

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

УДК 541.64:535.3:546.212

© 1992 г. П. М. Пахомов, Е. О. Кропотова, А. И. Зубков,  
В. М. Левин, А. С. ЧеголяВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СВЕТОПРОПУСКАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО  
ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Методами оптической спектроскопии исследовано влияние простой и дейтерированной воды на светопропускание ПММА в ИК- и видимой области. Установлено, что вода, сорбируемая ПММА, является слабосвязанной. При этом небольшие количества (до 2%) сорбируемой воды ПММА приводят к значительному снижению светопропускания в полимерном оптическом волокне за счет поглощения на обертоновых колебаниях ОН-связей. Рассмотрено влияние температуры воды и масштабного фактора на характер сорбции.

Полимерные оптические волокна (ПОВ) находят все большее применение в приборостроении, в объектовых и бортовых системах связи, в медицине, при разработке различных датчиков физических величин и т. п. Общим требованием к материалам для ПОВ является их высокая прозрачность, способность к волокнуобразованию и устойчивость к климатическому воздействию. Материалы ядра и отражающей оболочки в бикомпонентном ПОВ должны быть совместимыми при переработке и обладать хорошей адгезией друг к другу. Круг полимеров, удовлетворяющих указанным требованиям, невелик. Это прежде всего ПММА, ПС, их дейтерированные аналоги, полифторакрилаты и сополимеры фторолесфинов. Применение ПОВ в различных областях народного хозяйства определяется их свойствами, среди которых важную роль играет устойчивость и работоспособность при воздействии климатических факторов окружающей среды — влажности, температуры и УФ-света. Известно [1, 2], что наличие воды в ПОВ может значительно понижать их светопропускание в области 500—1000 нм за счет поглощения в области обертоновых колебаний ОН-связей. Так, ПММА, который исследуется в настоящей работе, при комнатных условиях может сорбировать до 2% воды [3]. Хотя количество сорбируемой воды при этом и невелико, оно существенно сказывается на механических, оптических и других свойствах полимера. До сих пор состояние и структура сорбируемой ПММА воды и механизм ее влияния на свойства остаются окончательно не выясненными.

Удобным методом изучения характера взаимодействия молекул воды и полимера является ИК-спектроскопия [4, 5]. Цель настоящих исследований — выяснение влияния увлажнения на ИК-спектр ПММА, используемого в качестве ядра ПОВ, в области основных колебаний групп ОН и установление связи наблюдающихся изменений с изменениями в области обертоновых колебаний групп ОН.

Объектами исследования служили два вида ПОВ: с ядром из ПММА и оболочкой из полифторакрилата (ПФА)  $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_2-CF_2-CHF_2)-]_n$  и с ядром из дейте-

