

УДК 541(14+64):535.3

© 1992 г. П. М. Пахомов, В. А. Фенин, В. М. Левин,  
А. С. Чеголя

## О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРНОМ ОПТИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ ПРИ ЕГО ФОТОЛИЗЕ

Методами ЭПР-, УФ- и ИК-спектроскопии исследован механизм падения светопропускания и его восстановления в полимерном оптическом волокне с ядром из ПММА при воздействии жесткого УФ-излучения. Установлено, что обратимые изменения светопропускания и окраски световода при малых дозах УФ-облучения обусловлены появлением и гибелю макрорадикалов в ПММА (преимущественно алкильного типа). При больших дозах УФ-облучения происходили необратимые изменения окраски и светопропускания световода, что связано с образованием и накоплением хромофорных группировок  $C=C$  и  $C=O$ .

Полимерные оптические волокна (ПОВ) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. Одним из требований, предъявляемых к качеству ПОВ, является их устойчивость к воздействию различных факторов, в том числе и УФ-излучения. Уменьшение светопропускания ПОВ при воздействии жестких излучений представляет серьезную проблему при их использовании.

Известно [1], что под действием УФ-излучения происходит деструкция полимерного материала. Установлено [2], что УФ-облучение ПОВ с ядром из ПММА вызывает его пожелтение и потери светопропускания. При этом УФ-облучение ПОВ малыми дозами вызывало практически обратимые изменения светопропускания, т. е. в результате некоторого «отдыха» светопропускание полностью восстанавливалось, а желтая окраска ПММА исчезала. После УФ-облучения ПОВ большими дозами восстановление светопропускания происходило лишь частично, при этом сохранялась и желтая окраска. С ростом дозы облучения монотонно нарастали необратимые светопотери ПОВ.

Цель настоящей работы — выяснение механизма светопотерь в ПОВ при его фотолизе с помощью методов ЭПР и оптической спектроскопии.

Объектами исследования служили образцы ПОВ с ядром из ПММА ( $M_w = 8,0 \cdot 10^4$ ) и отражающей оболочкой из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Диаметр световедущей жилы составлял 0,4 мм, а диаметр отражающей оболочки 0,01 мм. Образцы ПОВ, намотанные на кварцевый цилиндр диаметром 100 мм, облучали УФ-светом ( $\lambda = 253,7$  нм) от лампы БУВ-15, расположенной coaxialno с цилиндром. Облучение образцов осуществляли на воздухе либо в вакууме при комнатной температуре.

С помощью установки, описанной в работе [3], оценивали общие светопотери  $\alpha$ , а также светопотери за счет поглощения и рассеяния. Общие светопотери в ПОВ до УФ-облучения составляли 0,18 дБ/м на длине волны  $\lambda = 650$  нм. Разделение светопотерь на обратимые  $\alpha_r$  и необратимые  $\alpha_{ir}$  осуществляли в соответствии с работой [4].

ЭПР-спектры получали на спектрометре «Рубин» с рабочей длиной волны  $\lambda = 3,2$  см при комнатной температуре. Образцы облученных ПОВ помещали в кварцевой ампуле в резонатор спектрометра. Концентрацию радикалов определяли сравнением первых моментов спектров

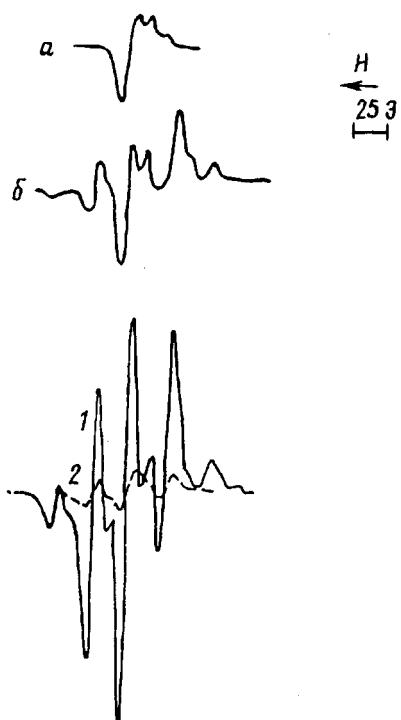


Рис. 1. Спектр ЭПР полимерных оптических волокон с ядром из ПММА при времени УФ-облучения 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в). 1 — спектр образца сразу после облучения, 2 — спектр образца после 140 ч отдыха

