

УДК 53.044  
PACS 62.20.-x

## Прочность оптических волокон с органическими покрытиями после воздействия аммиака

Н. А. Мальков<sup>1,3\*</sup>, М. И. Булатов<sup>2,3†</sup>, И. С. Азанова<sup>1,3‡</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

<sup>3</sup> Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

\* email: nikitaandreich0@gmail.com

† email: BylatovMI@gmail.com

‡ email: azanova@pnppk.ru

Проведено исследование воздействия паров и раствора аммиака на оптические волокна в акрилатном, полиимидном и углерод/полиимидном покрытиях с целью определения степени деградации механических характеристик оптического волокна в щелочной среде. Предел прочности оптических волокон измерялся методом двухточечного изгиба, а состояние покрытия после взаимодействия с аммиаком контролировалось на оптическом микроскопе. Зафиксировано уменьшение предела прочности для всех рассмотренных типов защитно-упрочняющих покрытий, начиная с первого часа выдержки. Было определено, что после 7 дней воздействия газообразного и водного аммиака структура кварцевого стекла полностью разрушается.

**Ключевые слова:** оптическое волокно; аммиак; предел прочности

*Поступила в редакцию 02.12.21; после рецензии 20.12.21; принята к опубликованию 21.12.21*

## Strength of optical fibers with organic coatings after effect of ammonia

N. A. Malkov<sup>1,3\*</sup>, M. I. Bulatov<sup>2,3†</sup>, I. S. Azanova<sup>1,3‡</sup>

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

<sup>3</sup> Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company, Perm, Russia

\* email: nikitaandreich0@gmail.com

† email: BylatovMI@gmail.com

‡ email: azanova@pnppk.ru

A study of the effect of ammonia vapor and solution on optical fibers in acrylate, polyimide and carbon/polyimide coatings was carried out to determine the degree of degradation of the mechanical characteristics of optical fibers in an alkaline environment. The ultimate strength of the optical fibers was measured by the two-point bending method, and the coating condition after interaction with ammonia was monitored with an optical microscope. A decrease in the tensile strength was recorded for all the examined types of protective-strengthening coatings starting from the first hour of exposure. It was determined that after 7 days of exposure to gaseous and aqueous ammonia the structure of quartz glass is completely destroyed.

**Keywords:** optical fiber; ammonia; strength

*Received 02.12.21; revised 20.12.21; accepted 21.12.21*

doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-16-21

© Мальков Н. А., Булатов М. И., Азанова И. С., 2022



распространяется на условиях лицензии  
Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

## 1. Введение

Кварцевое стекло является хрупким материалом, поэтому для оптических волокон (ОВ) существует необходимость нанесения покрытия для защиты от механического, термического и другого рода воздействий [1].

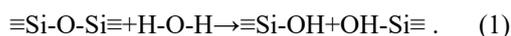
Для применения ОВ в нормальных климатических условиях используется акрилатное защитно-упрочняющее покрытие (ЗУП). Данное покрытие хорошо сочетает коммерческую доступность и механическую устойчивость. Отсутствие летучих веществ и отвердевание под воздействием УФ-лучей облегчает технологический процесс нанесения. Стандартное акрилатное покрытие телекоммуникационных ОВ не предусмотрено для использования при температурах более 85 °С.

Для рабочих температур ~300 °С используется полиимидное ЗУП. Данный тип ЗУП характеризуется: лучшей механической устойчивостью, чем акрилатное, термической стабильностью и химической стойкостью [2]. Основными недостатками данного покрытия являются: отверждение термическим методом, что может привести к дефектам покрытия, неустойчивость к концентрированным щелочам и кислотам.

Общий недостаток данных покрытий – гидрофильность. В среде насыщенного водяного пара или жидкости молекулы воды проникают в микроскопические дефекты и провоцируют разрушение кварцевого стекла.

