

УДК 547.221+535.37

РЕФРАКЦИЯ АМОРФНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПЕРФТОР-2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛА И ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА В ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫХ ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН ВБЛИЗИ 1300 И 1550 нм

В.И. Соколов^{1,2}, А.С. Ахманов^{1,2}, И.О. Горячук¹, С.И. Молчанова¹, Е.В. Полунин³

¹Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия

²Федеральный научный центр НИИ системных исследований РАН, 117218, Нахимовский проспект, д. 36, корп. 1, г. Москва, Россия

³Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский проспект, д. 47, г. Москва, Россия

Аннотация: Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов синтезированы аморфные сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксила и перфторпропилвинилового эфира. С использованием спектроскопической рефрактометрии измерена рефракция (показатель преломления $n(l)$) и материальная дисперсия $dn(l)/dl$, где l - длина волны оптического излучения) сополимеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи $l = 1300$ и 1550 нм. Показано, что они обладают низкими значениями $n(l)$ и малой дисперсией $dn(l)/dl$. Синтезированные сополимеры могут быть использованы в качестве оболочки кварцевых волокон для систем высокоскоростной оптической передачи информации, а также оболочки волноводов из фторсодержащих электрооптических полимеров для высокоскоростных модуляторов света.

Ключевые слова: аморфные перфторированные полимеры, полимеризация при сверхвысоком давлении, рефракция, показатель преломления, дисперсия.

Введение

Аморфные перфторированные полимеры, обладающие высокой прозрачностью, низким показателем преломления $n(l)$ и малой дисперсией $dn(l)/dl$ в «телекоммуникационных» областях длин волн l вблизи 1300 и 1550 нм, перспективны для использования в различных устройствах высокоскоростной оптической передачи информации [1-4], например, в качестве оболочки световедущих кварцевых волокон. При

этом высокая прозрачность перфторполимеров обеспечивает низкий коэффициент затухания оптического сигнала при его распространении по волокну, а низкая дисперсия показателя преломления обеспечивает широкую полосу и высокие скорости передачи данных, которые могут достигать нескольких Тбит/сек на канал по одному одномодовому волокну [5]. Кроме того, перфторированные полимеры характеризуются более высокой химической стойкостью и более устойчивы к влиянию повышенной температуры, чем их углеводородные аналоги, поскольку связь С- F в молекуле полимера является более прочной, чем связь С- H .

Хотя в лабораторных условиях были разработаны различные типы аморфных перфторированных гомо- и сополимеров (см., например, [6], патенты США и Европейского патентного общества [7-9]), ассортимент коммерчески производимых и, следовательно, доступных материалов такого типа весьма ограничен. Аморфные перфторполимеры, насколько нам известно, промышленно производят только несколько компаний, таких как DuPont (полимеры типа Teflon AF), Asachi Glass (Cytop), Solvay (Hyflon AD). Это связано со сложным технологическим процессом синтеза, низким выходом полезного продукта, и как следствие, высокой стоимостью таких полимеров. В России для создания аналогичных продуктов применяется метод термической полимеризации при сверхвысоком давлении, разработанный в Институте Органической Химии РАН. Метод позволяет синтезировать полимеры практически из всех известных в настоящее время перфторированных мономеров, в том числе из тех, которые вследствие стерических затруднений не вступают в реакцию радикальной полимеризации при обычных условиях. Ранее с использованием сверхвысокого давления (6,8-20 тыс. атм.) был синтезирован гомополимер перфторстирола [10]. В дальнейшем этим методом впервые были синтезированы аморфные гомополимеры гексафторпропилена [11] и перфторизопропилвинилового эфира [12], а также сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира [13]. В настоящей работе впервые проведено исследование рефракции (показателя преломления $n(l)$ и дисперсии $dn(l)/dl$) этих сополимеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи $l = 1300$ и 1550 нм. Показано, что данные вещества обладают низкими значениями n и $dn(l)/dl$ (меньшими, чем у кварца), что позволяет использовать их в качестве оболочки кварцевых волокон в системах высокоскоростной оптической передачи информации, а также для формирования оболочки волноводов из фторсодержащих электрооптических полимеров для высокоскоростных модуляторов света.

Синтез аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира при сверхвысоком давлении и исследование их свойств

Для получения сополимеров использовались мономеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксол D1 и перфторпропилвиниловый эфир E1 производства компании «ПиМ Инвест» [14], Рис. 1. Данные мономеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости, степень их химической чистоты составляла более 98%.