Рис. 2. Изменение интенсивности ЭПР-сигнала, характеризующего содержание алкильных радикалов в ПММА, в зависимости от продолжительности УФ-облучения (I) и отдыха (II) (а) и связь между обратимой частью светопотерь в ПОВ и содержанием алкильных радикалов (б)

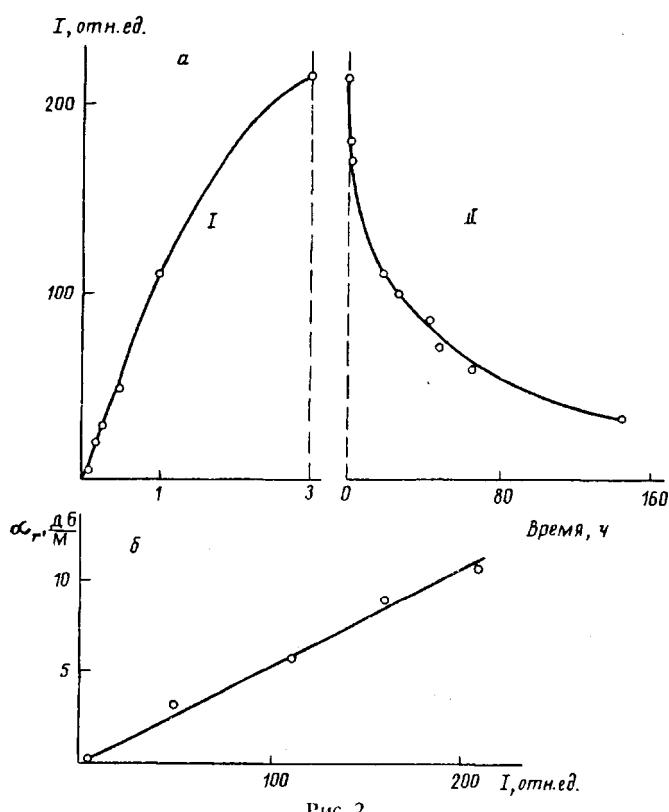


Рис. 2

исследуемых образцов со спектром эталонных монокристаллов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с известной концентрацией неспаренных электронов согласно работе [5].

УФ- и ИК-спектры записывали на приборах «Spcord UV-VIS» и UR-20 соответственно. Образцы для спектральных исследований были в виде пленок различной толщины  $d$ , получаемых из раствора ПММА и ТГФ. Определение концентрации различных поглощающих химических группировок проводили в соответствии с законом Ламберта — Бугера — Бера.

УФ-облучение ПОВ с ядром из ПММА сопровождалось образованием и стабилизацией радикалов, регистрируемых методом ЭПР (рис. 1). После первых пяти минут облучения при комнатной температуре наблюдался спектр, типичный для перекисных радикалов  $\text{ROO}^\cdot$  (рис. 1, а). Концентрация перекисных радикалов составляла  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Увеличение времени облучения до 10 мин приводило к росту концентрации радикалов до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1, б). Сложная форма спектра свидетельствует о том, что он обусловлен суперпозицией спектров нескольких углеводородных радикалов. Дальнейшее увеличение продолжительности (дозы) облучения до 15 и 30 мин, 1 и 3 ч приводило к монотонному росту концентрации радикалов до значений  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1, в). При этом в спектре не появлялись новые линии, а лишь происходило перераспределение интенсивностей отдельных компонент. Форма ЭПР спектра с увеличением дозы все больше приближалась к спектру макрорадикалов алкильного типа  $-\text{CH}_2-\text{C}^\cdot(\text{CH}_3)(\text{COOCCH}_3)$  [6]. При облучении в течение 6 ч концентрация радикалов составляла  $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а их спектр был типичен для концевых алкильных макрорадикалов.

При хранении облученных образцов на воздухе при комнатной температуре происходило монотонное уменьшение до нуля концентрации именно радикалов алкильного типа (рис. 2, а). Новых типов радикалов при этом не наблюдалось. За первые 100 ч хранения концентрация радикалов самопроизвольно уменьшалась в  $\sim 10$  раз, а за 25 суток — практически до нуля.