Для дополнительной защиты от молекул воды и водорода волокно покрывается подслоем углерода порядка 50 нм [3]. Несмотря на небольшой слой углерода он виден невооруженным глазом. Так, ОВ в углерод/полиимидном ЗУП приобретает черный цвет покрытия.

В настоящее время оптические волокна используются в телекоммуникации и различных типах датчиков, в том числе для определения концентрации химических веществ [4]. Основными разрушающими элементами для кварцевого стекла являются вода и водород. При наличии напряжений молекулы воды провоцируют рост микротрещин на поверхности стекла за счет реакции (1), что впоследствии может привести к разрушению [5]. Молекулы воды соразмерны с мостиком соединения Si-O-Si (~3.4 Å), поэтому они являются основными возбудителями напряжений.



Помимо воды существует ряд соединений соразмерных с мостиком соединения Si-O-Si. К ним относится аммиак (NH<sub>3</sub>). Соединение NH<sub>3</sub> играет важную роль в промышленном процессе и является побочным продуктом сельскохозяйственной деятельности. Многие технологические процессы, такие как производство удобрений, различных полимерных материалов, используют аммиак в качестве сырья.

Для описания механических характеристик ОВ принято использовать теорию Гриффитса. Данная теория базируется на следующем утверждении: трещина начинает расти в том случае, когда уменьшение упругой энергии в образце из-за разгрузки материала вокруг растущей трещины равно или больше увеличения свободной поверхностной энергии, возникающей при образовании новых поверхностей [6].

Согласно Гриффитсу критерий распространения трещины оказывается следующим:

$$\sigma_p > \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi a}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_p$  – напряжение в вершине трещины,  $\alpha$  – поверхностная энергия [Н/м],  $E$  – модуль Юнга [Н/м<sup>2</sup>],  $a$  – глубина трещины [м].

Напряжение в вершине трещины, при котором наступило разрушение, называется пределом прочности.

В работе [7] присутствуют результаты измерения предела прочности ОВ в полиимидном ЗУП после воздействия NH<sub>3</sub>. Выдержка производилась в течение 2 ч, что недостаточно для описания длительного воздействия.

В работе [8] показан процесс разложения кварца при реакции с аммиаком:



Видно, что помимо образования ОН группы, как в случае с молекулами воды, образуются NH-группы, которые также вносят напряжения и создают спектральные оптические потери в области длин волн 1.1 мкм. В работе [8] не использовалось защитное покрытие, поэтому появляется интерес для исследования влияния NH<sub>3</sub> на конкретное ЗУП.

Прочностные характеристики оптических волокон важны, как и спектральные оптические потери. В дальнейшей работе будет проводиться дополнительное исследование для рассмотрения влияния аммиака на оптические потери.

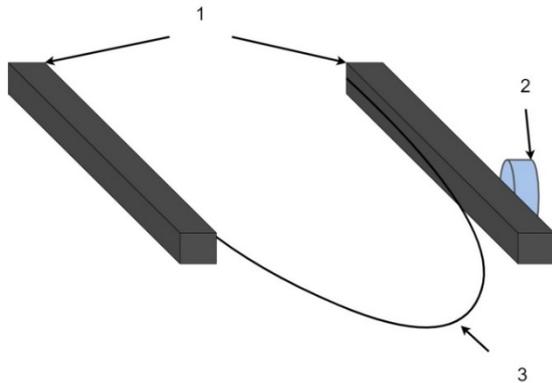
Цель данной работы – исследовать влияние аммиака на прочность кварцевых оптических волокон и на состояние защитно-упрочняющего покрытия.

## 2. Методика эксперимента и образцы для исследования

Исследование проводилось на образцах ОВ с диаметром кварцевой оболочки 125 мкм в акрилатном, полиимидном и углеродном и полиимидном покрытиях (см. таблицу).