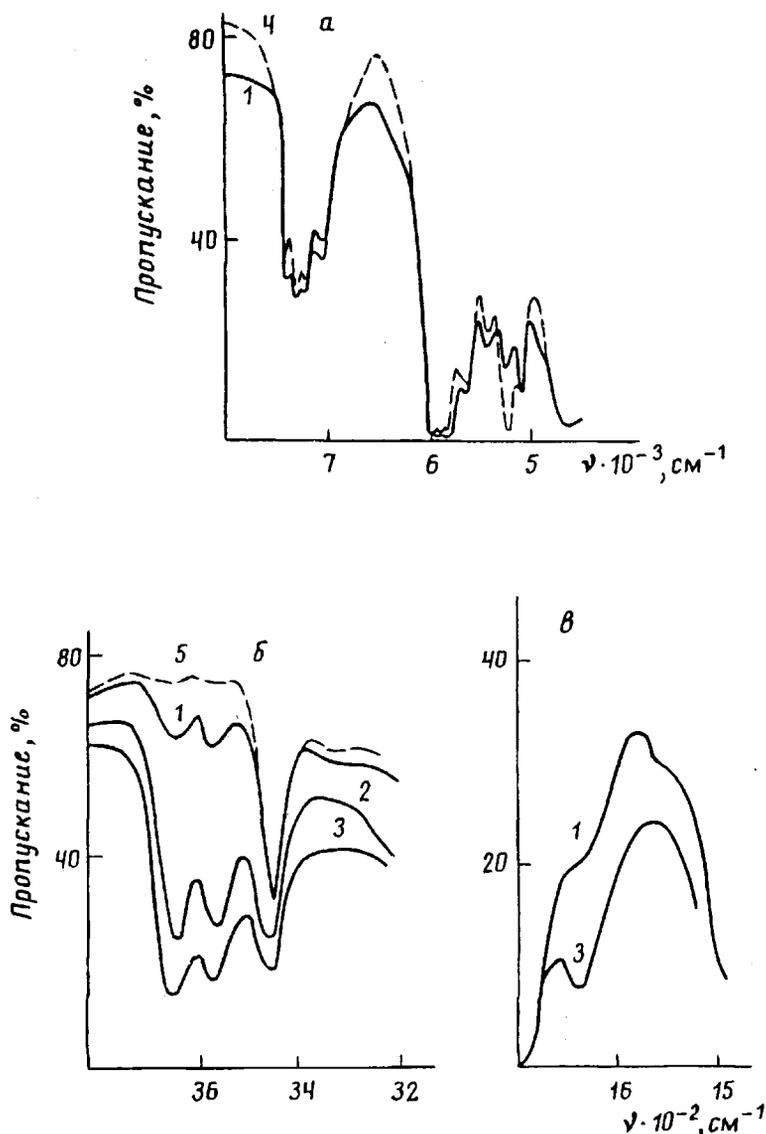


Рис. 1. Изменение ИК-спектра образца ПММА толщиной 1 см (а) и 250 мкм (б, в) при его увлажнении (температура воды 293 К): 1 — исходный образец; 2—4 — время увлажнения 10, 20 мин и 48 ч. соответственно; 5 — время сушки в вакууме над  $P_2O_5$  при 353 К в течение 5 ч

рированного ПММА  $[-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-]_n$  и оболочкой из ПФА, а также пленки ПММА, ПММА<sub>D8</sub> и ПФА различной толщины от 10 до 100 мкм, которые получали из раствора в ТГФ отливкой на стекле. Более толстые пленки (150—300 мкм) готовили прессованием полимерной крошки при 433 К. Диаметр ПОВ составлял 0,38 мм, при этом толщина отражающей оболочки из ПФА равнялась ~0,01 мм. ПММА и ПММА<sub>D8</sub> с  $M_n = 7,1 \cdot 10^4$  получали методом блочной полимеризации в присутствии инициатора (перекись лаурила и додецилмеркаптана). Увлажнение полимерных пленок и волокон осуществляли в дистиллированной ( $H_2O$ ) или дейтерированной ( $D_2O$ ) воде со степенью дейтерирования 99,9%.

ИК-спектры пленок в области  $1000-4000 \text{ см}^{-1}$  записывали на приборе UR-20, а в области  $4000-8000 \text{ см}^{-1}$  — на фурье-спектрофотометре «Перкин — Эльмер» (модель 1760). Спектры полных светопотерь  $T$  ПОВ в интервале длин волн 500—1100 нм получали на установке, описанной в работе [6].

