

УДК 667.61

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ОПТИКОВОЛОКОННЫХ КАБЕЛЕЙ

О.Э. Бабкин*, Л.А. Бабкина**, О.С. Айкашева***, В.В. Ильина*

*Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения;

S&H Technology, Санкт-Петербург; *PPG Industries, Липецк

Представлены результаты исследования покрытий оптических световодов кабелей, полученных из жидких фотополимерных композиций по технологии ультрафиолетового отверждения. Предложено формировать двухслойное покрытие технологией «мокрый по мокрому». Методом рамановской спектроскопии определена степень конверсии двойных связей по глубине слоя для покрытий разной толщины (от 60 до 300 мкм), на основе чего сделан вывод о продолжающейся полимеризации при световом хранении. Выявлено, что интенсивность продолжающейся полимеризации зависит и от рецептуры фотополимерной композиции, и от толщины покрытия. Методом динамического механического анализа изучены механические характеристики покрытий в широком интервале температур. Полученные данные доказывают, что упругие свойства формируемого покрытия зависят от температуры стеклования используемых в композиции олигомеров и активного разбавителя.

Информационные технологии и коммуникации, в том числе медиакоммуникации, являются неотъемлемой составляющей жизни современного общества. Инфокоммуникационные системы постоянно совершенствуются и в настоящее время включают в себя уже не только тракты приема и передачи радиосигналов, но и тракты волоконно-оптических систем. Волоконная оптика позволяет реализовать потенциально неограниченные возможности высокочастотного оптического излучения и обеспечить максимально высокую скорость передачи информации — современные волоконно-оптические системы сейчас обеспечивают скорость передачи информации до нескольких Гбит/с, что значительно превышает скорость в электрических системах передачи сигналов, а в перспективе скорость передачи может быть доведена и до Тбит/с.

Такая скорость передачи сигнала обеспечивается в первую очередь преимущественными характеристиками оптических волноводов — наличием широкой полосы пропускания (до 10^{12} Гц), малыми потерями мощности передаваемого сигнала (для волоконно-оптических линий расстояние между генераторами увеличено до 120 км), нечувствительностью к внешним электромагнитным помехам, низким уровнем шумов. К тому же оптоволоконные кабели сами не излучают электромагнитные волны в радиодиапазоне частот и соответственно не создают радиопомех; при отсутствии доступа к кабелю практически невозможен несанкционированный перехват информации, что обеспечивает безопасность связи. Эти и сопутствующие им преимущества использования волоконных оптических систем для инфокоммуникации способствовали их быстрому внедрению во всем мире. Про-

изводство оптоволоконных кабелей в настоящее время налажено и в Российской Федерации (г. Саранск, ЗАО «Оптоволоконные системы»). Учитывая действующую в России стратегию импортозамещения в производственном секторе экономики, у отечественного производства оптического кабеля есть все основания для развития.

Однако стоит учитывать, что кажущаяся, на первый взгляд, простота изготовления оптического волновода — вытяжка нити стекловолокна и покрытие ее непрозрачной оболочкой — обманчива: существует ряд технологических нюансов, определяющих этот процесс как высокотехнологичное и наукоемкое производство, требующее серьезного комплексного подхода на всех этапах изготовления оптоволоконных кабелей.

Оптический волновод представляет собой световод (чаще всего — нить кварцевого стекла, реже — полимерную нить), защищенный непрозрачной полимерной оболочкой (покрытием). Функция оболочки двояка: во-первых, она обеспечивает отражение внутри световода, т.е. непосредственно участвует в передаче сигнала, во-вторых, защищает световод от механических повреждений. Обе функции равнозначны, и трудно выделить приоритет какой-либо из них. Неслучайно поэтому к оболочке и технологии ее нанесения предъявляется основной комплекс требований при производстве оптоволоконных кабелей: высокая адгезия к световоду; достаточная твердость и при этом эластичность, обеспечивающая возможность многократных перегибов кабеля при монтаже систем без образования разломов и трещин; сплошность и равномерность нанесения покрытия и др.

