

УДК 667.61

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОПТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

О. Э. Бабкин¹, Л. А. Бабкина², В. В. Ильина¹¹Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения²ООО «S&H Technology», Санкт-Петербург

E-mail: obabkin@rambler.ru

ВВЕДЕНИЕ

Развитие инфокоммуникаций неразрывно связано с производством оптического кабеля. При кажущейся простоте технологии волоконной оптики, предполагающей вытяжку нити стекловолокна и ее покрытие непрозрачной оболочкой, существует ряд технологических нюансов, определяющих этот процесс как наукоемкое высокотехнологичное производство.

До 2017 г. в России не было своего производства телекоммуникационного оптического волокна, и весь объем продукции для кабельной промышленности поставлялся из-за рубежа. Однако принятая в ответ на вызовы времени политика импортозамещения дала свои результаты, и с этого года в России успешно действует свое производство — ЗАО «Оптиковолокonné Системы» (г. Саранск), выпустившее к началу осени 2017 г. уже миллионный километр оптоволокна. Предприятие входит в республиканский кластер «Волоконная оптика и оптикоэлектроника» и пока не имеет конкурентов в России. Учитывая поставленные Правительством РФ задачи по импортозамещению в производственном секторе экономики, сформулированные председателем Правительства Дмитрием Медведевым, у отечественного производства оптического кабеля большие перспективы — в ближайшие годы Россия должна сократить импорт оптического волокна и предоставить возможность отечественному производителю занять должное место на внутреннем рынке.

Перспективность оптических кабелей в современных коммуникационных системах обоснована их информационной емкостью, выражающейся в способности быстрой передачи многократно больших объемов данных, чем у их аналогов, при несравнимо меньших габаритах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптический кабель представляет собой световод из стекловолокна, защищенный непрозрачной оболочкой. Функция оболочки двояка: в первую очередь она способствует непосредственно передаче сигнала, обеспечивая отражение внутри световода, во вторую — защищает хрупкий световод от механических повреждений. При этом к оболочке предъявляется целый комплекс требований: и высокая адгезия к стекловолокну, и достаточная твердость, и эластичность, обеспечивающая возможность многократных перегибов кабеля при монтаже систем без образования

разломов и трещин, и др. Идеальным выбором материала для создания защитных оболочек оптического кабеля являются фотополимерные композиции. Они обладают хорошими физико-механическими и защитными свойствами, что в принципе обуславливает широкий спектр их применения, и для антикоррозионной защиты [1], и для защиты от УФ-излучения [2], и в разных областях промышленного производства (мебельная и автомобильная промышленность, судостроение), а также в медицине, строительстве и т.д. [3]. Наиболее перспективным вариантом технологии покрытия стекловолокна является ультрафиолетовое отверждение (УФ-отверждение, UV-отверждение) жидких фотополимерных композиций (ФПК), позволяющих получать прочные защитные слои толщиной до 150 мкм в режиме реального времени (в зависимости от толщины покрытия и рецептуры материала). Более толстые покрытия (до 300 мкм) можно получать, используя технологию UV-LED-отверждения, использующую источники ионизирующего излучения более узкого спектра [4].

Историческое развитие технологии УФ-отверждаемых покрытий для защиты оптического волокна привело к переходу от изначально применявшихся однослойных покрытий на основе эпоксиакрилатов к двухслойным покрытиям на основе уретанаакрилатов, в рецептуру ФПК которых включают один или нескольких уретанакриловых олигомеров, активный разбавитель, фотоинициаторы и технологические добавки (табл. 1).

Переход к технологии двухслойного покрытия прежде всего определен необходимостью защиты поверхности световода от химических и механических воздействий, а для этого покрытие должно обладать достаточной жесткостью, которая позволит ему выдерживать продавливающие и истирающие нагрузки. При этом покрытие должно одновременно обладать определенной мягкостью для предотвращения сдавливающих нагрузок на волокно, которые могут стать причиной его микроизгибов, т.е. выполнять амортизирующую функцию.

