметр отверстия фильеры – 250 мкм.

С целью изучения термостабильности и устойчивости к гидролизу изготовленные световоды и коммерческий аналог с ПИ-покрытием (Seam Optec™) подвергали воздействию повышенных температур от 200 до 430°C и деионизованной воды. Такие испытания необходимы для моделирования потенциальных экстремальных условий эксплуатации и формирования оболочки кабелей, датчиков и т.д. Некоторые из полученных результатов представлены ниже.

4.1. Полиимидные покрытия

В рамках проведенного исследования было установлено, что ПИ-1 – ПИ-13 формируют покрытия с недостаточной адгезией к световоду. При испытаниях на термическую устойчивость наблюдается снижение прочности световода, связанное с появлением дефектов в покрытии или частичным отслоением. Для решения этой проблемы был использован γ -аминопропилтриэтоксисилан. На примере аппретированного покрытия из ПИ-2 показано, что после отжига при 250°C в течение 72 ч оно сохраняет $\sim 95\%$ прочности световода в отличие от аналогичного без аппрета $\sim 64\%$ (рис.11).

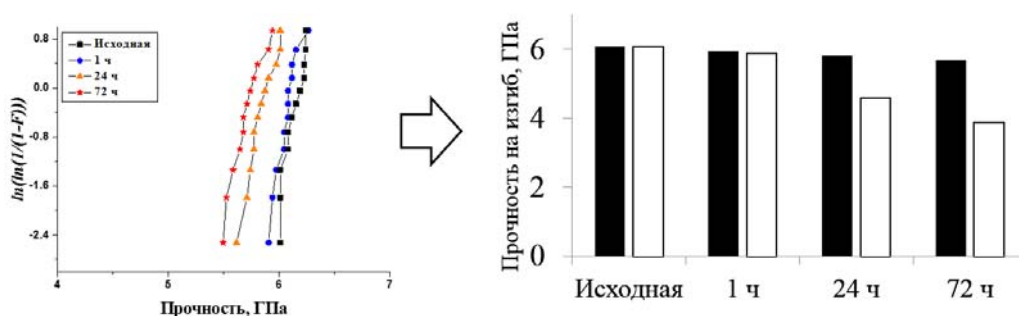


Рис. 11. Термическая устойчивость световодов с покрытием из ПИ-2, в виде графика

Вейбулла (ось абсцисс – прочность, ось ординат – функция Вейбулла, где F – накопленная вероятность разрушения световода) и диаграммы. График и диаграмма (■) для покрытия с аппретом, диаграмма (□) для покрытия без аппрета. $T = 250^\circ\text{C}$.

Введение в структуру ПИ боковых карбоксильных групп позволило улучшить адгезию покрытия к поверхности кварцевого волокна, что исключило необходимость использования аппарата. Благодаря проявленным каталитическим свойствам ДАБК стала возможной реализация нового подхода к изготовлению покрытий, заключающаяся в нанесении *in situ* раствора ПИ непосредственно после его синтеза в N-МП (ПИ-15 – ПИ-19). При тестировании полученных световодов на термическую устойчивость было обнаружено, что они не уступают коммерческому световоду с традиционным ПИ-покрытием (Ceram Optec™), а наиболее термостойкое превосходит его. После отжига при 350°C в течение 24 ч покрытие из ПИ-16 сохраняет свыше 97% от исходной прочности, в то время как коммерческий аналог теряет 13 % прочности (рис.12). Стоит отметить значительную гибкость пленки из ПИ-16 ($\varepsilon = 20\%$), которая, отчасти, обуславливает высокую стойкость покрытия после отжига.