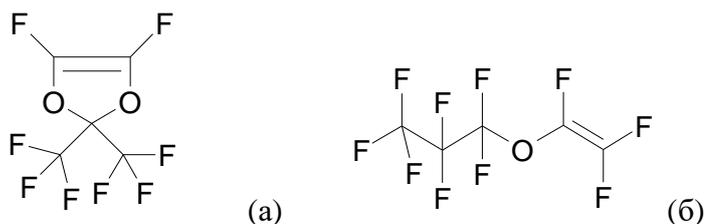


Рисунок 1. Перфторированные мономеры: перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксол D1 (а), перфторпропилвиниловый эфир E1 (б), использованные для синтеза сополимеров.

Синтез проводился при давлении 13,5 тыс. атм. и температуре 55°С в течении 15 суток без использования каких-либо инициаторов. Предварительно мономеры перегонялись в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором реакции радикальной полимеризации. После этого мономеры в заданном молярном соотношении наливались в тефлоновую ампулу объемом 2,5 см³, которая плотно закрывалась тефлоновой крышкой и помещалась в пресс-форму. Для обеспечения герметичности реакционного объема использовались уплотнительные прокладки из фторопласта. Схема синтеза сополимеров представлена на Рис. 2.

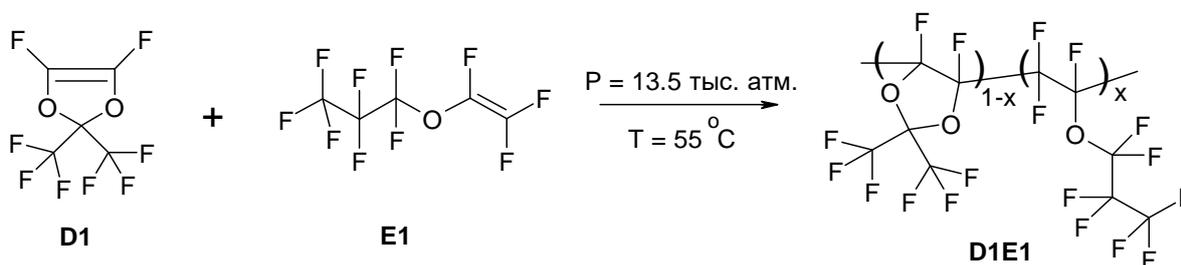


Рисунок 2. Схема синтеза и фрагмент структуры перфторированного сополимера D1E1, изготовленного методом сверхвысокого давления. x – молярная концентрация перфторпропилвинилового эфира E1 в сополимере.

Процесс радикальной сополимеризации мономеров D1 и E1, сопровождающийся усадками реакционной смеси, контролировался датчиком перемещения пуансонов в пресс-форме. После окончания реакции, полученный сополимер выгружали из ампулы и

выдерживали под вакуумом при температуре 100°C до постоянного веса. При этом происходило удаление из сополимера остаточных мономеров и легко летучих побочных продуктов реакции. На Рис. 3 приведен типичный ЯМР спектр синтезированного сополимера D1E1 в перфторбензоле, полученный на приборе «Bruker AM-300» (282,40 МГц для ^{19}F). Соотношение интегральных интенсивностей CF_3 -групп диоксольного (-82,7 м.д.) и эфирного (-84,8 м.д.) фрагментов цепи показало, что молярная концентрация перфторпропилвинилового эфира в сополимере составляет $x \approx 0,39$. Выход полезного продукта, определяемый как отношение веса сополимера после выдерживания под вакуумом при 100°C к весу помещенной в реакционную ампулу смеси мономеров, составил 69%.