Для создания внутреннего амортизирующего слоя обычно используют уретанаакрилатные ФПК, которые позволяют получать эластичные покрытия с хорошей адгезией и стойкостью к истиранию. Для наружного защитного слоя лучше использовать эпокси- или уретанаакрилатные пленкообразователи высокой функциональности.

Особенностью получения двухслойного фотополимерного покрытия на стекловолокне является

Таблица 1. Рецепт стандартной композиции для покрытий оптического волокна

Компонент	Вклад	Концентрация, мас. %
Акриловый олигомер	Контролирует свойства отвержденной пленки, ее гибкость, химическую стойкость	30–60
Активный разбавитель	Снижает вязкость композиции и влияет на скорость отверждения покрытия	20–40
Фотоинициатор	Поглощает ультрафиолетовый свет и инициирует полимеризацию	7–10
Добавки (промоутеры адгезии, растекатели и пр.)	Улучшает адгезию пленки к стеклу, улучшает смачиваемость субстрата	2–10

применение технологии «мокрый по мокрому». На рис. 1 приведен узел нанесения на стекловолокно грунтовочного и покровного слоев со скоростью 1500 м/мин.

Обязательным условием процесса является синхронная работа форсунок, через которые под давлением подаются УФ-отверждаемые композиции. Если хотя бы одна из них забивается или неправильно функционирует, покрытие получается локально неравномерным, т. е. не реализуется эффект комплексного двухслойного покрытия. На рис. 2 приведена микрофотография среза оптического волокна с покрытием, на которой виден характерный брак — неполный прокрас грунтовочного слоя (нарушение сплошности покрытия).

Отверждение двухслойного покрытия происходит в среде азота, и любое нарушение технологии, связанное с подсосом кислорода, приводит к ингибированию процесса полимеризации на поверхности и образованию так называемого липкого слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конечные свойства покрытий зависят от типа и концентрации олигомера, используемого в качестве