Предел прочности измеряли методом двухточечного изгиба. Установка представляет собой две пластины с «V»-образными канавками известной глубины. Одна из пластин остается неподвижной, а вторая перемещается с помощью шагового двигателя с точностью до 1 мкм с постоянной скоростью. ОВ укладывается между пластинами в форме «U», таким образом, область нагружения находится в

верхней точке перегиба длиной от 1 до 3 мм (рис. 1).



**Рис. 1.** Установка двухточечного изгиба: 1 – нагруженные плиты; 2 – акустический датчик фиксации разрушения; 3 – оптическое волокно

Образцы для исследования

Номер образца	Типы ЗУП
1	Акрилат NeoCryl
2	Полиимид производства Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
3	Полиимид производства HD MicroSystems
4	Полиимид производства HD MicroSystems с углеродным подслоем

Момент разрушения ОБ определялся с помощью акустического датчика, далее фиксировалось расстояние между пластинами. Предел прочности ОБ  $\sigma$  и относительное удлинение  $\varepsilon$  определяли из выражений (4, 5) [9]:

$$\sigma = \varepsilon E_0 (1 + \alpha \varepsilon), \quad (4)$$

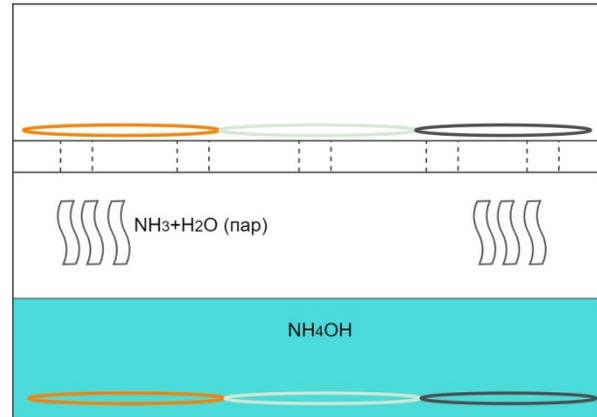
где  $E_0$  – модуль Юнга кварцевого стекла (72 ГПа),  $\alpha$  – параметр, корректирующий нелинейность зависимости растяжения от прикладываемой нагрузки ( $\alpha = 2.125$  [9–10]):

$$\varepsilon = 1.198 \frac{d_f}{D - d_c}, \quad (5)$$

где  $d_f$  – диаметр сердцевины волокна, мкм,  $D$  – расстояние между плоскопараллельными пластинами при разрушении волокна, мкм,  $d_c$  – наружный диаметр волокна по кварцевой оболочке, мкм.

Выдержка ОБ в среде 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  производилась в специальной таре, позволяющей помещать образцы как в водную часть раствора, так и в испарения (рис. 2). Волокна укладывались таким образом, чтобы изгибы не создавали

избыточных напряжений и были больше критического радиуса разрушения.

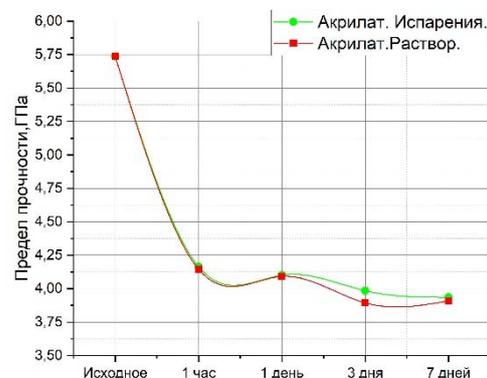


**Рис. 2.** Схема воздействия аммиака на исследуемые образцы

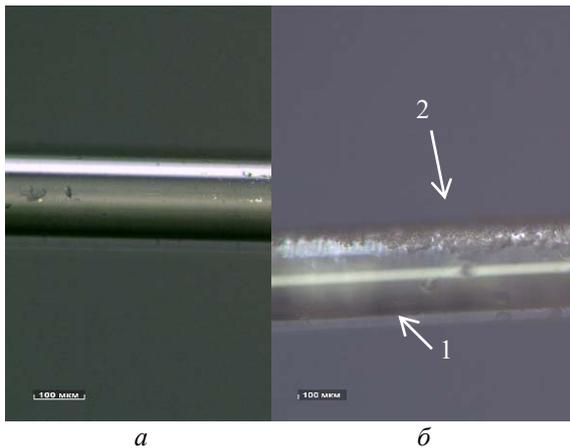
Времена выдержки были выбраны следующими: 1 ч, 1 день, 3 дня, 7 дней. Помимо предела прочности проводился контроль состояния покрытия на инвертированном металлографическом микроскопе Leica DMi8 M.