Положение и отнесение ИК-полос поглощения молекул воды, находящихся в различных условиях

H <sub>2</sub> O (пар), см <sup>-1</sup> [4]	H <sub>2</sub> O и D <sub>2</sub> O в ПММА, см <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O (жидкость), D <sub>2</sub> O, см <sup>-1</sup> [4, 7]	Отнесение [7]
7252	7028	6880	$\nu_{as}(\text{OH}) + \nu_s(\text{OH})$
5332	5243	5160	$\nu_{as}(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$
3756	3650	3480	$\nu_{as}(\text{OH})$
3656	3560	3420	$\nu_s(\text{OH})$
—	2720	2630	$\nu_{as}(\text{OD})$
—	2610	2510	$\nu_s(\text{OD})$
1595	1640	1654	$\delta(\text{OH})$
—	1203	1215	$\delta(\text{OD})$

*Примечание.*  $\nu_{as}$  — валентные асимметричные колебания соответствующих группировок,  $\nu_s$  — валентные симметричные колебания,  $\delta$  — деформационные колебания

Помимо оптических методов, процессы сорбции — десорбции воды полимером изучали с помощью весового (гравиметрического) метода.

В ходе проведенных спектроскопических исследований было установлено, что в процессе сорбции воды пленками ПММА и ПММА<sub>D<sub>8</sub></sub> происходит резкое увеличение интенсивности полос поглощения на частотах 7028, 5243, 3650, 3560, 1640 см<sup>-1</sup> (рис. 1), отнесение которых дано в соответствии с работой [7] (таблица). С увеличением продолжительности увлажнения полимера росло количество сорбируемой воды и, как следствие, интенсивность ИК-полос поглощения ОН-колебаний. По окончании увлажнения из-за десорбции воды из полимера наблюдалось практически полное восстановление интенсивности указанных полос до исходного значения. Следует отметить, что в ИК-спектре исходной пленки (рис. 1, спектр 1) также присутствуют полосы поглощения, ответственные за колебания групп ОН. Наличие воды в исходной пленке обусловлено равновесной атмосферной влагой. Эксперимент по принудительному высушиванию пленки, находящейся в пистолете Фишера над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, путем откачки вакуумным насосом показал дальнейшее уменьшение интенсивности рассматриваемых полос поглощения (рис. 1, спектр 5). Причем наиболее существенный спад интенсивности происходил в течение первого часа с момента начала высушивания, после чего интенсивность практически не изменялась.

Характер кинетических изменений интенсивности ИК-полосы поглощения 3650 см<sup>-1</sup> в результате сорбции — десорбции воды пленкой ПММА иллюстрирует рисунок 2 (кривая 1). Видно, что наиболее значительное поглощение воды пленкой ПММА толщиной 250 мкм происходит в течение первых 15 мин, а затем кривая сорбции выходит на насыщение. Процесс десорбции воды из пленки имеет обратный характер. Самые интенсивные изменения количества воды в полимере происходят в первые 10 мин. На процесс сорбции и десорбции воды не оказывала значительного влияния длительность увлажнения. Доля воды, проникающей в пленку ПММА толщиной 250 мкм при ее увлажнении свыше двух суток, была практически такая же, как и при двадцатиминутном увлажнении. Время десорбции воды из пленки при этом также было примерно одинаковым.

Изучение кинетики сорбции — десорбции воды в ПММА гравиметрическим методом (рис. 2, кривая 2) показало полностью совпадающую с ИК-данными картину. Следовательно, ИК-полосы поглощения валентных и деформационных колебаний групп ОН, их обертона и составные частоты

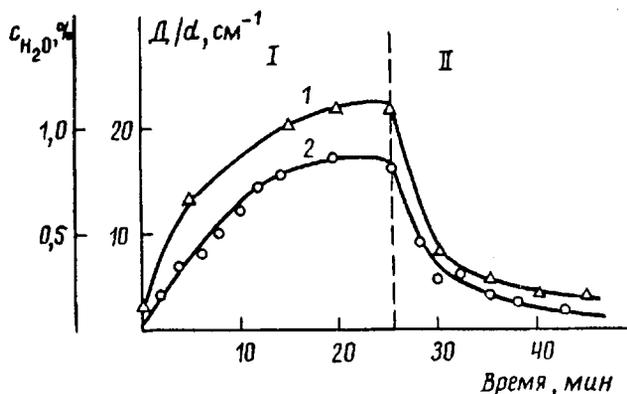


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции (I) — десорбции (II) воды в пленке ПММА ( $d = 100$  мкм) при комнатной температуре по данным ИК-спектроскопии (1) и гравиметрического метода (2)