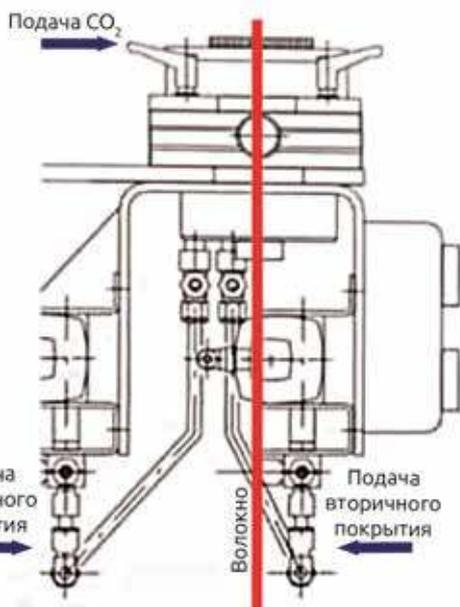


Рис. 1. Узел нанесения на стекловолокно грунтовочного и покровного слоев

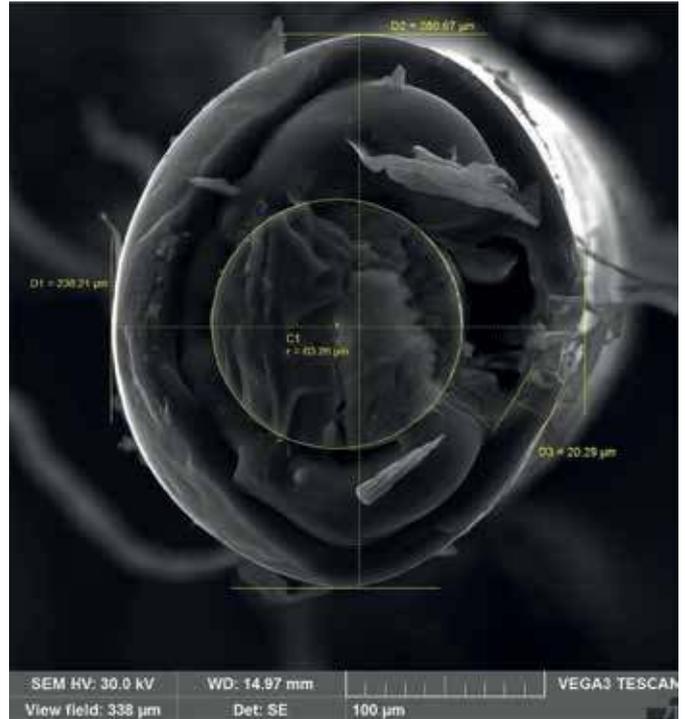


Рис. 2. Срез оптического волокна с двухслойным защитным покрытием (на границе I и IV квадрантов видно нарушение сплошности грунтовочного покрытия)

основного пленкообразователя ФПК [5–8]. Было проведено исследование по определению природы пленкообразователя для двухслойного защитного покрытия оптоволокна. В качестве исходных композиций использовали составы на основе алифатических уретан- и эпоксиакрилатов (табл. 2).

Во всех рецептурах в качестве активного разбавителя использовали низковязкий монофункциональный о-фенилфеноксипропилакрилат, который после отверждения композиции обеспечивает хорошую гибкость и низкую усадку покрытия [5].

В качестве фотоинициирующего агента ФПК в рецептуре использовали смесь фотоинициаторов — этил(2,4,6-метилбензоил)фенилфосфинат и бензофенон, имеющие области максимальной абсорбции УФ-излучения на длинах волн $\lambda=230, 275, 370$ нм и $\lambda=251, 333$ нм, соответственно. Также в рецептуры вводили две технологические добавки: пеногаситель и промоутер адгезии (адгезионную смолу), обеспечивающую более прочное сцепление покрытия с подложкой. На рис. 3 представлены результаты измерения адгезионной прочности покрытий, сформированных из композиций № 1–4 (табл. 2).

По результатам испытаний выявлено, что наибольшей адгезионной прочностью обладают покрытия, сформированные из композиций, в рецептуре которых в качестве пленкообразующего олигомера использован бисфенол-А-эпоксиакрилат с 20%-ным ТМПА, близкие значения адгезионной прочности показали покрытия с алифатическим уретановым триакрилатом в качестве основного пленкообразователя в рецептуре.

Результаты испытания покрытий на предел прочности и относительное удлинение при растяжении

Таблица 2. Характеристика используемых в работе олигомеров

Номер композиции	Химическое соединение	Функциональность	Вязкость, мПа × с	T _g
№ 1	Бисфенол-А-эпоксикакрилат с 20%-ным ТПГДА	2	33 000	90
№ 2	Бисфенол-А-эпоксикакрилат с 20%-ным ТМПТА	2	50 000	38
№ 3	Алифатический уретановый триакрилат	3	3494	51
№ 4	Алифатический уретановый триакрилат в 25%-ном ТПГДА	3	20 000–50 000	

представлены на рис. 4: покрытия на основе эпоксикакрилатов имеют низкие значения предела прочности и относительного удлинения и высокие значения твердости — данные олигомеры не подходят для формирования защитных покрытий оптического волокна.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что для первичного защитного покрытия в качестве пленкообразователя предпочтительнее использовать алифатический уретановый триакрилат с 25%-ным ТПГДА. Рецепт ФПК с таким пленкообразователем позволяет получать относительно мягкое покрытие (твердость ~0,23 отн. ед.) с высоким значением относительного удлинения (~18%), а также с удовлетворительной адгезией (~0,8 МПа), близкой к результатам промышленных образцов (~0,7 МПа).

Композиция на основе алифатического уретанового триакрилата позволяет формировать покрытия с достаточно высоким значением предела прочности при растяжении, и это позволяет рекомендовать использование этого олигомера в качестве пленкообразователя ФПК для покровного защитного покрытия стекловолокна. Такие покрытия отличаются достаточной твердостью (~0,49 отн.ед.), а также имеют высокие показатели адгезионной прочности (~2,3 МПа).