Оптимальной технологией создания защитных оболочек на световоде является фотоотверждение жидких полимерных композиций. Покрытия, сформированные по такой технологии,

E-mail: Iilina-victory@yandex.ru

Таблица 1. Базовая рецептура ФПК для покрытий световода

Компонент	Вклад	Концентрация, % (масс.)
Олигомер	Контролирует свойства отвержденного покрытия: гибкость, химическую стойкость	30 - 60
Активный разбавитель	Снижает вязкость композиции, влияет на скорость отверждения покрытия	20 - 40
Фотоинициатор	Поглощает ультрафиолетовое излучение и инициирует полимеризацию	7 - 10
Технологические добавки (промоутеры адгезии, растекатели и пр.)	Улучшают адгезию покрытия к световоду и смачиваемость субстрата	2 - 10

характеризуются хорошими физико-механическими и защитными свойствами, что в принципе обуславливает широкий спектр их применения [1-3]. Наиболее перспективным вариантом технологии фотоотверждения жидких полимерных композиций является ультрафиолетовое отверждение (УФ-отверждение, UV-отверждение), позволяющее получать прочные защитные покрытия в режиме реального времени. Покрытия толщиной до 300 мкм можно получать, используя технологию UV LED-отверждения, использующую источники излучения более узкого спектра [4-8].

Изначально защитная оболочка световода, получаемая технологией УФ-отверждения, предлагалась в однослойном варианте, и для формирования покрытия использовали фотополимерные композиции (ФПК) на основе эпоксиакрилатов. Развитие технологии привело к переходу на двухслойную технологию с использованием ФПК на основе уретанаакрилатов, в рецептуру которых включают один или нескольких уретанаакриловых олигомеров, активный разбавитель, фотоинициаторы и технологические добавки (табл.1).

Переход к двухслойной технологии обоснован противоречивостью предъявляемых к покрытию требований. С одной стороны, защитная функция оболочки может быть реализована только при ее достаточной жесткости, предотвращающей истирание и продавливание, неизбежно возникающие при эксплуатации волновода. С

другой стороны, покрытие должно характеризоваться определенной мягкостью — для амортизации при возникновении сдавливающих нагрузок, которые могут стать причиной микроизгибов оптического волокна. Решить одновременно две противоречивые задачи можно путем последовательного наслаивания двух покрытий, каждое из которых выполнит свою задачу.

Для создания внутреннего «амортизирующего» покрытия (грунт) целесообразно использовать уретанаакрилатные ФПК, которые позволяют получать эластичные покрытия с хорошей адгезией. Для наружного «защитного» покрытия (лак) лучше использовать ФПК с эпоксиакрилатными или уретанаакрилатными олигомерами высокой функциональности [9-14].

Особенностью получения двухслойной оболочки на световоде является применение технологии «мокрый по мокрому», а сам процесс отверждения должен происходить в среде азота. Нарушение технологии, связанное с подсосом кислорода, недопустимо, так как это приведет к ингибированию процесса полимеризации на поверхности и образованию так называемого «липкого» слоя.

Покрытия по двухслойной технологии нанесли на нить кварцевого стекла на промышленной линии ЗАО «Оптическое волокно системы» при скорости 1500 м/мин и температуре 50 °С. Характеристики грунтовочного и покровного лакового покрытий приведены в табл.2. Для по-

Таблица 2. Характеристики грунтовочного и покровного лакового покрытий

Показатели	Значение показателя	
	S&H Techno UV OF Primer 056 грунтовка	S&H Techno UV OF Lac 155 покровный лак
ФПК		
Динамическая вязкость*, мПа·с		
при 25 °С	12 120	91 10
при 50 °С	1936	10 12
Коэффициент преломления жидкой ФПК при 20 °С	1.5550	1.5202
Покрытие		
Внешний вид пленки	Прозрачное равномерное, без механических включений	
Цвет	Бесцветный	
Твердость по ТМЛ-2 124 метод А, услед., не менее	—	0.48
Относительное удлинение (эластичность), %, не менее	50.7	3.6
Предел прочности при растяжении, МПа	0.7	39.0
Коэффициент преломления отвержденного покрытия при 20 °С	1.6230	1.5180

*Brookfield RVDV-E, sp. 4/20 rpm.

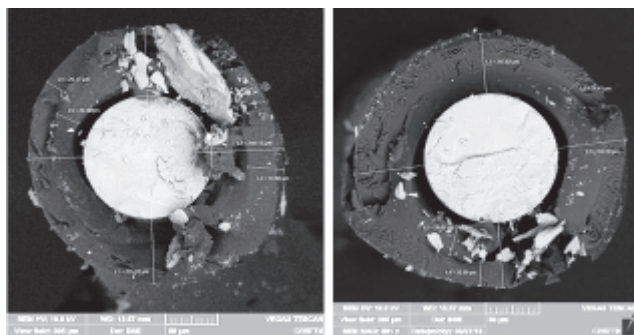


Рис. 1. Срезы оптических волокон с двухслойным защитным покрытием.