### 3. Результаты

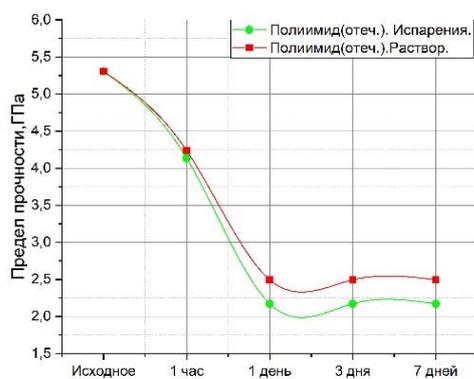
В первый час измерений предел прочности ОБ в акрилатном ЗУП снизился на ~28%. Далее прочность постепенно снижалась еще на ~7 (рис. 3). Разброс значений на протяжении 7 дней выдержки оставался относительно стабильным и не превышал значения  $\pm 0.07$  ГПа. Для данного ОБ были замечены локальные неоднородности покрытия после 7 дней выдержки (рис. 4), но не была отмечена деформация самого покрытия. Можно сделать предположение о том, что молекулы  $\text{NH}_3$  практически беспрепятственно диффундируют через акрилатное покрытие, при этом оставаясь относительно инертными.



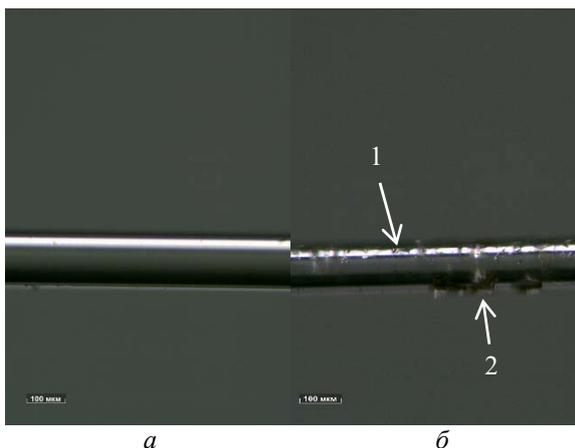
**Рис. 3.** Изменение предела прочности ОБ в акрилатном ЗУП во времени



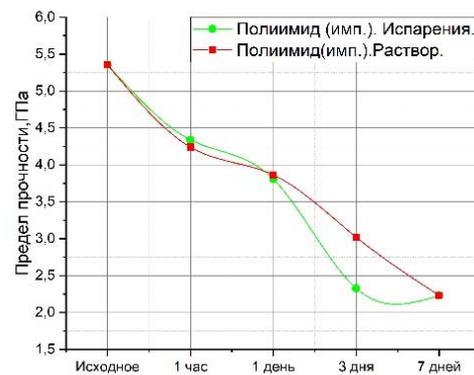
**Рис. 4.** Внешний вид ОВ в акрилатном ЗУП: а – исходное; б – после выдержки 7 дней; 1 – ЗУП без дефекта, 2 – дефект ЗУП



**Рис. 5.** Изменение предела прочности ОВ в полиимидном ЗУП отечественного производства во времени.



**Рис. 6.** Внешний вид ОВ в полиимидном ЗУП отечественного производства: а – исходное; б – после выдержки 7 дней; 1 – кварцевое стекло без покрытия, 2 – нерастворившееся покрытие