Известно [1], что наблюдаемые алкильные радикалы обладают высокой реакционной способностью в реакциях полимеризации и окисления с образованием  $\text{ROO}^\cdot$ . Повышенная их стабильность при комнатной температуре обусловлена, по-видимому, особенностями структуры изучаемых образцов, определяющих подвижность радикалов и диффузию кислорода в объем полимера. Рассматриваемые процессы происходят в ПММА ниже температуры стеклования, т. е. в условиях «замороженной» молекулярной подвижности и затрудненной диффузии кислорода воздуха к образовавшимся радикалам.

Другим следствием УФ-облучения ПОВ наряду с падением светопропускания являлось окрашивание образцов в желтый цвет или появление поглощения в видимой области. В литературе [7] окрашивание связывается с возможностью образования радикалов алкильного типа. В прозрачной осветленной части ПММА радикалы отсутствовали, а в окрашенных областях присутствовали. В указанной работе авторы установили, что за устойчивую желтую окраску ПММА при  $\gamma$ -облучении ответственны концевые алкильные макрорадикалы. При этом поглощение обусловлено запрещенным переходом  $\sigma \rightarrow p$  с  $\lambda_{\max} = 425 \text{ нм}$ . Диффузия кислорода воздуха вызывала обесцвечивание полимера и гибель алкильных радикалов за счет цепного процесса, включающего окисление свободных радикалов кислородом и реакцию пероксидных радикалов с полимерной матрицей. Пострадиационное проникновение кислорода в матрицу полимера приводило к появлению отчетливо выраженного диффузионного фронта между поверхностными слоями образца ПММА, обесцвеченными вследствие реакций между кислородом и макрорадикалами, и окрашенную в желтый цвет центральную область, куда еще не попал кислород. Отмечено, что подобные радикалы могут существовать в течение продолжительного времени.

В нашем случае при УФ-облучении появление и гибель концевых макрорадикалов алкильного типа также происходили симбатно с появлением

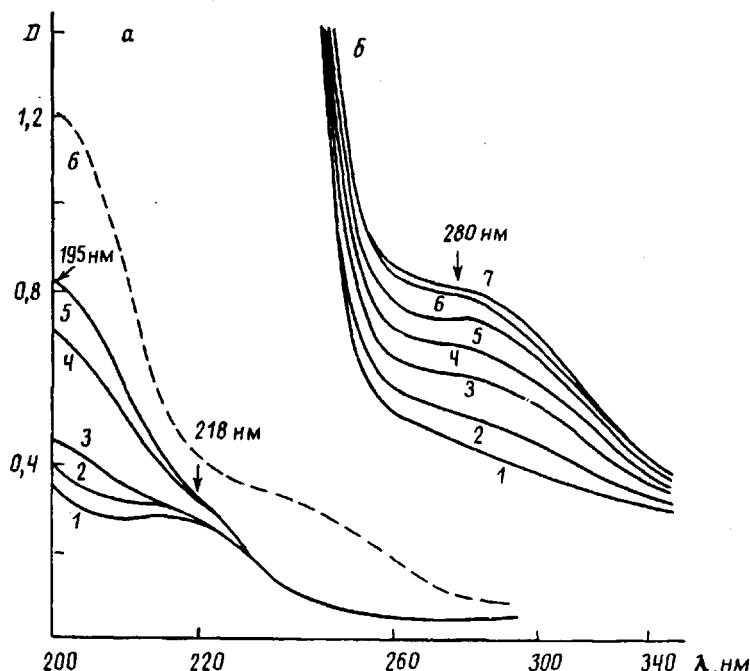


Рис. 3. Изменение УФ-спектра пленки ПММА толщиной 5 (а) и 130 мкм (б) в зависимости от длительности УФ-облучения. а: 1 — исходный образец; 2—5 — образцы, облученные в течение 0,5 (2); 1,5 (3); 4,0 (4) и 5,5 ч (5); б — УФ-спектр ММА с толщиной слоя 1 мкм; б: 1 — исходный образец; 2—7 — образцы, облученные в течение 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5); 5,0 (6) и 6,0 ч (7)