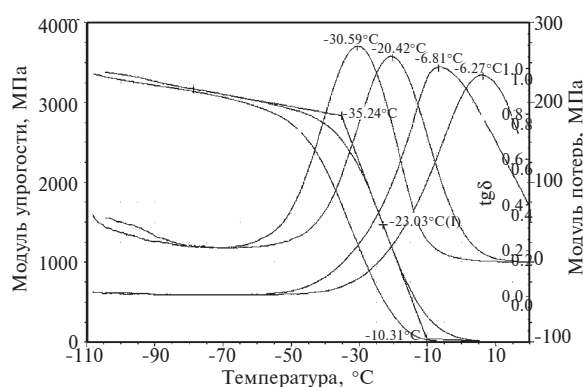


Рис. 2. Кривые ДМА грунтовочного покрытия.

лученного оптического волокна определяли параметр стойкости к коррозии в напряженном состоянии (динамический параметр усталости) в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60793-1-33-2014 при четырех скоростях: 10, 50, 100 и 500 мм/мин. Все образцы прошли испытания.

На рис.1 приведены микрофотографии срезов оптических волокон, сделанные на сканирующем электронном микроскопе «Tescan Vega3 SBH» в инжиниринговом центре Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета): на рисунке раз-

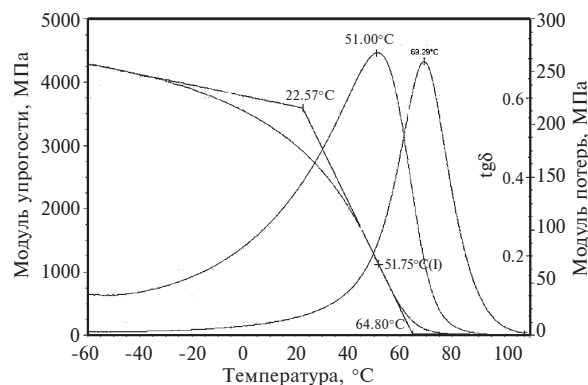


Рис. 3. Кривые ДМА лакового покрытия.

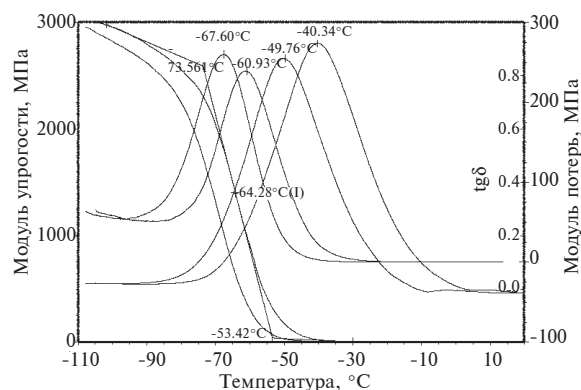


Рис. 4. Кривые ДМА грунтовочного покрытия (образцы 2 и 2').

личимы грунтовочный и покровный лаковый слои волокон и отмечена их толщина.

Для оценки изменения механических характеристик покрытия под действием динамической осциллирующей нагрузки и в широком интервале температур применяли метод динамического механического анализа (ДМА), используя прибор DMA/SDTA 861e Mettlen Toledo. Эксперимент проводили на частоте 1 Гц в интервале температур от -150 до 100 °C со скоростью нагрева 2 град/мин. Предварительное охлаждение осуществляли также со скоростью 2 град/мин. На рис.2 приведены кривые ДМА для грунтовочного покрытия. Ниспадающие кривые соответствуют модулю упругости (для двух параллельных экспериментов образцы грунта 1 и 1'). Определенные координаты точек перегиба кривой модуля упругости (E') показывают температуры начала и окончания релаксационного перехода: -16.12 и -36.5 °C соответственно. Также на рис.2 отражены экспериментальные данные модуля потерь (E'') для тех же образцов (кривые с максимумом, приходящимся на температуры -34.54 и -24.60 °C соответственно для двух параллельных образцов) и смоделированные кривые тангенса угла механических потерь по расчетным данным для соотношения E'/E'' .