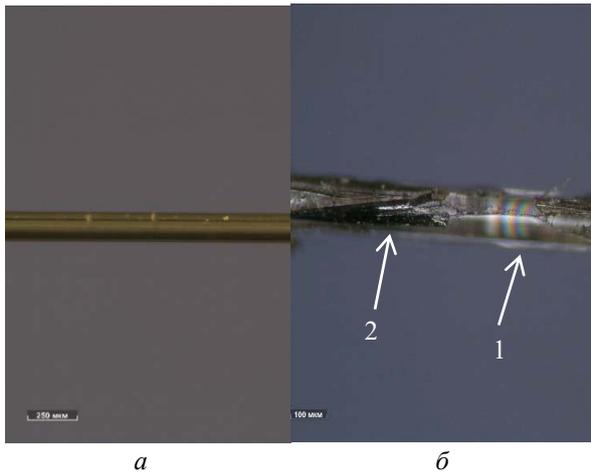
**Рис. 7.** Изменение предела прочности ОВ в полиимидном ЗУП зарубежного производства во времени

В отличие от акрилатного ЗУП образцы в полиимидных покрытиях оказались менее устойчивыми к среде аммиака.

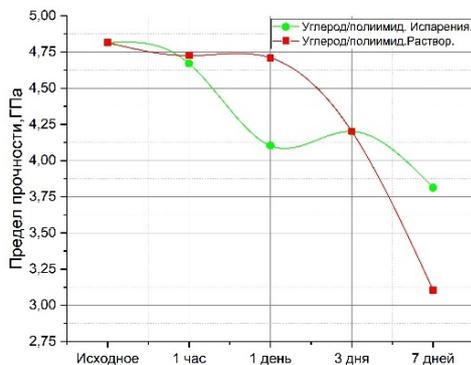
Предел прочности ОВ в полиимидном ЗУП отечественного производства снизился на ~20% в течение первого часа выдержки. После 24 ч воздействия прочность упала на ~53% относительно начального значения (рис. 5). Разброс значений при этом составлял ±0.85 ГПа. Покрытие почти полностью растворилось за счет гидролиза в течение 24 ч (рис. 6). Также волокно стало хрупким, вследствие чего прочность измерялась на коротких участках волокна.

ОВ в полиимиде зарубежного производства также показало тенденцию к снижению прочности. В первый час выдержки прочность снизилась на ~22%. Далее прочность снижалась на ~10%–20% в течение остального времени выдержки (рис. 7). Полиимидное покрытие практически полностью потеряло свои механические свойства на третий день, так как произошло разрушение полимерной структуры. Разброс значений до третьего дня составлял ±0.04 ГПа, после третьего дня – ±0.89 ГПа. Характерный желтый оттенок покрытия сменился на черный, наряду с этим нарушилась однородность покрытия (рис. 8).

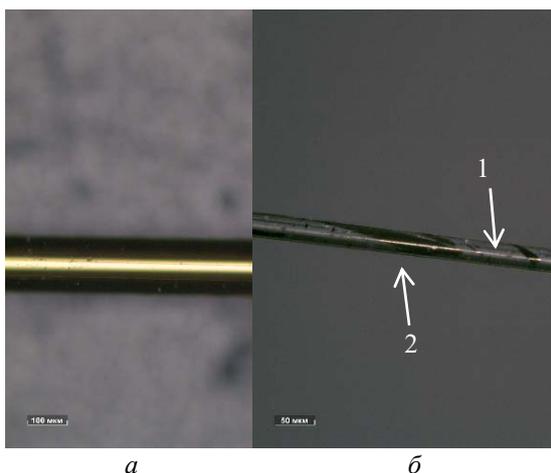
В отличие от предыдущих образцов ОВ в углерод/полиимидном ЗУП показало лучшую устойчивость в первый час выдержки. Прочность данного ОВ снизилась на ~5%. Для предыдущих образцов ОВ было характерно синхронное снижение прочности как в парах, так и в растворе. Прочность ОВ с углерод/полиимидным ЗУП в парах снижалась быстрее, чем в растворе (рис. 9). Разброс значений для данного ЗУП до третьего дня выдержки составлял ±0.07 ГПа, далее – ±1.13 ГПа. Так же, как и для предыдущего образца, полиимидное покрытие растворилось после третьего дня выдержки (рис. 10).