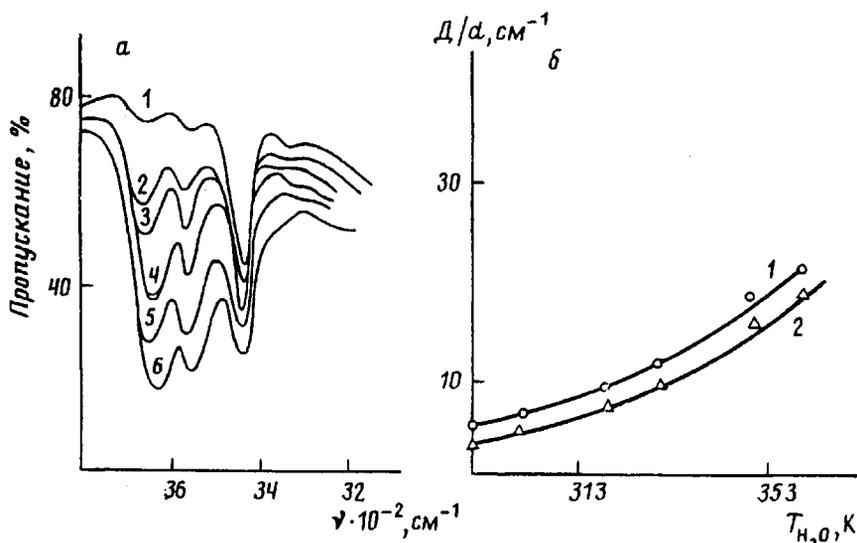


Рис. 3. Изменение пропускания пленки ПММА ( $d = 300$  мкм) после ее увлажнения в течение 3 мин водой с различной температурой (а); изменение ИК-поглощения на частотах 3650 (1) и 3560  $\text{см}^{-1}$  (2) в пленке ПММА ( $d = 300$  мкм) при ее увлажнении в течение 3 мин в зависимости от температуры воды (б). а: 1 — исходная пленка (до увлажнения);  $T = 292$  (2), 307 (3), 331 (4), 354 (5) и 363 К (6)

могут быть использованы для количественного определения сорбируемой воды в ПММА.

На процесс сорбции воды ПММА существенно влияют толщина образца и температура воды. Сорбция воды в полимер является диффузионным процессом, поэтому чем больше толщина образца, тем медленнее устанавливается в нем равновесная концентрация воды. С повышением температуры воды увеличивалось ее содержание в полимере, о чем свидетельствует рост интенсивности ИК-полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями групп ОН (рис. 3, а). Доля сорбируемой ПММА воды монотонно возрастала по мере повышения температуры, вплоть до области расстекловывания полимера (рис. 3, б). Рост температуры опыта приводит к повышению молекулярной гибкости цепей ПММА и подвижности молекул воды, следовательно, возрастает и их способность к диффузии в полимер. При кипячении исследуемых пленок в воде наблюдалась их усадка, они становились мутными и хрупкими. Это может быть связано с близостью температуры кипения воды и температуры расстекловывания ПММА, воз-