и исчезновением желтой окраски ПОВ. Естественно предположить, что именно радикалы алкильного типа ответственны за обратимые изменения окраски и светопропускания в ПОВ. Действительно, как видно из рис. 2, б, между величиной обратимой части светопотерь и концентрацией радикалов алкильного типа имеется прямопропорциональная связь. Таким образом, сами радикалы указанного типа являются причиной светопотерь ПОВ за счет поглощения на электронных переходах. Например, это может быть запрещенный переход  $\sigma \rightarrow p$  с  $\lambda_{\max} = 425$  нм. Кроме того, как отмечается в работе [8], радикалы алкильного типа интенсивно поглощают свет в области с  $\lambda_{\max} = 200—260$  нм.

После исчезновения макрорадикалов при длительном хранении образца на воздухе при комнатной температуре (более 25 сут) в оптическом спектре ПММА, особенно при больших временах облучения (более 1 ч), можно наблюдать поглощение, обусловленное накоплением в нем хромофорных групп C=C и C=O. Это в первую очередь полосы поглощения с максимумами на длинах волн 195, 218 и 280 нм (рис. 3). В работе [9] полосу с  $\lambda_{\max} = 195$  нм относят к изолированным связям C=C. Коэффициент поглощения связи C=C велик [10], поэтому небольшая их концентрация дает заметное поглощение в указанной области. Рост длины сопряжения и образование полиеновых структур  $-(CH=CH)_n-$  даже с  $n = 2—3$  маловероятно, так как это должно приводить к батохромному сдвигу полосы  $\lambda_{\max} = 195$  нм. Так при  $n = 2$  положение максимума полосы сдвигается до  $\lambda_{\max} = 240$  нм [11], что не наблюдается экспериментально при используемых дозах УФ-облучения. Кроме того, в этой же области происходит поглощение от связей C=C в мономере MMA  $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$  (рис. 3, а, спектр б), который может образоваться в результате реакции деполимеризации под действием УФ-излучения или находиться в полимере в качестве остаточного мономера.

Полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 215$  нм относят [9] к эфирным группам исходного ПММА. В этой же области дают некоторый вклад и связи C=C, причем положение максимума полосы будет зависеть от числа алкильных

заместителей у этиленового ядра  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$  [10]. Коэффициент поглощения

для связей C=C на этой полосе в ~10 раз меньше, чем на полосе 195 нм. В случае ПММА, когда действие света в первую очередь приводит к отрыву эфирной, а не  $\alpha$ -метильной группы [12], образующаяся структура моле-



В результате фотолиза ПММА при разрыве макромолекул могут возникать и концевые ненасыщенные группы  $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}\text{H}_3)$ . Вследствие сопряжения со сложноэфирной группой положение полосы поглощения для них несколько сдвинуто в более длинноволновую область ( $\lambda_{\max} = 217$  нм) [10].

Наряду со связями C=C в ходе фотолиза образуются также ненасыщенные продукты с сопряженными связями C=O, поглощающие свет в более длинноволновой области УФ-спектра ( $\lambda_{\max} = 280$  нм) [1, 10, 13] (рис. 3, б). Это могут быть кето- и эфирные группы в цепи макромолекулы, а также кислотные и альдегидные концевые группировки. Интенсивность поглощения указанных продуктов мала по сравнению с поглощением изолированных связей C=C [10].

Анализ УФ-спектров (рис. 3) показывает, что при фотолизе пленок ПММА на воздухе происходит интенсивный рост полосы поглощения с максимумом на длине волн 195 нм. Это может свидетельствовать о быстром накоплении в полимере хромофорных групп C=C. С меньшей скоростью происходит накопление групп C=O ( $\lambda_{\max} = 280$  нм), что, по-видимому, объясняется протеканием противоположного процесса отщепления сложноэфирных групп в макромолекулах ПММА. Наличие полосы 195 нм в исходном (до облучения) полимере скорее всего указывает на присутствие в нем остаточного мономера. Действительно, вакуумирование образца ( $p = 2 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст.) приводило к заметному снижению интенсивности этой полосы.