На рис.3 приведены кривые ДМА лакового покрытия. Аналогично рис.2 ниспадающая кривая на рис.3 соответствует кривой модуля упругости; экспериментальное значение модуля потерь (E''), определяемое по графику, соответствует $+51.00$ °C.

Характер кривой модуля упругости грунтовочного полимерного покрытия должен иметь протяженный линейный участок. Начало подъема кривой (начало релаксационного перехода) можно варьировать, изменяя температуру. Например, если требуется более низкая температура начала релаксационного перехода, то в рецептуре ФПК можно использовать олигомер с более низкой температурой стеклования. На рис.4 приведены ре-

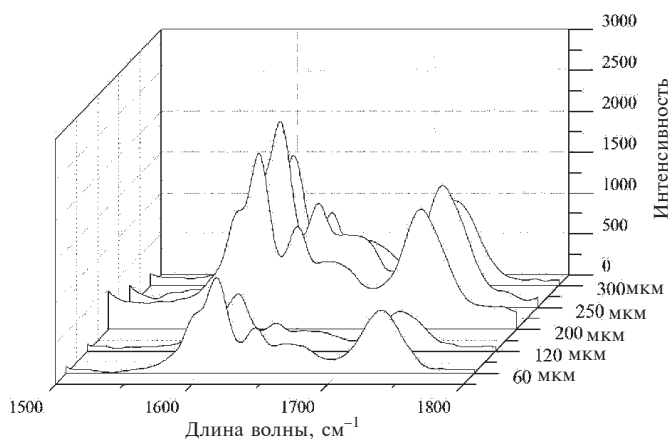


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света при поверхностном сканировании лаковых покрытий.

зультаты ДМА для образцов 2 и 2' грунтовочного покрытия с рецептурой ФПК, содержащей олигомер с более низкой температурой стеклования ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), для сравнения: образец грунтовочного покрытия на рис.2 получен из ФПК, содержащего олигомер с температурой стеклования $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Лаковые покрытия различной толщины (60, 120, 200, 250 и 300 мкм) были исследованы на базе ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ ОЛМИВ) Санкт-Петербургского государственного университета с целью определения степени конверсии олигомера по глубине покрытия. Использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследование проводили с помощью рамановского экспресс-спектрометра «Senterra» («Bruker») в диапазоне спектра $45\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ с использованием лазера с длиной волны 532 нм. Изучали область спектра с ожидаемым наличием полос вблизи волнового числа 1636 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям алифатических связей —C=C— . Изучаемые покрытия получали УФ-отверждением жидких ФПК на установке ДРТ-400; продолжительность отверж-

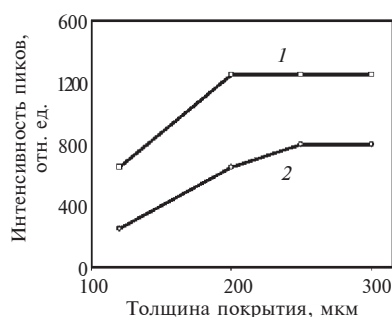


Рис. 6. Изменение интенсивности пиков вблизи волнового числа 1636 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния лаковых покрытий разной толщины при поверхностном (1) и глубинном — 100 мкм (2) сканировании.

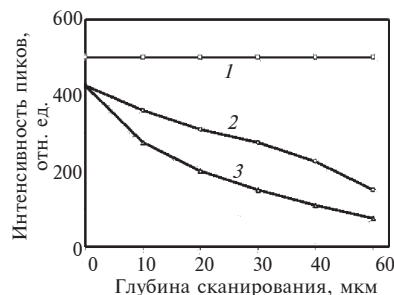


Рис. 7. Изменение интенсивности пиков в области волнового числа 1636 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния лаковых покрытий толщиной 60 мкм при сканировании через разные периоды времени с момента формирования:

1 — 1 сут; 2 — 7 сут; 3 — 14 сут.

дения составляла 30 с. На рис.5 представлены спектры комбинационного рассеяния при поверхностном сканировании лаковых покрытий. Изменение интенсивности пиков спектров вблизи волнового числа 1636 см^{-1} при поверхностном сканировании и сканировании на глубине 100 мкм показано на рис.6.