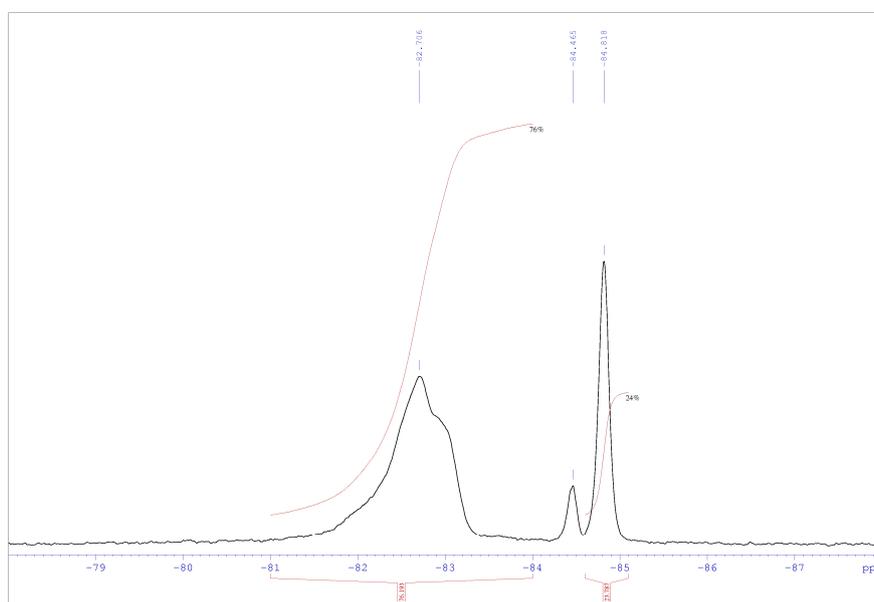


Рисунок 3. ЯМР спектр сополимера D1E1 с $x \approx 0,39$, синтезированного методом сверхвысокого давления. Спектр получен на приборе «Bruker AM-300» (282,40 МГц для ^{19}F) в перфторбензоле.

Структурная диагностика перфторированных сополимеров D1E1 проводилась методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). На Рис. 4 представлена типичная дифрактограмма, полученная для сополимера D1E1 с $x = 0,39$ в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 5 - 100$ град. Видно, что дифрактограмма не содержит резких пиков, но имеет широкие «галы» вблизи $2\theta \approx 10, 14$ и 40 град. Отсутствие резких пиков свидетельствует об аморфности сополимера.

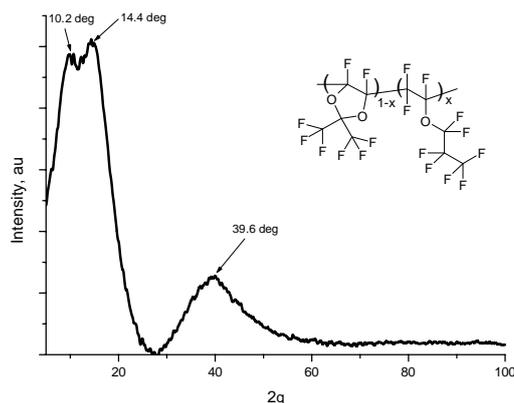


Рисунок 4. Дифрактограмма сополимера перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфтор-пропилвинилового эфира с $x \approx 0.39$, измеренная на дифрактометре Rigaku Miniflex600. q - угол падения рентгеновского луча на образец.

Для оценки молекулярного веса сополимера D1E1 был измерен средний гидродинамический диаметр макромолекулярных глобул в перфтордеклине. Измерения выполнены методом динамического светорассеяния с использованием анализатора частиц/белков Brookhaven при освещении лазерным пучком с длиной волны 640 нм. На Рис. 5 представлена типичная гистограмма распределения глобул по размерам. Из Рис. 5 следует, что средний размер глобулы составляет 18 нм, т.е. сополимер D1E1 можно отнести к классу высокомолекулярных веществ.

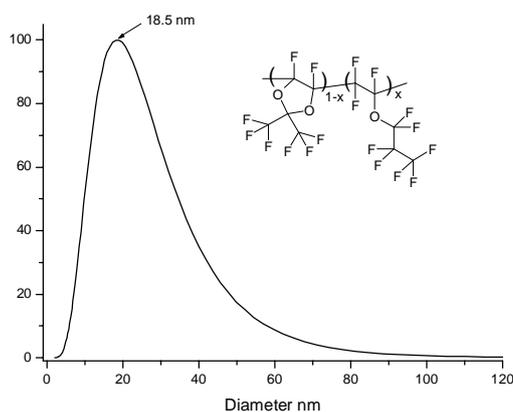


Рисунок 5. Гистограмма распределения макромолекулярных глобул сополимера D1E1 с $x = 0,39$ по размерам, измеренная методом динамического светорассеяния в перфтордекалине.