**Рис. 8.** Внешний вид ОВ в полиимидном ЗУП зарубежного производства: а – исходное; б – после выдержки 7 дней; 1 – кварцевое стекло без покрытия, 2 – нерастворившееся покрытие



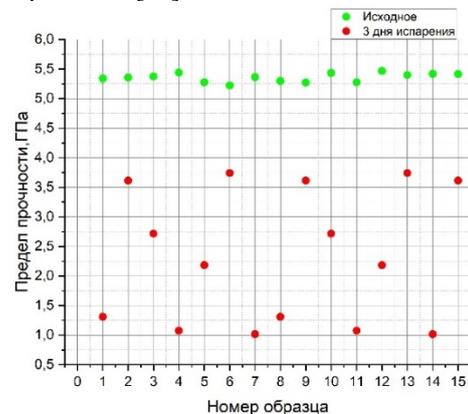
**Рис.9.** Изменение предела прочности ОВ в углерод/полиимидном ЗУП во времени



**Рис.10.** Внешний вид ОВ в углерод/полиимидном ЗУП: а – исходное, б – после выдержки 7 дней; 1 – кварцевое стекло без покрытия, 2 – нерастворившееся покрытие

Общей характеристикой для образцов ОВ в полиимидном ЗУП является вид распределения напряжений вдоль образца ОВ. Данная зависимость

наблюдается с 3-го дня выдержки (рис. 11). Разброс значений предела прочности в основном связан с частичным неоднородным растворением покрытия, что облегчает диффузию молекул  $\text{NH}_3$  и иных веществ, вызывающих увеличение напряжений в микротрещинах [11].



**Рис. 11.** Пример распределения прочности вдоль образца длиной ~1.5 м

#### 4. Заключение

Соединение  $\text{NH}_3$  является агрессивной разрушающей средой для всех рассмотренных типов покрытия. В течение всего периода выдержки наблюдается постоянная тенденция ухудшения механических характеристик, в том числе деградация полиимидного покрытия.

Для всех ОВ отмечается тенденция падения прочности на ~ 20 % в первый час выдержки, кроме ОВ в углерод/полиимиде, где прочность снизилась на ~ 5 %.

Данный вывод показывает, что даже при отсутствии изгибов структура ОВ будет разрушаться под воздействием аммиака. В дальнейшей работе будет проводиться дополнительное исследование для рассмотрения влияния аммиака на оптические потери.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2019-059 от 22 ноября 2019 г.).

#### Список литературы

1. *Stolov A.A., Simoff D. A.* Thermal stability optical fiber. *Journal of Lightwave Technology*. 2008. V. 26. N. 20. P.3443–3451.
2. *Biswas D. R.* Characterization of polyimide-coated optical fibers. *Optical Engineering*. 1991. V. 30. N. 6. P. 772–775.
3. *Severin I., El Abdi R.* Mechanical and chemical characteristics of hermetically coated silica optical fibre. *Surface and Coatings Technology*. 2008. V. 202. P. 2494–2499.
4. *Dejun L., Wei H.* High sensitivity sol-gel silica coated optical fiber sensor for detection of ammonia in water. *Optics Express*. 2016. V. 24. N. 21, 24179.

