

УДК 541.64:535.8

## ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СВЕТОВОДОВ

© 2020 г. Д. А. Сапожников<sup>1</sup>, Б. А. Байминов<sup>1</sup>, Я. С. Выгодский<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 07.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Представлено современное состояние исследований в области высокотермостойких покрытий световодов на основе полиимидов и полиамидов. Рассмотрены различные способы формирования покрытий, в том числе из полиамидокислотных предшественников, органорастворимых полиимидов, алифатических и ароматических полиамидов, описаны их свойства и области применения. Промонстрирована перспективность органорастворимых полиимидов и полиамидов в роли защитных покрытий световодов, которые выдерживают продолжительное воздействие влаги и высоких температур (350°C до 24 ч) без потери прочности световодом.

DOI: 10.31857/S2308114720020132

### ВВЕДЕНИЕ

Волоконно-оптическая связь является самой быстрой (255 Тбит/с), надежной и емкой системой передачи информации [1]. Она имеет ряд существенных преимуществ перед радио- и электронными системами. Оптические световоды легче, дешевле и компактнее своих медных предшественников, не подвержены воздействию различных электромагнитных помех, что обеспечивает высокую надежность и безопасность оптических линий связи.

Началом эры волоконно-оптической связи можно считать 70-е годы XX века, когда были созданы волоконные световоды с малыми потерями (<0.2 дБ/км), позволяющие передавать информацию без усилителей на десятки километров [2]. На сегодняшний день на основе кварцевых световодов разработаны самые разнообразные волоконно-оптические кабели, сенсоры, эндоскопы, лазеры и другие устройства [3–9].

Появилась возможность эксплуатации таких световодов в агрессивных средах [6], при повышенной влажности [7–10], температуре и давлении [6, 11–13]. Это автомобильная и нефтегазовая промышленности [14], авионика [15], энергетика [16], медицина [17–20] и т.д.

Из-за образования микротрещин, неровностей и дефектов высокая исходная прочность световодов катастрофически понижается при контакте поверхности волокна с частицами пыли или влаги [21–23]. Именно поэтому необходимы за-

щитные покрытия, которые обеспечивают сохранность собственной прочности световода, защищая его поверхность от влаги, химических, механических повреждений и т.д. При этом природа покрытия определяет возможные области практического применения световода. Все существующие покрытия световодов условно можно разделить на металлические, углеродные или полимерные. Каждое имеет свои области применения и температурный диапазон эксплуатации. В большинстве случаев защитное покрытие представляет собой слой (или несколько слоев) полимеров либо их комбинацию, например углеродное и полимерное [18].

Так, у мягких уретанакрилатных защитных оболочек из-за относительно низкого стеклования при температурах ниже –40°C наблюдается резкий рост модуля Юнга, что крайне негативно сказывается на буферных свойствах [23, 24]. В связи с этим для решения той или иной задачи важен подбор материалов покрытий с соответствующими характеристиками. Кроме того, в результате длительного нагревания при высоких температурах может происходить деструкция полимеров, сильно отражающаяся на прочности покрытия и световодов [25]. Стандартные и модифицированные акрилатные покрытия позволяют эксплуатировать волоконные световоды при температурах не выше 150°C [26]. При использовании силиконовых компаундов рабочую температуру оптических волокон можно повысить до 200°C [27].

Увеличение областей применения световодов связано с расширением температурного интервала работоспособности от отрицательных температур до 300°C и выше [28]. Кроме того, современные способы изготовления высокотемпературных кабелей экструзионным способом предполагают кратковременное прогревание до ~400°C, которое должно выдерживать первичное защитное покрытие световода. Самым распространенным из решений указанной проблемы является использование полиимидов, характеризующихся уникальной хемо-, радиационной и термической стойкостью [17, 29].

В обзоре рассмотрены способы изготовления и свойства полиимидных и полиамидных высокотемпературных покрытий световодов.

### ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

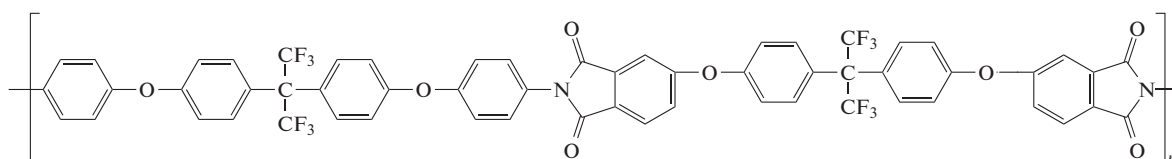
В настоящее время коммерческое изготовление ПИ-покрытий волоконных световодов базируется на использовании растворов их предшественников – полиамидокислот (ПАК) и включает нанесение на волоконный световод раствора соответствующей ПАК [30–32] и ее последующую термическую имидизацию с одновременным удалением растворителя и воды. Как правило, имидизацию ПАК осуществляют при высоких температурах (выше 300°C), где за несколько секунд должно сформироваться покрытие световода. В связи с этим актуальна широко известная проблема циклизации ПАК до полиимида, которая далека от количественной [32]. В силу гидролитической нестабильности ПАК срок службы изделий с неполной степенью имидизации невелик, особенно при эксплуатации световодов в условиях высоких влажности и температуры – на атомных электростанциях и нефтяных скважинах. Установлено, что неполная имидизация по-

лиамидокислоты приводит к значительному ухудшению механических свойств световодов во времени [33]. Крайне неприятными ограничениями при использовании доступных в настоящее время лаков на основе ПАК является также необходимость обеспечения пониженной температуры при их транспортировке, и хранении (–20°C) [34], а также многократного нанесения лака на световод для достижения требуемой толщины покрытия.

Компанией “Sumitomo Electric Industries” запатентованы [32] трехслойные гидролитически стабильные покрытия, которые решают приведенную выше проблему полной изоляцией ПИ-покрытия от возможного контакта с влагой. Первый внутренний слой покрытия состоит из ПИ, средний – из полисилоксана, а внешний – из гидролитически стабильных полиамидоимида, полиэфиркетона, полиэфирсульфона, фторопластов и т.д.

Известны фотосшиваемые покрытия из ПИ, макромолекулы которых содержат фоточувствительные фрагменты (бензофеноновые, антрахиноновые, тиоксантоновые) [35]. ПИ получают двустадийным методом с химической (каталитической) имидизацией ПАК. Фотосшивание проводят под ультрафиолетовым, рентгеновским, лазерным и другими облучениями. Недостатками данных фотосшиваемых покрытий являются необходимость тонкослойного нанесения, возможное гелеобразование, трудность их удаления и т.д.

Компанией “Galileo Corporation” получено ПИ-покрытие [36] на основе продуктов реакции 2,2-бис-[4'-(4"-аминофенокси)фенил] гексафторпропана и диангида 2,2-бис-[4'-(3',4"-дикарбоксифенокси)фенил] гексафторпропана. Образующийся фторированный органорастворимый полимер общей формулы



имеет прекрасную растворимость, хотя покрытие на его основе формируют, используя соответствующую ПАК. При этом покрытие легко удаляется с волокна обработкой такими доступными растворителями, как ацетон, метиленхлорид и т.п.

Сополиконденсацией 2,2'-бис-(трифторметил)бензидина с диангидами 3,3',4,4'-тетракарбоксифенила и 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана получены ПАК разного состава. Сформированные из них полиимидные покрытия

характеризуются высокими показателями оптической прозрачности (83% при  $\lambda = 450$  нм) и теплостойкости ( $T_c \geq 349$ ), а также низким коэффициентом линейного теплового расширения ( $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [37].

Для улучшения адгезии между покрытием и поверхностью кварцевого световода, как правило, применяют силановые промоутеры адгезии. Ввиду возможного гелеобразования лака послед-

ний вводят в композицию непосредственно перед нанесением [31].

Адгезию между двухслойным покрытием и кварцевым волокном измеряют при разной температуре [38]. Испытание на отрыв показало, что температурная зависимость усилия отрыва коррелируется с температурной зависимостью модуля Юнга первичного слоя. В связи с этим при изготовлении двух- или многослойных покрытий внешний слой формируют из более жесткоцепных, термостойких материалов. Например [31], сначала на поверхность световода наносят ПАК лак на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида и/или *m*-фенилендиамина, содержащий аппрет. Затем формируют второй слой из ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина уже без аппрета. Внешняя часть ПИ-покрытия характеризуется значительно большей термической стабильностью и меньшим водопоглощением по сравнению с внутренней.

Известны покрытия из блочных сополимеров — полиимид–блок–полисилоксанов, предложенные компанией “Corning Incorporated” [39]. Сочетание таких блоков в макромолекулах ПИ способствует формированию покрытий световодов с хорошей адгезией, эластичностью и термостойкостью, однако при наличии силоксановых фрагментов значительно понижается термостойкость ПИ-покрытий, что существенно ограничивает области практического использования таких полиимидов.