Исследование рефракции аморфных перфторированных сополимеров вблизи 1300 и 1550 нм с использованием спектроскопической рефрактометрии

Измерение показателя преломления $n(l)$ и дисперсии $dn(l)/dl$, где l - длина волны оптического излучения, сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторпропилвинилового эфира проводилось с использованием спектроскопического рефрактометрического комплекса, созданного на базе многоволнового рефрактометра DR-M2/1550 производства фирмы Atago (Япония). Рефрактометр был оснащен InGaAs CCD камерой C10633 (HAMAMATSU), чувствительной в диапазоне длин волн 900-1600 нм. Источником света служила галогеновая лампа мощностью 250 Вт, расположенная в непосредственной близости от входной щели монохроматора M266 (Solar Laser Systems, Белоруссия). К выходной щели монохроматора был присоединен специальный многожильный волоконно-оптический кабель, включающий 7 кварцевых оптических волокон с диаметром световедущей жилы 1,0 мм. На торце кабеля, обращенном к выходной щели монохроматора, жилы были расположены в виде линии, параллельной щели. На другом торце кабеля, который использовался для подсветки образца, нанесённого на рабочую грань измерительной призмы рефрактометра, жилы были расположены в виде круга. Такая конструкция обеспечивала эффективный сбор монохроматического излучения, что позволяло проводить измерение показателя преломления сополимера в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи $l = 1300$ и 1550 нм [15].

Отметим, что значения n , полученные на рефрактометре DR-M2/1550 по шкале n_D (589,3 нм) необходимо пересчитать в «истинные» значения показателя преломления n с использованием соотношений [15]

$$\sin(b) = \pm n_D \cos(a) \sqrt{N_D^2 - n_D^2} \sin(a) \quad , \quad (1)$$

$$n_l = \sqrt{N_l^2 - \sin^2(b)} \sin(a) \pm \sin(b) \cos(a) \quad . \quad (2)$$

Здесь b - угол, который предельный луч образует с нормалью к выходной грани измерительной призмы, N_D – показатель преломления материала измерительной призмы на длине волны 589,3 нм, a - преломляющий угол призмы, N_l дисперсионная зависимость материала призмы. Верхний и нижний знаки в формулах (1), (2) соответствуют случаям, когда выходящий из измерительной призмы предельный луч отклоняется в сторону преломляющего угла призмы или в противоположную сторону соответственно.

Преломляющий угол измерительной призмы $a = 63^\circ 0' \pm 3'$ и её показатель преломления $N_D = 1,74064 \pm 0,00002$ были измерены на спектроскопическом гониометре

ГС-5. Дисперсионная зависимость N_l материала призмы в инфракрасной области спектра аппроксимировалась формулой Коши

$$N_l = P_1 + P_2/l^2 + P_3/l^4, \quad (3)$$

в которой коэффициенты полагались равными $P_1 = 1,6934$; $P_2 = 2,7 \cdot 10^4 \text{ нм}^2$; $P_3 = -5,1 \cdot 10^9 \text{ нм}^4$.

При измерении показателя преломления сополимеров D1E1 подсветка образца, нанесенного на измерительную призму рефрактометра DR-M2/1550, осуществлялась как через осветительную призму, так и со стороны измерительной призмы, Рис. 6. Результаты измерений усреднялись.

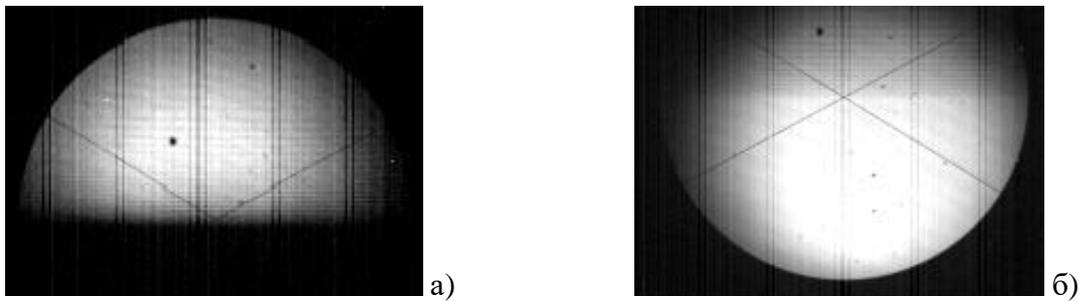


Рисунок 6. Вид перекрестия и границы светотени в поле зрения InGaAs камеры при измерении показателя преломления сополимера D1E1 с $x = 0,39$ на длинах волн $l = 1275 \text{ нм}$ (а) и 1550 нм (б). Подсветка образца, нанесенного на измерительную призму рефрактометра, производилась через осветительную призму (а) и со стороны измерительной призмы (б).