5. Michalske T. A., Bunker B. C. Steric effects in stress corrosion fracture of glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. N. 10. P. 780–784.
6. Inglis C. E. Stress in a plate due to the presence of cracks and sharp corners // *Proc. Inst. Naval Architects.* 1913. V. 95. P. 219–230.
7. Kosolapov A. F., Plastinin E. A., Advanced polyimide varnish for optical fiber coating fabrication // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute.* 2017. Vol. 44. N. 6. P. 159–162.
8. Wakabayashi H., Tomozawa M., Effect of ammonia on static fatigue of silica glass // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1988. V. 102. P. 95–99.
9. Matthewson M. J., Kurkhan C. R. Strength measurement of optical fibers by bending // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. P. 815–821.
10. Griffioen W. Effect of nonlinear elasticity on measured fatigue data and lifetime estimations of optical fibers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. N. 10. P. 2692–2696.
11. El Abdi R., Poulain M. Changes in mechanical behaviour of optical fibers aged in surfactant solutions // *Optic and laser in Engineering.* 2012. V. 50. P. 1217–1222
3. Severin I., El Abdi R. Mechanical and chemical characteristics of hermetically coated silica optical fibre. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 2494–2499.
4. Dejun L., Wei H., High sensitivity sol-gel silica coated optical fiber sensor for detection of ammonia in water. *Optics Express*, 2016, vol. 24, no. 21, 24179
5. Michalske T. A., Bunker B. C. Steric effects in stress corrosion fracture of glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, vol. 70, no. 10, pp. 780–784.
6. Inglis C. E. Stress in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Proc. Inst. Naval Architects*, 1913. vol. 95, pp. 219–230.
7. Kosolapov A. F., Plastinin E. A., Advanced polyimide varnish for optical fiber coating fabrication. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2017, vol. 44, no. 6, pp. 159–162
8. Wakabayashi H., Tomozawa M., Effect of ammonia on static fatigue of silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 102, pp. 95–99
9. Matthewson M. J., Kurkhan C. R. Strength measurement of optical fibers by bending. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, vol. 69, pp. 815–821.
10. Griffioen W. Effect of nonlinear elasticity on measured fatigue data and lifetime estimations of optical fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, no. 10, pp. 2692–2696.
11. El Abdi R., Poulain M. Changes in mechanical behaviour of optical fibers aged in surfactant solutions. *Optic and Laser in Engineering.* 2012, vol. 50, pp. 1217–1222

## References

1. Stolov A. A., Simoff D. A., Thermal stability optical fiber. *Journal of Lightwave Technology*, 2008, vol. 26, no. 20, pp. 3443–3451.
2. Biswas D. R. Characterization of polyimide-coated optical fibers. *Optical Engineering*, 1991, vol. 30, no. 6, pp. 772–775.

## Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Мальков Н. А., Булатов М. И., Азанова И. С. Прочность оптических волокон с органическими покрытиями после воздействия аммиака // *Вестник Пермского университета. Физика.* 2022. № 1. С. 16–21. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-16-21

## Please cite this article in English as:

Malkov N. A., Bulatov M. I., Azanova I. S. Strength of optical fibers with organic coatings after effect of ammonia. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 1, pp. 16–21. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-16-21

## Сведения об авторах

1. *Никита Андреевич Мальков*, инженер, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», ул. 25 Октября, 106, 614990, г. Пермь.
2. *Максим Игоревич Булатов*, начальник лаборатории, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», ул. 25 Октября, 106, 614990, г. Пермь.
3. *Ирина Сергеевна Азанова*, к.ф.-м.н., доцент, кафедра нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, 614990, г. Пермь; директор учебно-образовательного центра, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», ул. 25 Октября, 106, 614990, г. Пермь.

## Author information

1. *Nikita A. Malkov*, Engineer, Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company, 25 Oktyabrya str, 106, 614990, Perm, Russia.
2. *Maksim I. Bulatov*, Head of laboratory, Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company, 25 Oktyabrya str, 106, 614990, Perm, Russia.
3. *Irina S. Azanova*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Nanotechnology and Microsystem Technics, Perm State University; Director of the Training and Education Center, Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company, 25 Oktyabrya str, 106, 614990, Perm, Russia.