Принято считать, что адгезия покрытия к кварцевому стеклу является необходимым условием для сохранения прочности волокна, но при этом оно должно сниматься для сварки световодов или при изготовлении датчиков. Существуют технические решения, опровергающие необходимость хорошей адгезии покрытия к световоду. Предложено [40] использовать первичное полимерное покрытие с низкой адгезией к стеклу (фторполимеры, полиолефины), на которое наносят вторичный слой термостойкого ПИ-покрытия. Такой подход позволяет легко механически удалять покрытие, но его недостатком является использование значительно менее термостойкого первичного покрытия световода по сравнению с ПИ.

Описаны покрытия на основе полимерных композитов с углеродными нанотрубками [41], созданные для обеспечения более высокой степени защиты оптического волокна, увеличения его надежности, износостойкости и долговечности. Введение углеродных нанотрубок в полимерное покрытие повышает термические и механические показатели, придает дополнительную защиту от проникновения кислорода и влаги за счет их гид-

рофобности. Полагают, что введение электропроводящих углеродных нанотрубок позволит также решить проблему пробоя изоляционного полимерного покрытия в результате накопления статического заряда, обнаруженную при проведении исследований на Международной космической станции.

Таким образом, применяемые для изготовления ПИ-покрытий ПАК имеют ряд существенных технологических и эксплуатационных недостатков, которые могут быть решены при использовании готовых органорастворимых ПИ.

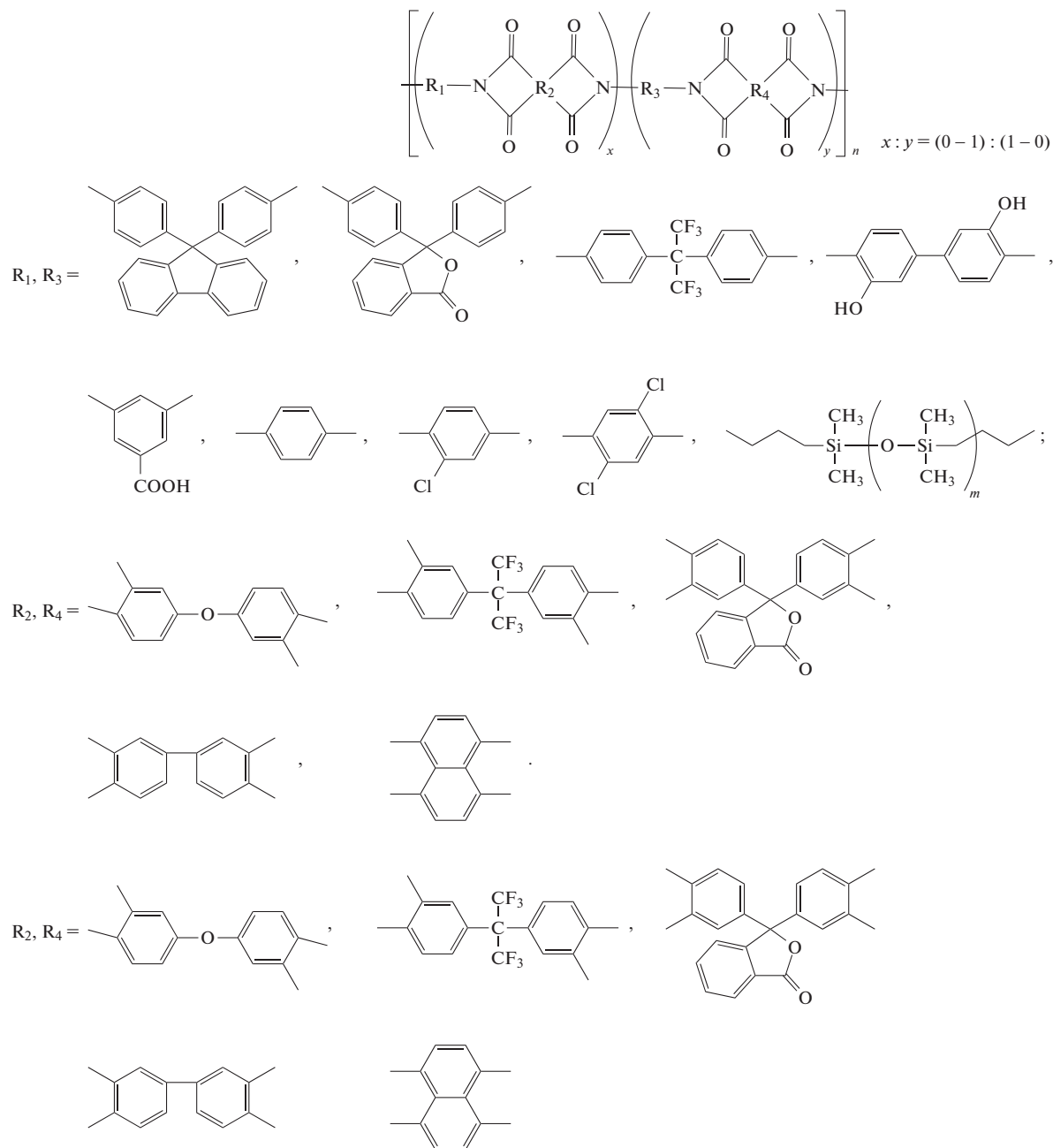
## ПОКРЫТИЯ ИЗ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ

До недавнего времени в литературе отсутствовали какие-либо сведения об изготовлении покрытий световодов из органорастворимых полиимидов. В 2014–2015 гг., практически одновременно появился ряд публикаций [34, 42, 43], продемонстрировавших перспективность такого подхода.

Компания “Tetramer Technologies” заявила о создании новых продуктов, часть из которых представляет собой органорастворимые полиимиды [43, 44]. В 2018 г. ею был получен патент США на новые композиции серии Tetrimide™ для использования в авионике [45]. Однако значительную часть разработки представляют ПАК и лишь вскользь упомянуты органорастворимые полностью циклизованные полиимидные композиции на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 2,2'-бис-(трифторметил)бензида. Для повышения термостойкости и жесткости были получены сополимеры с добавлением диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенила и 1,4-диаминобензола, а для понижения вязкости — 4-фенилэтинилфталевого ангидрида. По мнению авторов, применение таких композиций приводит к повышению надежности, простоте использования и уменьшению стоимости хранения лаков, улучшенным тепловым характеристикам покрытия и более легкому сплавлению оптических волокон, зачищенных при помощи нетоксичных растворителей. Отмечено, что формируемое из данного лака покрытие световода в 4–12 раз превосходит по сроку службы промышленное волокно с полиимидным покрытием в диапазоне от 300 до 400°C. Подбор параметров для оценки срока службы проводили по описанной ранее методике [25]. Однако представленный прогноз основан на термогравиметрических испытаниях ПИ-пленок, а не световодов с соответствующим покрытием. Полученные результаты нельзя считать корректными ввиду того, что при нагревании поведение покрытия кварцевого волокна отличается от поведения пленки. Авторы не берут в расчет

адгезию покрытия к кварцевому световоду, кольцевое напряжение, степень удаления остаточного растворителя, разницу в коэффициенте линейного теплового расширения волокна и полимера и т.д.

Более детально применение органорастворимых ПИ в изготовлении покрытий световодов представлено в работах [34, 42, 46, 47]. В 2015 г. получен приоритет на изобретение [42] в котором отражены структуры полиимидов, апробированных в роли покрытий:



На примере ПИ, полученного из диангида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена, установлены оптимальные параметры изготовления покрытий: диапазон вязкости раствора полимера, скорость вытяжки, температура и продолжительность сушки, диаметр вытягиваемого оптического волокна и отверстия фильеры и т.д. [47].

Показано, что покрытия с требуемой адгезией к световоду могут быть сформированы как за счет добавления аппрета в раствор ПИ [34, 42, 47], так и введением в структуру полимера дополнительных функциональных групп, например карбоксильных [42, 46, 48]. Заметим, что синтез широкого круга высокомолекулярных гомо- и сополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кисло-

ты в N-метил-2-пирролидоне позволяет сделать процесс еще более технологичным и изготавливать покрытие *in situ* непосредственно из полученного в ходе реакции раствора ПИ [42, 46, 48].

Применение органорастворимых ПИ позволило значительно упростить технологию получения термостойких покрытий, основанную на использовании ПАК. Растворы ПИ стабильны и не требуют особых условий хранения, покрытие с необходимой толщиной формируют за однократное нанесение лака, полиимиды не претерпевают химических превращений и необходимо лишь удаление растворителя из нанесенного лака и т.д. [34, 42, 46–49]. Установлено, что ряд разработанных ПИ-покрытий превосходит коммерческий аналог фирмы “CeramOptec®” по термической стабильности и водостойкости [47, 48]. В частности, некоторые разработанные ПИ-покрытия выдерживают без изменений 72 ч отжига при 300°C, 24 ч при 350°C и кратковременно при 400–430°C [42, 46, 48].