На Рис. 7 представлены зависимости показателя преломления $n(l)$ аморфного перфторированного сополимера D1E1 с молярной концентрацией эфира $x = 0,39$ в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1300 и 1550 нм. Спектральная ширина освещающего излучения, определяемая шириной щелей монохроматора, составляла 5,8 нм при измерениях вблизи 1300 нм и 8,7 нм вблизи 1550 нм. Из Рис. 7 следует, что показатель преломления сополимера лежит в пределах $n = 1,3160 - 1,3165$ в диапазоне 1250 - 1350 нм и $n = 1,3159 - 1,3160$ в диапазоне 1500 - 1600 нм. Эти значения существенно ниже, чем показатель преломления кварца $n = 1,447$ и $n = 1,444$ вблизи 1300 и 1550 нм соответственно [16]. Таким образом, сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфтор-пропилвинилового эфира могут быть использованы в качестве оболочки кварцевых волокон для систем высокоскоростной оптической передачи информации.

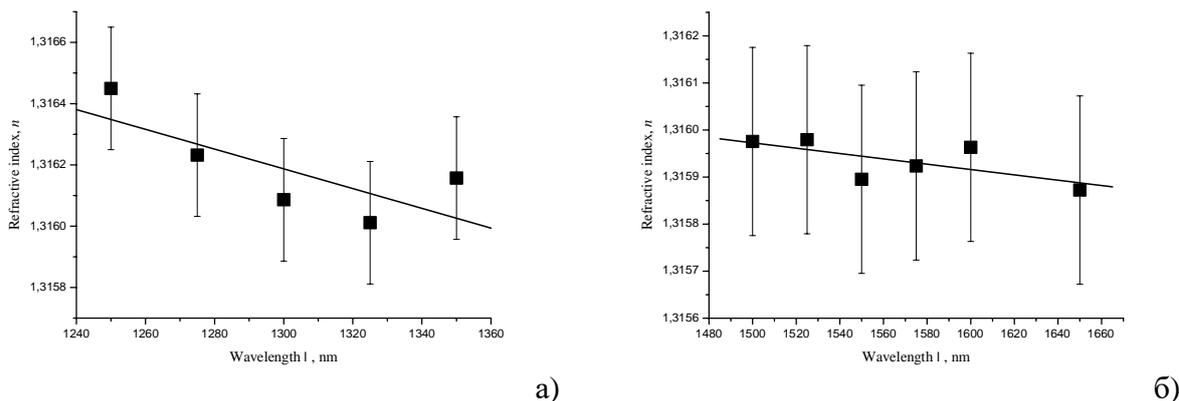


Рисунок 7. Квадратики - зависимости показателя преломления $n(l)$ перфторированного сополимера D1E1 с $x = 0,39$ вблизи 1300 нм (а) и 1550 нм (б). Сплошные линии – средняя дисперсия $dn(l)/dl$, полученная линейной интерполяцией $n(l)$.

Из Рис. 7 следует, что дисперсия показателя преломления сополимера перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира с $x = 0,39$ составляет $dn(l)/dl = -3,2 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ в диапазоне 1250 – 1350 нм и $-6,2 \cdot 10^{-7} \text{ нм}^{-1}$ в диапазоне 1500 - 1600 нм, что ниже, чем дисперсия кварца $dn(l)/dl = -1,13 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ и $-1,20 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ [16] в соответствующих областях спектра. Низкие значения $dn(l)/dl$ обеспечивают малую скорость расплывания импульсов на длинных участках оптического волокна, что позволяет увеличить частоту следования сигналов и, следовательно, скорость передачи данных.

Результаты и обсуждения

Аморфные фторсодержащие полимерные материалы обладают высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1300 и 1550 нм и поэтому перспективны для создания различных оптоволоконных и интегрально-оптических устройств. В таких устройствах ИК излучение распространяется по световедущей жиле (кварцевому волокну или полимерному волноводу) за счет эффекта полного внутреннего отражения на границе жила – оболочка, причем показатель преломления оболочки должен быть меньше показателя преломления световедущей жилы. Известно, что фторсодержащие мономеры и полимеры обладают весьма низким показателем преломления n . Так, показатель преломления монмоеров-фторакирилатов вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$, $m = 3, 5, 7$, со степенью фторирования 64 - 77% составляет $n \approx 1,33$ вблизи 1550 нм [15]. Следовательно, для формирования оболочки следует использовать полимеры с $n < 1,32$. В настоящей работе показано, что аморфные перфторированные сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира обладают низким показателем преломления (менее 1,3165 вблизи 1300 нм и менее 1,3160 вблизи 1550 нм), а также малой материальной

дисперсией и поэтому пригодны для создания оболочки волноводов из фторсодержащих акриловых полимеров. Они также могут быть использованы в качестве оболочки кварцевых волокон и волноводов из фторсодержащих электрооптических полимеров с ковалентно-присоединенными хромофорами в боковой цепи [17].