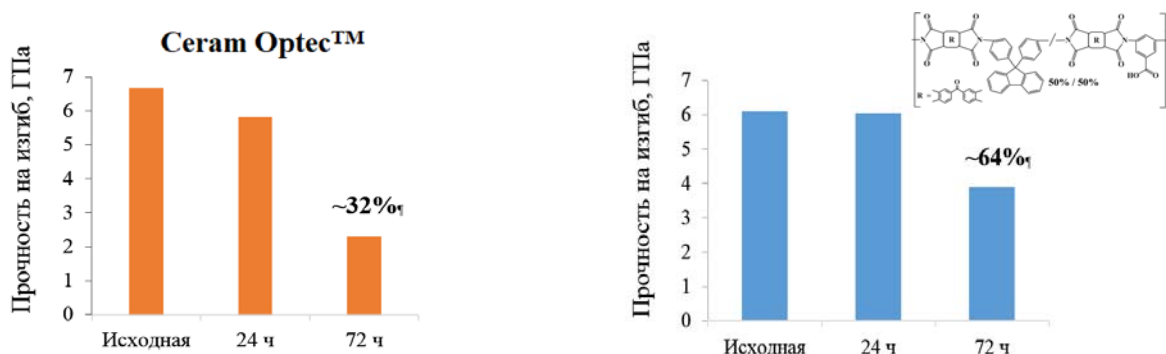


Рис. 12. Прочность образцов световодов с коммерческим ПИ-покрытием (Ceram Optec™) и покрытием из ПИ-16 до и после отжига при 350°C.

4.2. Ароматические ПА и ПАИ в качестве покрытий

Несмотря на то, что термостойкость синтезированных ПА и ПАИ несколько ниже, чем у ПИ, они также успешно выполняют роль высокотермостабильных покрытий световодов без введения аппарата. Наилучшие среди протестированных ПА и ПАИ результаты имеют ПА-2 и ПАИ-6. После отжига в течение 24 ч при 350°C покрытия из ПА-2 и ПАИ-6 сохраняют свыше 70% прочности световодов (рис.13).



Рис. 13. Прочность образцов световодов с покрытием из ПА-2 и ПАИ-6 до и после отжига при 350°C.

4.3. Гидролитические испытания покрытий световодов

Для оценки гидролитической устойчивости покрытий и проверки эффективности защиты были проведены тестирования световодов в деионизованной воде (рис.14). Для сравнения даны результаты аналогичного испытания коммерческого световода с ПИ-покрытием (Ceram Optec™).

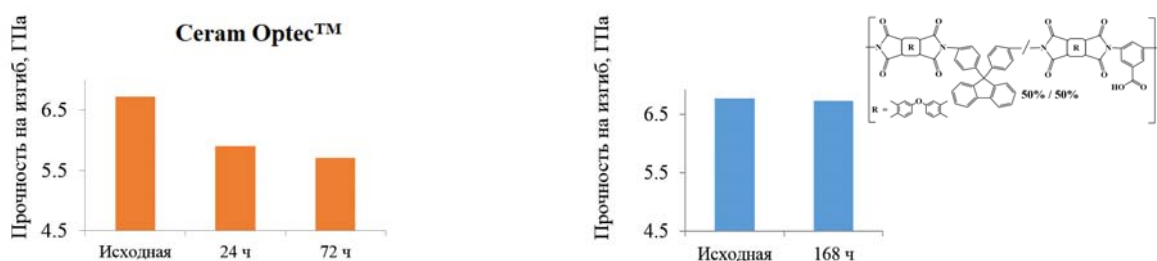


Рис. 14. Прочность образцов световодов с ПИ-покрытием (Ceram Optec™) и покрытием из ПИ-15 до и после выдержки в деионизованной воде.

Высокую стабильность показали как аппретированные ПИ-покрытия, так и покрытия на основе карбоксилсодержащих ПИ-15 – ПИ- 19, а также ПА и ПАИ, изготовленные без аппрета. Все разработанные покрытия превосходят коммерческий аналог по влагостойкости.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ, содержащие кардовые, карбоксильные, гексафторизопропилиденовые группы, а также атомы Si, F и Cl, исследованы их свойства и продемонстрирована перспективность их применения в роли высокотермостабильных защитных покрытий световодов.
2. Получены гомо- и сополимеры с варьируемыми в широком диапазоне молекулярно-массовыми ($\eta_{in} = 0,2 - 2,4$ дл/г), термическими ($240^\circ\text{C} \leq T_{ст} \leq$

390°C; 425°C ≤ T_{10%} ≤ 585°C (на воздухе)), механическими ($\sigma_p = 55 - 230$ МПа, $E = 0,8 - 2,8$ ГПа и $\varepsilon = 5 - 30$ %) и оптическими свойствами.

3. Впервые показано, что в одностадийном синтезе ПИ 3,5-диаминобензойная кислота является мономером и катализатором. Синтез высокомолекулярных ПИ в N-МП позволяет использовать полученные растворы в формировании покрытий *in situ*.

4. Новые покрытия из ароматических ПА, ПАИ и карбоксилсодержащих ПИ обладают необходимой адгезией к кварцевому световоду без добавления аппрета, а их устойчивость зависит не только от адгезионных свойств и термической стабильности полимеров, но и в значительной степени от гибкости формируемых пленок.