Характер накопления групп C=C и C=O в ПММА в зависимости от продолжительности (дозы) облучения иллюстрирует рисунок 4. С ростом дозы происходит монотонное увеличение концентрации групп C=C и C=O, причем более интенсивное для групп C=C. Накопление хромофорных групп C=C и C=O в ПММА носило необратимый характер. В процессе хранения образца после его облучения концентрация групп C=C и C=O оставалась практически неизменной. Желтая окраска образца также сохранялась в процессе длительного хранения. При этом интенсивность окраски была тем выше, чем продолжительней облучение.

Зависимость необратимой части светопотерь в ПОВ от числа образующихся при фотолизе хромофорных групп представлена на рис. 5. Между величиной необратимых светопотерь и концентрацией групп C=O и C=C в ПММА имеется линейная связь, что может свидетельствовать об определяющем влиянии образующихся в результате фотолиза групп C=C и C=O в материале ядра ПОВ на механизм необратимых светопотерь.

При изучении фотолиза ПММА методом ИК-спектроскопии зафиксировано изменение интенсивности полос поглощения в области (1600—1900)  $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания связей C=O и C=C [14]. Анализ образующихся в процессе фотолиза групп C=O и C=C в указанной области ИК-спектра затруднен из-за присутствия очень интенсивной полосы поглощения с максимумом на частоте 1730  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей за валентные колебания C=O в сложноэфирной группировке самой макромолекулы ПММА. Однако с помощью дифференциальной записи ИК-спектра (рис. 6) удалось

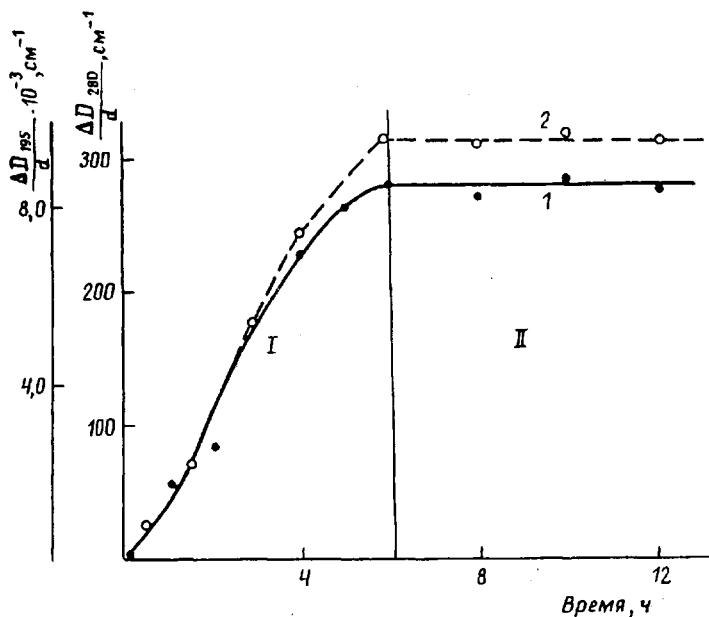


Рис. 4. Изменение экстинкции УФ-полос поглощения на длинах волн 195 (1) и 280 нм (2) пленки ПММА в зависимости от продолжительности УФ-облучения (I) и отдыха (II)

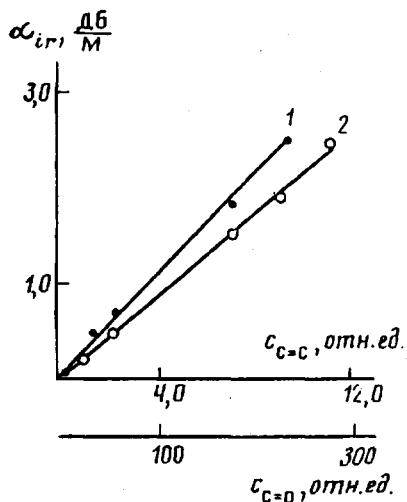


Рис. 5

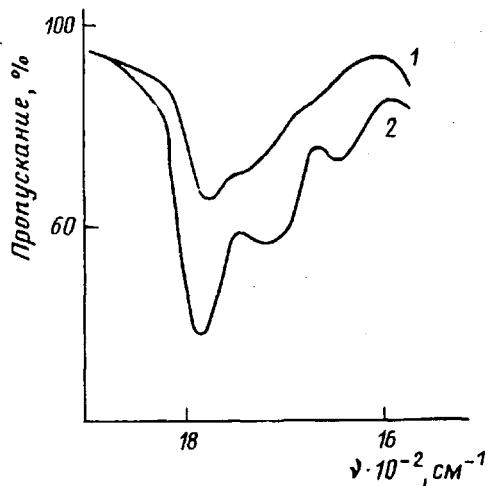


Рис. 6

Рис. 5. Связь между необратимой частью светопотерь в ПОВ и относительным содержанием группировок C=C (1) и C=O (2)