Заключение

Методом сверхвысокого давления (13,5 тыс. атм.) без использования инициаторов синтезированы аморфные сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксила и перфторпропилвинилового эфира. С использованием спектроскопической рефрактометрии измерены показатель преломления и дисперсия сополимеров в телекоммуникационных областях длин волн вблизи $\lambda = 1300$ и 1550 нм. Показано, что показатель преломления сополимера с молярной концентрацией эфира $x = 0,39$ лежит в пределах $n = 1,3160 - 1,3165$ в диапазоне $1250 - 1350$ нм и $n = 1,3159 - 1,3160$ в диапазоне $1500 - 1600$ нм, его дисперсия составляет $dn(\lambda)/d\lambda = -3,2 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ и $-6,2 \cdot 10^{-7} \text{ нм}^{-1}$ соответственно. Данные значения ниже, чем показатель преломления и дисперсия кварца в соответствующих спектральных областях. Таким образом, синтезированные сополимеры перспективны для использования в качестве оболочки кварцевых волокон в системах высокоскоростной оптической передачи информации. Они могут также использоваться в качестве оболочки волноводов из фторсодержащих акриловых и электрооптических полимеров для создания высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов света.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части исследования рефракции аморфных перфторированных полимеров и РФФИ (грант № 18-29-20102) в части синтеза перфторполимеров при сверхвысоком давлении. Авторы выражают благодарность Г.В. Мишакову за помощь в подготовке экспериментов. В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. W. Groh, Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers, Makromol. Chem., **1988**, 189, 2861-2874.

2. W. Groh, A. Zimmermann, What is the lowest refractive index of organic polymers, *Macromolecules*, **1991**, 24, 6660-6663.
3. M. Zhou, Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication, *Opt. Eng.*, **2002**, 41(7), 1631-1643.
4. A. Vitale, R. Bongiovanni, B. Ameduri, Fluorinated Oligomers and Polymers in Photopolymerization, *Chemical Reviews*, **2015**, 115(16), 8835-8866.
5. M.C.J. Lagre, L. Poladian, G.W. Barton, M.A. van Eijkelenborg, *Microstructured polymer optical fibers*, Springer Science + Business Media, LLC, **2008**.
6. F. Mikes, Y. Yang, I. Teraoka, T. Ishigure, Y. Koike, Y. Okamoto, Synthesis and characterization of an amorphous perfluoropolymer: poly(perfluoro-2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane), *Macromolecules*, **2005**, 38, 4237-4245.
7. E.N. Scuire, Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole, Patent US 4754009, **1988**.
8. P. Colaianna, G. Brinatri, V. Arcella, Amorphous perfluoropolymers, Patent US 5883177, **1999**.
9. M. Apostolo, V. Arcella, F. Triulzi, Amorphous perfluorinated polymers, EP 1469015 A1, **2003**.
10. L.A. Wall, D.W. Brown, High pressure polymerization of perfluorostyrene, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1972**, 2(1), 73-85.
11. А.А. Жаров, И.А. Гузьева, Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях, *Известия Академии Наук, Сер. хим.*, **2010**, 6, 1199-1205.
12. Е.В. Полуниин, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, В.И. Соколов, И.В. Заварзин, Гомо- и сополимеризация перфторизопрропилвинилового эфира при высоком давлении, *Fluorine Notes*, **2017**, 5(114), 5-6.
13. В.И. Соколов, В.Э. Бойко, И.О. Горячук, С.М. Игумнов, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полуниин, Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира, *Известия Академии Наук. Сер. хим.*, **2017**, 4, 1284-1289.
14. <http://www.fluorine1.ru/>.
15. V.I. Sokolov, A.G. Savelyev, V.M. Bouznic, S.M. Igumnov, E.V. Khaydukov, S.I. Molchanova, A.A. Tuytuynov, A.S. Akhmanov, V.Ya. Panchenko, Refractive index of highly-fluorinated acrylic monomers in the 1.5 μm wavelength region measured with spectroscopic Abbe refractometer, *Meas. Sci. Technol.*, **2014**, 25(7), 077001-077005.

16. https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson.

17. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, И.М. Ашарчук, И.О. Горячук, И.В. Заварзин, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полуниин, Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи, Fluorine Notes, **2018**, № 6(121), 5-6.