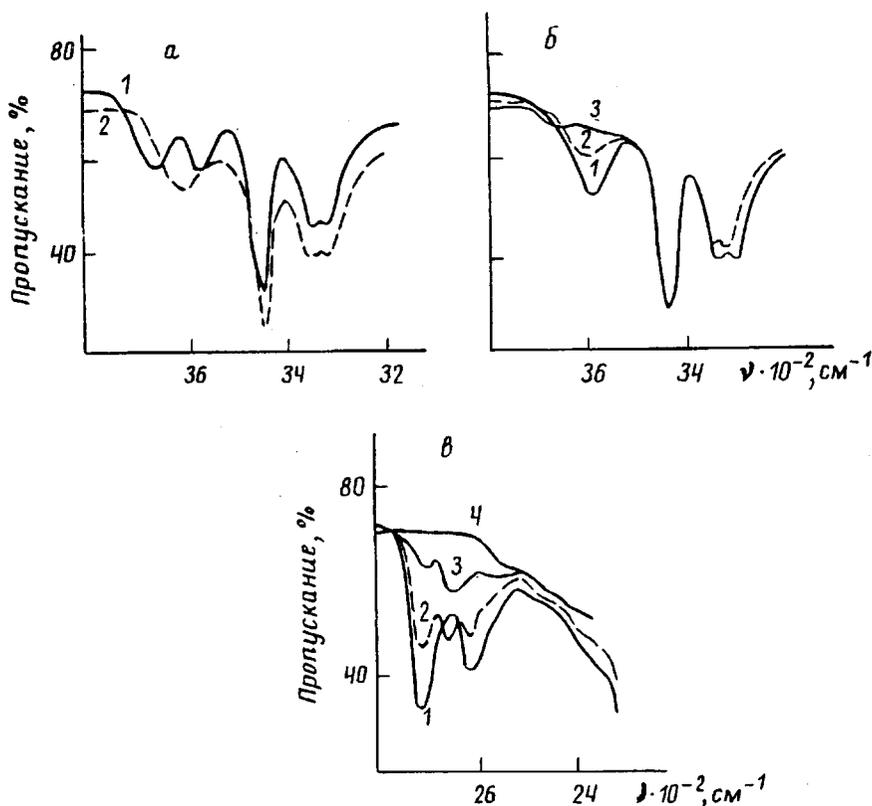


Рис. 4. Изменение пропускания пленки ПММА ( $d = 150$  мкм) в ИК-области после ее увлажнения в  $D_2O$  (а), отдыха в комнатных условиях (б) и повторного увлажнения в  $H_2O$  (в). а — пленка исходная (1) и увлажненная в  $D_2O$  в течение 12 мин (2); б — пленка, увлажненная в  $D_2O$  в течение 12 мин (1), через 10 мин после увлажнения (2), через 25 мин (3); в — пленка, увлажненная в  $D_2O$  в течение 45 мин (1), после повторного увлажнения в  $H_2O$  в течение 5 мин (2) и 16 мин (3); через 5 мин после десорбции  $H_2O$  (4)

возможностью протекания в указанных условиях гидролиза полимерных цепей по эфирной группе [3], а также с возрастанием способности молекул воды к кластерообразованию при проникновении в полимер [8], что также ведет к деструкции материала.

При увлажнении пленок ПММА и ПММА $_D_8$  дейтерированной водой в ИК-спектре наблюдалось появление полос поглощения на частотах 2720 и 2610  $cm^{-1}$  (рис. 4, в, спектр 1), которые соответственно отвечают асимметричным и симметричным колебаниям групп OD [4, 7], одновременное исчезновение полос поглощения для валентных колебаний групп OH и появление новой полосы на частоте 3600  $cm^{-1}$  (рис. 4, а). Причем в результате десорбции дейтерированной воды из полимера происходило восстановление полос поглощения на частотах 3650 и 3560  $cm^{-1}$  и исчезновение полосы на частоте 3600  $cm^{-1}$  (рис. 4, б). Следует также отметить, что, как и в случае  $H_2O$ , при увлажнении рассматриваемых полимеров дейтерированной водой наблюдался существенный рост частоты валентных OD-колебаний по сравнению со свободной  $D_2O$  (таблица, столбец 3).