Для двухслойного защитного покрытия стекловолокна были разработаны составы, включающие олигомер, активный разбавитель, фотоинициаторы и различные добавки; были выпущены опытные партии грунта для оптического волокна S&H Techno UV OF Primer 056 и лак для оптического волокна S&H Techno UV OF Lac 155 (ТУ 2313-010-27445233-2016). Олигомеры

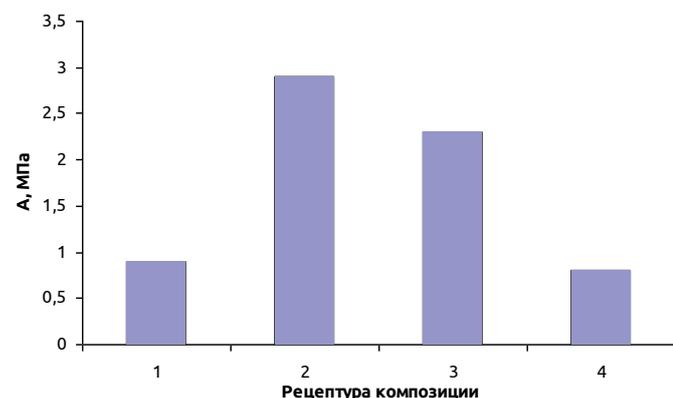


Рис. 3. Адгезионная прочность покрытий (из композиций с олигомерами табл. 2)

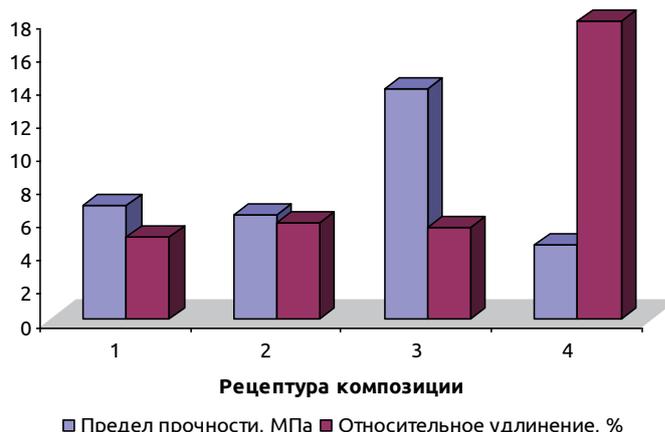


Рис. 4. Предел прочности и относительное удлинение при растяжении покрытий (из композиций с олигомерами табл. 2)

выбирали на основании проведенных исследований, описанных выше.

На основании данных о том, что грунтовочный слой должен обладать мягкостью, высокими значениями относительного удлинения, а также иметь адгезию около 0,7 МПа, из рассмотренных олигомеров (табл. 2) был выбран алифатический уретановый триакрилат с 25%-ным ТПГДА. В качестве активного разбавителя использовали монофункциональный полипропиленгликоль моноакрилат, характеризующийся низкой температурой стеклования и позволяющий получить эластичное покрытие с низкой усадкой. В качестве инициаторов реакции полимеризации использовали смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината с бензофеноном.

Для покровного слоя была разработана композиция на основе алифатического уретанового триакрилата, позволяющего получить более жесткое покрытие, по сравнению с грунтовочным, характеризующегося высокими значениями предела прочности и адгезии. В качестве активного разбавителя в рецептуре использовали о-фенилфеноксиэтилакрилат, в качестве фотоиницирующего агента — смесь этил(2,4,6-метилбензоил)фенилфосфината с 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаном.