Показано, что органорастворимые ПИ могут входить в состав сополимеров полимеризационно-поликонденсационного типа, например ПВП–co–ПИ, и образовывать покрытия с хорошей адгезией и устойчивостью при 200°C до 72 ч [49].

Компания “Prysmian Group” представила результаты термических, механических, адгезионных и других испытаний, которые показали повышенную устойчивость новых ПИ-покрытий на воздухе при 300 и 350°C, превосходящую показатели существующих аналогов почти в 2 раза, однако при этом конкретные структуры полимеров и способ изготовления не указываются [33].

Проведенные в последние годы исследования по применению органорастворимых ПИ в изготовлении покрытий световодов продемонстрировали целый ряд преимуществ перед традиционным способом, основанным на использовании ПАК.

## ПОЛИАМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ СВЕТОВОДОВ

Ароматические полиамиды наряду с ПИ сочетают в себе высокие теплостойкость и отличные прочностные свойства. Кроме того, они менее склонны к гидролизу в отличие от традиционных полиимидов.

В качестве покрытий оптических волокон применяют ароматические, полуароматические и главным образом алифатические ПА. Благодаря низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости они используются в основном для изготовления вторичных или внешних защитных оболочек [50–53]. Их применение обеспечивает значительную устойчивость кабелей к механическим воздействиям и увеличивает срок службы. Покрытия формируют преимущественно экстре-

зионными методами – протягиванием световода через расплавы ПА-композиций, содержащих димеризованные жирные кислоты [54], эластомерные фрагменты [55], компатибилизаторы [50], карбоксилированные [56] или фторированные полиолефины [57] и т.д. Как правило, световоды с такими ПА-покрытиями не отличаются высокой термостойкостью.

Наличие эластомерных гидрофильных и липофильных сегментов или компонентов в полиамидном покрытии придает ему антистатические свойства и улучшенную совместимость. В качестве ПА используют ПА 6, ПА 12 и другие ПА, содержащие длинные алкиленовые фрагменты. Для снижения чувствительности ПА 6 к водопоглощению, которое негативно отражается на прочности, его смешивают с этилен/пропилен/диеновым эластомером в массовом соотношении 70 : 30 [55].

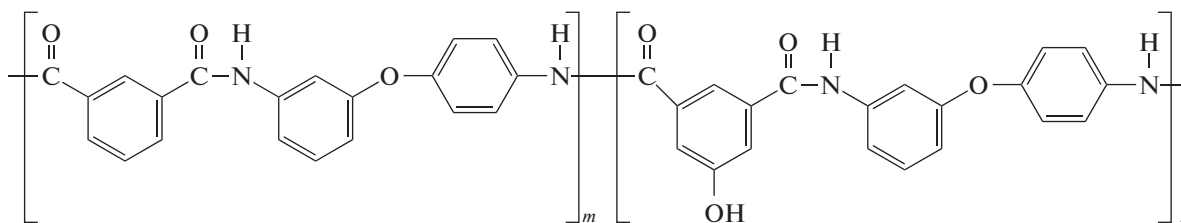
С целью повышения механической прочности покрытия используют композицию кристаллического ПА и 50–99 мас. % эластомерного ПА с добавкой карбоксилированного сополиолефина (1–50 мас. %). Полученные таким образом волокна обладают превосходными износостойкостью и сопротивлением изгибу, кроме того, их можно легко соединить [56].

Для использования световодов вблизи с нагревающимися элементами (например, под капотом автомобиля) применяют многослойное покрытие на основе ПА [57–59]. Более жесткую внешнюю оболочку формируют за счет (полу)ароматических ПА. Для соединения с источником света или другим световодом необходимо частичное отделение внешнего покрытия от первичного защитного слоя. С этой целью во внешний слой добавляют 0.5–20 мас. % полифторолефина [57].

Введение меламинацианурата в ПА способствует формированию гладкого, устойчивого при обработке покрытия с повышенной огнестойкостью [60]. Отверждаемые под действием УФ-, бета-излучения и других излучений композиции формируют из ПА с  $M = (2–8) \times 10^3$  и 2–20 мас. % радиационно-полимеризуемого мономера (N-винил-2-пирролидона), образующего водородные связи с ПА [61].