Опыты по увлажнению пленки ПММА $_D_8$  сначала в тяжелой воде, а затем в  $H_2O$  (рис. 4, в) показали, что в первый момент при увлажнении  $H_2O$  в области OD-валентных колебаний возникает триплет с дополнительным максимумом на частоте 2650  $cm^{-1}$  (спектр 2). При дальнейшем увлажнении образца  $H_2O$  и последующей ее десорбции происходило практически полное исчезновение полос поглощения в рассматриваемой области

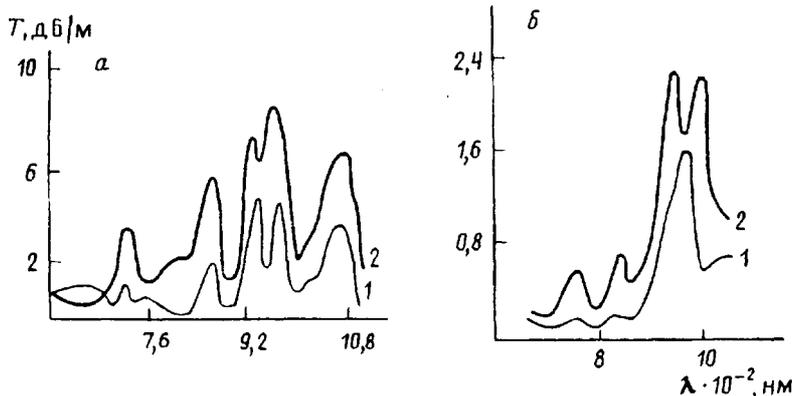


Рис. 5. Спектры полных светопотерь ПОВ на основе ПММА — ПФА (а) и ПММА<sub>D8</sub> — ПФА (б): 1 — исходный образец, 2 — после увлажнения в H<sub>2</sub>O в течение 17 ч

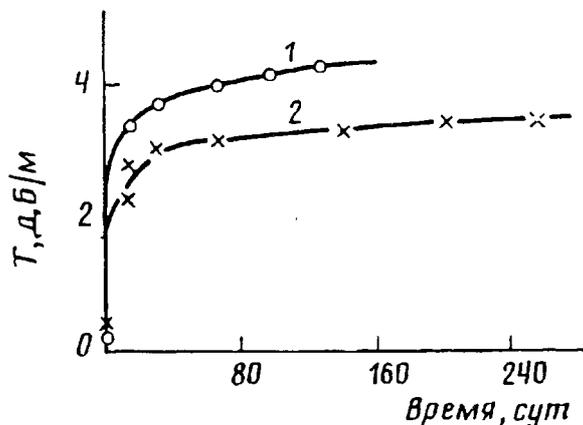


Рис. 6. Кинетические зависимости уровня светопотерь в ПОВ при воздействии H<sub>2</sub>O: 1 — ПММА<sub>D8</sub> — ПФА, 2 — ПММА — ПФА

(спектры 3 и 4). Такие изменения в ИК-спектре для валентных OH- и OD-колебаний можно объяснить следующим образом. Замена атомов H в молекулах H<sub>2</sub>O на D и наоборот происходит довольно быстро, в результате чего устанавливается химическое равновесие  $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ . Появление полос поглощения на частотах 3600 и 2650 см<sup>-1</sup> обусловлено соответственно валентными колебаниями OH- и OD-групп для молекулы HDO. При этом из-за асимметрии самой молекулы HDO дублет, характеризующий  $\nu_s(OH)$  и  $\nu_{as}(OH)$ ,  $\nu_s(OD)$  и  $\nu_{as}(OD)$ , вырождается в одиночную полосу  $\nu(OH)$  или  $\nu(OD)$ , занимающую промежуточное положение.

Таким образом, можно считать установленным, что то небольшое количество сорбируемой ПММА или ПММА<sub>D8</sub> воды (до 2%) при помещении образцов в атмосферу со 100%-ной влажностью, является водой не равновесной, свободной или слабосвязанной. Об этом свидетельствует легкость, с какой происходят процессы сорбции — десорбции воды в полимере и четко выраженный дублет для валентных OH- и OD-колебаний с малой полушириной индивидуальных ИК-полос поглощения. Кроме того, как видно из таблицы (столбцы 1—3), частоты валентных OH-колебаний в ПММА занимают промежуточное положение между парообразной и жидкой водой или водой, сильносвязанной в полимере.