5. Выявлено преимущество разработанных типов покрытий по влагостойкости, а для одного из них и по термостойкости в сравнении с коммерческим аналогом.

6. Новые покрытия способны сохранять прочность световодов после продолжительного отжига при температурах до 350°C. Наибольшей термостойкостью, превосходящей коммерческий аналог, обладает покрытие из ПИ на основе диангирида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и 3,5-диаминобензойной кислоты (1,0:0,5:0,5 мол.). После 24 ч воздействия при 350°C оно сохраняет свыше 97% исходной прочности световода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах:

1. Косолапов А.Ф., Пластинин Е.А., Семенов С.Л., Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Высокотехнологичный полиимидный лак для изготовления покрытия волоконного световода // Краткие сообщения по физике ФИАН – 2017. – Т. 44. – № 6. – С. 9–14.

2. Сапожников Д.А., Арутюнова А.О., Байминов Б.А., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. Синтез и свойства хлорсодержащих полиимидов. //

Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 4, – С. 257–262.

3. Sapozhnikov D.A., **Bayminov B.A.**, Zabegaeva O.N., Alekseeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Ya.S. The influence of organosoluble (co)polyimides side functionalization and drawing parameters on the optical fibre coatings formation and properties. // High Performance Polymers. – 2017. – V. 29, – № 6, – P. 663–669.

4. Sapozhnikov D.A., **Bayminov B.A.**, Popova N.A., Zabegaeva O.N., Alekseyeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Vygodskii Ya.S. Synthesis and study of organosoluble aromatic cardo (co)polyamides and their application in the optical fibre primary coating technology. // Macromolecular Symposia. – 2017. – V. 375, – 1700028.

5. Сапожников Д.А., **Байминов Б.А.**, Чучалов А.В., Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. Синтез органорастворимых полиимидов и защитные покрытия световодов на их основе. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62, – № 1, – С. 44-52.

6. Сапожников Д.А., **Байминов Б.А.**, Выгодский Я.С. Высокотермостойкие полимерные покрытия световодов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2020. – Т. 62, – № 2. – С. 166–173.

Патенты:

1. Патент РФ № RU2610503 (С1). Полиимидное покрытие волоконных световодов и способ его изготовления // Опубликовано 13.02.2017. Бюлл. № 5. / Выгодский Я.С., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Попова Н.А., **Байминов Б.А.**

2. Патент РФ № RU2644891 (С1). Покрытия волоконных световодов из ароматических полиамидов и способ их изготовления // Опубликовано 14.02.2018. Бюлл. № 5. / Выгодский Я.С., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Попова Н.А., **Байминов Б.А.**, Косолапов А.Ф., Пластинин Е.А.

Тезисы докладов:

1. **Байминов Б.А.** Кардовые полигетероарилены в качестве покрытий световодов // VII-я молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва, Россия. – 2016. – С. 116.
2. Sapozhnikov D.A., **Vayminov B.A.**, Popova N.A., Semjonov S.L., Erin D.Yu., Kosolapov A.F., Vygodskii Ya.S. Cardo (Co)polyimides and Aromatic (Co)polyamides As The Protective Optical Fibre Coatings. // 10th Polyimides & High Performance Polymers. STEPI 10. – Montpellier, France. – 2016. – CVI-2.
3. **Vayminov B.A.**, Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Alekseeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Vygodskii Y.S. Synthesis and using of organo soluble (co)polyimides in optical fibres coatings production. // 10th International Symposium Polycondensation 2016. – Moscow & St. Petersburg, Russia. – 2016. – PSP 22.
4. **Байминов Б.А.**, Сапожников Д.А., Попова Н.А., Алексеева Д.Д., Семёнов С.Л., Косолапов А.Ф., Пластинин Е.А., Выгодский Я.С. Синтез хлорсодержащих кардовых полигетероариленов и покрытия оптических световодов на их основе. // VII-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017». – Москва, Россия. – 2017. – С. 30
5. **Vayminov B.A.**, Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Vygodskii Ya. S. Organosoluble polyimides and aromatic polyamides as the optical fibre coatings. // 4th European Technical Coatings Congress «ETCC-2018». – Amsterdam, Netherlands. – 2018. – P. 145.
6. Сапожников Д.А., **Байминов Б.А.**, Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., Чучалов А.В., Чайка Е.М., Выгодский Я.С. Синтез и применение некоторых органорастворимых полиимидов. // I-я Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2019. – С. 39