Для создания оптического кабеля с высокими тепло- и морозостойкостью разработан метод покрытия световода арамидной пленкой толщиной 2–20 мкм [62], отличающейся высокой разрывной прочностью и низким коэффициентом термического расширения в продольном направлении ( $3.5 \times 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>) и усадкой  $\leq 5.0\%$  при 250°C.

Описан способ получения покрытий оптических волокон и электрических проводов на основе ароматического ПА с гидроксильными группами, эпоксидной смолы, ускорителя отверждения и органического растворителя [63]. Указанный ПА имеет формулу

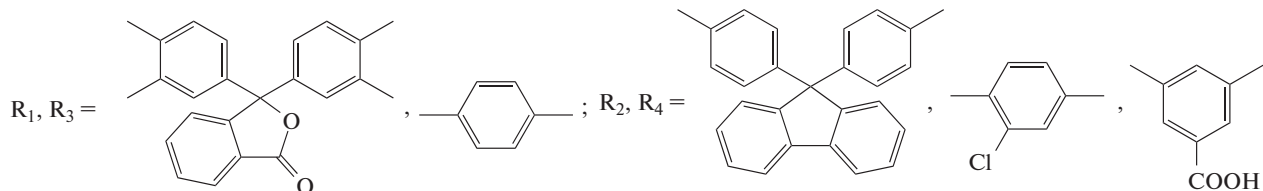
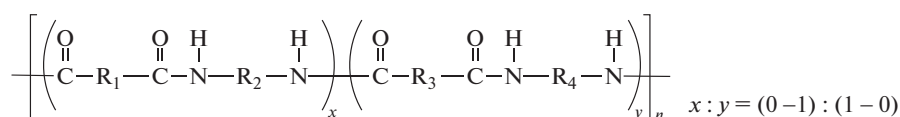


Отмечена низкая температура формирования покрытия и его превосходные термическая стабильность и огнестойкость. Основным недостатком данного способа является одновременное протекание двух процессов: конденсации эпоксидной смолы с гидроксилсодержащим ПА и удаление органического растворителя.

Покрытия из коммерческого органорастворимого полиамидоимида марки Torlon AI-10 обла-

дают высокой оптической прозрачностью и хорошей адгезией к кварцу и могут применяться в качестве защитных покрытий световодов [64].

Появилась информация об использовании органорастворимых ароматических ПА в качестве высокотермостойких первичных защитных покрытий световодов [65, 66]. Получен патент РФ на ПА-покрытия, структура которых представлена ниже.



Покрытия на основе органорастворимых ПА, как и их полиимидные аналоги, формируются за один цикл нанесения раствора полимера и легко удаляются органическим растворителем. Благодаря наличию амидной связи они отличаются прочным сцеплением с поверхностью волокна.

Несмотря на то, что ПА-покрытия по термостойкости уступают ПИ-покрытиям, они представляют научный и практический интерес, прежде всего в силу доступности исходных мономеров и простоты получения полимеров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленного обзора следует, что при изготовлении высокотемпературных полиимидных покрытий используют полиамидокислотные предшественники или органорастворимые полиимиды. Первый подход является коммерческим, однако он имеет ряд технологических и эксплуатационных недостатков. Показана перспективность и превосходство покрытий, формируемых из органорастворимых полиимидов, перед традиционным способом.

Ароматические полиамиды, растворимые в органических растворителях, также представляют интерес для создания высокотермостойких защитных покрытий световодов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17035 мк), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дианов Е.М. // Квантовая электроника. 2000. V. 30. № 8. P. 659.
2. Дианов Е.М. // Квантовая электроника. 2010. V. 40. № 1. P. 1.
3. Diamandi H.H., London Y., Bashan G., Zadok A. // APL Photonics. 2019. V. 4. № 1. P. 016105.
4. Antman Y., Clain A., London Y., Zadok A. // Optica. 2016. V. 3. № 5. P. 510.
5. Alt M.T., Mittnacht A., Stieglitz T. // Abstrs 40 Ann. Int. Conf. "IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC'18)". Honolulu, USA, 2018. P. 4595.