Рис. 6. Дифференцированный ИК-спектр пропускания пленки ПММА: 1 — исходная пленка; 2 — пленка, облученная УФ-светом в течение 24 ч

обнаружить рост интенсивности полос с максимумами примерно на частотах  $1650 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=C связей),  $1720$  и  $1770 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания различных кислородсодержащих C=O-группировок). Следовательно, и метод ИК-спектроскопии подтверждает образование хромофорных групп C=C при больших временах облучения ПММА.

Таким образом, при малых временах УФ-облучения (до 0,5—1,0 ч) светопотеря определяются процессами образования и гибели макрорадикалов в ядре ПОВ. Причем между величиной обратимых светопотерь и концен-

трацией макрорадикалов (преимущественно алкильного типа) имеется линейная связь. Дальнейший рост продолжительности облучения приводил к значительному накоплению двойных связей C=C и C=O в ПММА, интенсивно поглощающих световое излучение в УФ- и видимом диапазонах. Эти процессы определяют необратимую часть светопотерь в ПОВ. Следует иметь в виду, что при интенсивном фотолизе (большие дозы) наряду с рассмотренными процессами в образце могут накапливаться сверхравновесные концентрации газообразных продуктов, происходить структурные изменения (увеличение количества и размеров микротрещин) и т. д., которые также вызывают изменение оптических характеристик ПММА. Но их роль становится определяющей на таких стадиях фотолиза, когда ПОВ не может быть использован в качестве световода.

В заключение авторы благодарят И. И. Малышеву и Ю. В. Глазковского за обсуждение результатов и интерес к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнди Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. С. 187.
2. Пахомов П. М., Каминская Л. А., Марюков М. А., Фенин В. А., Зубков А. И., Левин В. М./Тез. VI Координац. совещ. по спектроскопии полимеров. Минск, 1989. С. 91.
3. Марюков М. А./Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 5. С. 1080.
4. Пахомов П. М., Марюков М. А., Каминская Л. А., Левин В. М./Тр. XXIV Всесоюз. конф. «Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса». Обнинск, 1991. С. 26.
5. Лебедев Я. С./Успехи химии. 1968. Т. 37. № 5. С. 934.
6. Sohma J., Komatsu T., Kashiwabara//J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1965. V. 3. № 4. P. 287.
7. Жданов Г. С., Хамидова Л. Г., Миличук В. К./Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 1. С. 47.
8. Мельников М. Я./Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 12. С. 2915.
9. Михеев Ю. А., Поправко Т. С., Топтыгин Д. Я./Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 148.
10. Rao Ч. Н. Р./Электронные спектры в химии. М., 1964. 264 с.
11. Tsuji K./Adv. Polym. Sci. 1973. V. 12. P. 131.
12. Фролова М. И., Невский Л. В., Рябов А. В./Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 6. С. 877.
13. Беличенко А. С., Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М./Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 89.
14. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна,  
Тверь

Поступила в редакцию  
15.12.91

P. M. Pakhomov, V. A. Fenin, V. M. Levin, A. S. Chegolya

#### ON THE MECHANISM OF LIGHT LOSS IN POLYMER OPTICAL FIBER IN THE COURSE OF ITS PHOTOLYSIS

#### Summary

The mechanism of decrease of light transmission and its reduction in the polymer optical fiber with the PMMA nucleus under the action of hard UV-irradiation has been studied by ESR, UV- and IR-spectroscopy methods. The reversible changes of light transmission and colour of the light guide at small doses of UV-irradiation are shown to be a result of appearance and disappearance of macroradicals in PMMA (presumably of the alkyl type). For high doses of UV-irradiation the irreversible changes of colour and light transmission of the light guide are observed related with formation and accumulation of chromophoric C=C and C=O groups.