Рис. 5. Оптическое волокно, окрашенное материалами «S&H Technology», г. Санкт-Петербург

Таблица 3. Характеристики грунта и лака для оптического волокна в соответствии с ТУ 2313-010-27445233-2016

Наименование показателя	Значение показателя	
	S&N Techno UV OF Primer 056 грунт для оптического волокна	S&N Techno UV OF Lac 155 лак для оптического волокна
Внешний вид пленки	образует прозрачное равномерное покрытие, без механических включений	образует прозрачное равномерное покрытие, без механических включений
Цвет	Бесцветный	Бесцветный
Твердость пленки по ТМЛ-2124 метод А, у. е., не менее	0,1	0,3
Динамическая вязкость, МПа × с Brookfield RVDV-E, sp. 4/20 грм при 25 °С	2000–4000	4000–6000
Динамическая вязкость, МПа × с Brookfield RVDV-E, sp. 4/20 грм при 50 °С	600–1000	500–800
Относительное удлинение (эластичность), %, не менее	30,0	3,0
Предел прочности при растяжении, МПа	0,5	20,0
Время отверждения, с, не более (ртутная лампа высокого давления с интенсивностью излучения мВт/см ² : НА = 43–62; НВ = 40–52; НС = 6–9,2; НV = 33–45)	20	15
Плотность, при 20 °С, г/см ³	1,1–1,2	1,0–1,2
Коэффициент преломления отвержденного покрытия, при 20 °С	1,515–1,535	1,515–1,535
Коэффициент преломления жидкости, при 20 °С	1,470–1,490	1,470–1,490
Адгезия, МПа, не менее	3,0	–

Результаты испытания разработанных покрытий для защиты оптического волокна в соответствии с ТУ 2313-010-27445233-2016 представлены в табл. 3.

Разработанные материалы (табл. 3) были нанесены на оптическое волокно на промышленной линии ЗАО «Оптическое волокно системы», г. Саранск (рис. 5); были проведены следующие испытания:

1. испытание оптического волокна на разрыв по ГОСТ Р МЭК 60793-1-31-2010;
2. определение стойкости к коррозии в напряженном состоянии (динамического параметра усталости) (n_d) согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-33-2014;
3. определение усилия снятия защитного акрилатного покрытия согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-32-2010;
4. определение оптических потерь, вызванных макроизгибами согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-47-2014.

Проведенные испытания материалов компании ООО «S&N Technology» (Санкт-Петербург) показали,

что они не имеют противопоказаний для применения в производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Ильина В. В. Композиции УФ-отверждения для антикоррозионной защиты // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 3. — С. 70–72.
2. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Максимова М. А., Цветкова Е. К., Ястребов С. Г. УФ-технология получения полимерных покрытий для защиты от УФ-излучения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2013. — № 7. — С. 28–31.
3. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. — Киев: Наукова думка, 1985. — 206 с.
4. Бабкин О. Э., Жданова А. В., Ильина В. В., Михайлов В. Н. УФ-отверждаемый полимерный материал для создания реплик дифракционных оптических элементов // Мир техники кино. — 2014. — № 33. — С. 32–36.
5. Babkin O. E., Zhdanova A. V. The Effect of Oligomers and Monomers on the Properties of UV-Curable Adhesive for Cold Embossing of Foil // Polymer Science, Series D. — 2016. — Vol. 9, N 3. — P. 260–266.
6. Мелидина А. А., Бабкин О. Э., Сиротинина М. В. УФ-отверждаемые покрытия для оптоволоконных кабелей // Научные технологии функциональных материалов: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. с участием молодых ученых. 140Ц16 октября 2015 г. — СПб.: СПбГИКиТ, 2015. — С. 91–97.
7. Жданова А. В., Бабкин О. Э. Разработка композиций ультрафиолетового отверждения // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2017. — № 38 (64). — С. 13–18.
8. Babkin O. E., Il'ina V.V., Babkina L. A., Sirotnina M. V. UV-Cured Coatings for Functional Protection // Rus. J. Appl. Chem. — 2016. — Vol. 89, N 1. — P. 114–119.