6. *Reinsch T., Henniges J., Ásmundsson R.* // Environmental Earth Sci. 2013. V. 70. № 8. P. 3465.
7. *Lin Y., Gong Y., Wu Y., Wu H.* // Photonic Sensors. 2014. V. 5. № 1. P. 60.
8. *Joe H.-E., Yun H., Jo S.-H., Jun M.B.G., Min B.-K.* // Int. J. Precision Eng. Manufacturing-Green Technol. 2018. V. 5. № 1. P. 173.
9. *Huang X.F., Sheng D.R., Cen K.F., Zhou H.* // Sensors Actuators B. 2007. V. 127. № 2. P. 518.
10. *Chai J., Liu Q., Liu J., Zhang D.* // Opt. Fiber Technol. 2018. V. 41. P. 40.
11. *Pickrell G., Udd E., Du H.H., Risch B.G.* // Proc. SPIE "Fiber Optic Sensors and Applications XII". Baltimore, USA, 2015. V. 9480. P. 948001.
12. *Satori K., Fukuchi K., Kurosawa Y., Hongo A., Takeda N.* // Proc. SPIE "Smart Structures and Materials 2001: Sensory Phenomena and Measurement Instrumentation for Smart Structures and Materials". 2001. V. 4328. P. 285.
13. *Liu T., Jiang S., Landgraf R., Peng Z., Wang L., Yan H.* // Proc. SPIE "Advanced Sensor Systems and Applications VII". Beijing, China, 2016. V. 10025. P. 1002519.
14. *Franzen A., Jääskeläinen K.-M.* Pat. 20100025048 USA. 2010.
15. *Minakuchi S., Sanada T., Takeda N., Mitani S., Mizutani T., Sasaki Y., Shinozaki K.* // J. Lightwave Technol. 2015. V. 33. № 12. P. 2658.
16. *Berruti G., Consales M., Giordano M., Sansone L., Petagna P., Buontempo S., Breglio G., Cusano A.* // Sensors Actuators B. 2013. V. 177. P. 94.
17. *Stolov A.A., Slyman B.E., Simoff D.A., Hokansson A.S., Allen R.S., Earnhardt J.P.* // Proc. SPIE "Design and Quality for Biomedical Technologies V". San Francisco, USA, 2012. V. 8215. P. 82150B.
18. *Stolov A.A., Hokansson A.S., Li J., Yan M.F., Smith W.P., Kim J., Gannot I.* // Proc. SPIE Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XIX. San Francisco, USA, 2019. V. 10872. P. 108720B.
19. *Gannot I., Huang L., Dyer R.S., Lago R.J., Stolov A.A., Li J.* // Proc. SPIE "Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XVI". San Francisco, USA, 2016. V. 9702. P. 97020Y.
20. *Stolov A.A., Warych E.T., Smith W.P., Fournier P.L., Hokansson A.S., Li J., Allen R.S.* // Proc. SPIE "Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XIV". San Francisco, USA, 2014. V. 8938. P. 893806.
21. Бубнов М.М. Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. М.: Научный центр волоконной оптики РАН, 2009.
22. *Lindholm E.A., Li J., Hokansson A., Slyman B., Burgess D.* // Proc. SPIE "Reliability of Optical Fiber Components, Devices, Systems, and Networks II". Strasbourg, France, 2004. V. 5465. P. 25.
23. *Абрамов А.А., Богатырев В.А., Боркина Г.Ю., Бубнов М.М., Вечканов Н.Н., Конов А.С., Лантев А.Ю., Макаренко А.Ю., Мяков В.Н., Румянцев С.Д., Семенов С.Л., Троицкий Б.Б., Филимонов И.В., Щербуняев А.Г.* // Тр. ИОФ АН СССР, 1988. Т. 15. С. 98.
24. *Yoshizawa N., Ohnishi M., Kawata O., Ishihara K., Negishi Y.* // J. Lightwave Technol. 1985. V. 3. № 4. P. 779.
25. *Stolov A.A., Simoff D.A., Li J.* // J. Lightwave Technol. 2008. V. 26. № 20. P. 3443.
26. *Murphy E., Shah P., Kelly J., Anderson T.* // Wire Cable Technol. Int. 2010. V. 38. № 4. P. 40.
27. *Sohma K., Hattori T.* // Sci. Techn. Rev. 2012. № 74. P. 60.
28. *Clark T.E., Chang S., Kwak S., Oh J.H.* // Proc. SPIE "Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XII". San Francisco, USA, 2012. V. 8218. P. 82180U.
29. *Biswas D.R.* // Opt. Eng. 1991. V. 30. № 6. P. 772.
30. *Cain M.B., Kannabiran R., Urruti E.H.* Pat. 0354289 EP. 1990.
31. *Bennett K.W., Koh J.* Pat. 2539293 EP. 2015.
32. *Shimizu M., Kubo Y., Hattori T., Tsuneishi K.* Pat. 6711335 USA. 2004.
33. *Overton B.J., Gooijer F., Krabshuis G.* // Proc. 61 Int. Wire and Cable Symp. Providence, USA, 2012. P. 321.
34. *Semjonov S., Sapozhnikov D.A., Erin D.Y., Zabegaeva O.N., Kushavkina I.A., Nishchev K.N., Vygodskii Y.S., Dianov E.M.* // Quantum Electronics. 2015. V. 45. № 4. P. 330.
35. *Ngo D.D., Cahill P.J., Greczek J.J.* Pat. 5504830 USA. 1996.
36. *Vacha L.J.* Pat. 1997036837 WO. 1997.
37. *Zhang Y., Qu L., Liu J., Wu X., Zhang Y., Zhang R., Qi H., Zhang X.* // J. Coat. Technol. Res. 2019. V. 16. № 2. P. 511.
38. *Overton B., Taylor C.* // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 17. P. 1169.
39. *Cain M., Kannabiran R., Urruti E.* // Eur. Pat. 0354289. 1990.
40. *Drenzek G., Bolte D.* Pat. 20050135763 USA. 2005.
41. *Pettit J.W.* Pat. 8218930 USA. 2012.
42. *Vygodskii Y.S., Semenov S.L., Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Bayminov B.A.* Pat. 2610503 RUS. 2015.
43. *Haldeman A.T., DiMaio J.R., Shaughnessy M., Duniho T., Sawders B.* // Abstrs 2014 IEEE Avionics, Fiber-Optics and Photonics Technology Conference (AVFOP). Atlanta, USA, 2014. P. 83.
44. *Haldeman A.T., Shaughnessy M., Berger K., Morgan B., Shetzline J., DiMaio J.R.* // Materials for Energy, Efficiency and Sustainability: "TechConnect Briefs 2018". National Harbor, USA, 2018. P. 89.
45. *Haldeman A.T., Duniho T.L., Morgan B.P., Shaughnessy M., Berger K.A., DiMaio J.R.* Pat. 20180037700 USA. 2018.
46. *Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Alexeeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Y.S.* // High Performance Polymers. 2017. V. 29. № 6. P. 663.
47. *Kosolapov A., Plastinin E., Semjonov S., Bayminov B., Sapozhnikov D., Alekseeva D., Vygodskii Y.S.* // Bull. Lebedev Physics Institute. 2017. V. 44. № 6. P. 159.
48. *Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Chuchalov A.V., Semenov S.L., Kosolapov A.F., Zabegaeva O.N., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 1. P. 39.