Полимерные световоды, как правило, эксплуатируются в видимой и ближней ИК-области (400—1300 нм), т. е. там, где проявляются обертоны

и составные частоты колебаний групп ОН. Эксперимент по увлажнению ПОВ показал (рис. 5), что и в случае световода вода оказывает значительное влияние на его светопропускание. Проникшая в ПОВ вода проявляется в виде интенсивных полос с максимумами на длинах волн, примерно 920 и 950 нм, которые можно отнести соответственно ко вторым обертонам асимметричных и симметричных валентных колебаний ОН. Кроме того, значительное поглощение при увлажнении наблюдается в области 700—850 нм, где лежат третьи обертоновые колебания групп ОН (об этом свидетельствует значительное снижение интенсивности их полос по сравнению со вторыми обертоновыми колебаниями). Кроме того, во всех случаях наблюдается повышение общего фона светопотерь в результате увлажнения. Причина этого явления может заключаться в росте рэлеевского рассеяния от молекул воды, продиффундировавших в полимер, которое в свою очередь является одним из основных факторов повышения светопотерь в ПОВ [9].

Результаты изучения кинетики сорбции воды ПОВ иллюстрирует рисунок 6. Видно, что качественно характер сорбционных кривых в ПОВ сходен с кинетическими зависимостями, полученными на пленке (рис. 2), однако с количественной точки зрения процессы различаются. В ПОВ сорбционные процессы носят более продолжительный характер. Так, на пленке ПММА толщиной 250 мкм наиболее значительные изменения в ИК-спектре за счет сорбции воды наблюдаются в первые 10—15 мин, а на ПОВ диаметром 380 мкм — в течение 1 ч с момента погружения волокна в воду; объяснением этого количественного несоответствия может служить большая толщина ПОВ и наличие гидрофобной отражающей оболочки из ПФА.

Таким образом, сорбируемая ПММА и ПММА<sub>D</sub> вода приводит к значительному снижению светопропускания ПОВ за счет обертоновых колебаний групп ОН и роста рэлеевского рассеяния на молекулах воды.

Авторы благодарят А. М. Барана и З. Н. Лаврову за предоставленные образцы полимеров и интерес к работе; а также В. И. Якутина за съемку ИК-спектров ПММА в области 4000—8000 см<sup>-1</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avakian P., Hsu W. V., Meakin P., Snyder H. L.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. №. 9. P. 1607.
2. Зубков А. И., Иванова Е. А., Тихонова Т. И.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Волоконная оптика». М., 1990. С. 389.
3. Smith L. S., Scheniz V.//Polymer. 1988. V. 29. № 10. P. 1871.
4. Юхевич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. С. 80.
5. Дехант И., Данц Р. ИК-спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 129.
6. Марюков М. А.//Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 5. С. 1080.
7. Gilbert A. S., Petrik R. A., Phillips D. W.//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 2. P. 319.
8. Хёве Ч.//Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. С. 137.
9. Takemuro T.//Polym. Application. 1987. V. 36. № 3. P. 135.

Тверской государственный  
университет

Поступила в редакцию  
29.11.91

P. M. Pakhomov, Ye. O. Kropotova, A. I. Zubkov,  
V. M. Levin, A. S. Chegolya

#### WATER EFFECT ON LIGHT TRANSMISSION OF POLYMER OPTICAL FIBER

#### Summary

The effect of simple and deuterated water on light transmission of PMMA in IR- and visible regions has been studied by optical spectroscopy methods. Water sorbed by PMMA is shown to be weakly bound. The small amounts of sorbed water in PMMA (up to 2%) result in the essential decrease of light transmission in the polymer optical fiber because of the absorption on overtone vibrations of OII-bonds. The effect of water temperature and scale factor on the character of sorption is discussed.