49. *Vygodskii Y.S., Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A.* // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 99. P. 210.
50. *Siddhamalli S.K.* Pat. 6411403 USA. 2002.
51. *Reed D., Condrey G., Messer M.* Pat. 7848604 USA. 2010.
52. *Bonicel J.-P., Tatat O., Lavenne A., Hennink J., Berkers A.G.W., Jonker J.W.* Pat. 2016046586 WO. 2019.
53. *Bertram S., Stöppelmann G., Sturzel A.* Pat. 102004045775 DEU. 2004.
54. *Gruber W.* Pat. 4578284 USA. 986.
55. *Kouji. O.* Pat. 11241018 Jpn. 1998.
56. *Ryoichi I., Kaoru M.* Pat. 59188603 Jpn. 1983.
57. *Shu A., Takeshi K.* Pat. 2005084096 Jpn. 2005.
58. *Kimura T., Tsukamoto Y., Asano K.* Pat. 2014148609 WO. 2014.
59. *Okada S., Takeda K., Tanaka T.* Pat. 5477144 Jpn. 1977.
60. *Aoyanagi S., Kitayama T.* Pat. 2003227975 Jpn. 2002.
61. *Ansel R., Estates H.* Pat. 4682851 USA. 1987.
62. *Nobuaki I., Kurome T.* Pat. 02280106 Jpn. 1989.
63. *Akatsuka Y., Moteki S., Uchida M.* Pat. 2010004611 Jpn. 2010.
64. *Bryce R.M., Nguyen H.T., Nakeeran P., Clement T., Haugen C.J., Tykwinski R.R., De Corby R.G., McMullin J.N.* // *Thin Solid Films.* 2004. V. 458. № 1–2. P. 233.
65. *Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Popova N.A., Zabegeeva O.N., Alekseyeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Vygodskii Y.S.* // *Macromol. Symp.* 2017. V. 375. № 1. P. 1700028.
66. *Vygodskii Y.S., Semenov S.L., Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Bayminov B.A., Kosolapov A.F., Plastinin E.A.* Pat. 2644891 RUS. 2016.