Экспериментальные данные свидетельствуют о связи интенсивности пиков в области волнового числа 1636 см^{-1} с толщиной покрытия. При этом поверхностное сканирование показывает, что для покрытий до 200 мкм интенсивность пиков возрастает с увеличением толщины покрытия, а далее интенсивность пиков от толщины покрытия уже не зависит. В рассмотренных образцах (рис.6) интенсивность пиков остается постоянной для всех покрытий толще 200 мкм. Глубокое сканирование показывает, что интенсивность пиков вблизи волнового числа 1636 см^{-1} ниже, а значит, количество нераскрывшихся двойных связей на глубине 100 мкм меньше в сравнении с поверхностью, т.е. степень отверждения на такой глубине выше. Это можно объяснить блокирующим действием кислорода на процесс полимеризации на поверхности покрытия [15].

Сканирование покрытий толщиной 60 мкм на различных глубинах с шагом 10 мкм, проведенное через 1, 7 и 14 сут хранения на свету после формирования (отверждения), показало, что в течение всего рассматриваемого периода на поверхности (в меньшей степени) и в слое покрытия (в большей степени) продолжается полимеризация. Об этом свидетельствует снижение интенсивности пиков на кривых 2 и 3 рис.7, соответствующих периодам 7 и 14 сут с момента формирования покрытия до проведения исследования.

При исследовании процесса продолжающейся полимеризации в слое покрытий толщиной 300 мкм наблюдается интересная тенденция для периода хранения 14 сут — этого периода ока-

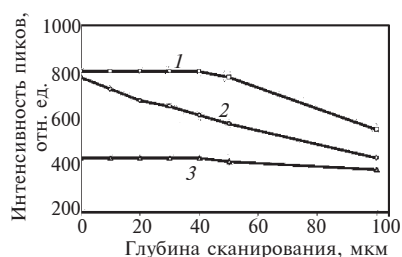


Рис. 8. Изменение интенсивности пиков в области волнового числа 1636 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния лаковых покрытий толщиной 300 мкм при сканировании через разные периоды времени с момента формирования:

1 — 1 сут; 2 — 7 сут; 3 — 14 сут.

зывается достаточно для достижения максимально возможного раскрытия двойных связей на глубине до 100 мкм. Шаг глубины сканирования при исследовании толстослойных покрытий составлял 10 мкм до глубины 50 мкм и 50 мкм до глубины 100 мкм. Данные об изменении интенсивности пиков в области волнового числа 1636 см^{-1} приведены на рис.8.

Сравнение зависимостей на рис.7 и 8 показывает, что при одном и том же интервале времени процесс раскрытия двойных углеродных связей происходит по-разному для покрытий разной толщины. Установлено, что для тонкослойных покрытий на весь период сохраняется неравномерность отверждения по глубине слоя, для толстослойных покрытий определен временной предел (14 сут), при котором наблюдается одинаковая степень конверсии по глубине слоя (до 100 мкм).

Результаты исследования гипотезы о проявлении эффекта последующей полимеризации при хранении на свету фотоотвержденного покрытия позволяют сделать вывод, что эффективность полимеризационных процессов определяется не только рецептурным составом композиций, но и толщиной формируемого покрытия. Установлено, что для толстослойных покрытий неравномерность отверждения присуща изначально и проявляется в значительном количестве нераскрывшихся двойных связей на глубине более 50 мкм, которые в результате светового хранения подвержены конверсии, приводящей к усадке слоя и, как следствие, к ухудшению адгезии покрытия к световоду. При этом определен лимитирующий срок светового хранения, при кото-

ром достигается максимально возможная степень конверсии — 14 суток.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» / «Scientific research were performed at the Center for Optical and Laser Research of Research park of St. Petersburg State University» по соглашению № СО-НП-9 от 10.02.2016 г.

Библиографический список

1. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 3. — С.70-72.
2. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 7. — С.28-31.
3. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующие композиции. — Киев: Наукова думка, 1985. — 206 с.
4. Бабкин О.Э., Жданова А.В. и др. // Мир техники кино. 2014. № 3 (33). — С.32-36.
5. Babkin O.E., Zhdanova A.V. // Polymer Sci. Ser. D. 2016. V.9. № 3. — P.260-266.
6. Мелидина А.А., Бабкин О.Э., Сиротинина М.В. УФ-отверждаемые покрытия для оптоволоконных кабелей. // Материалы II Междунар. науч.-техн. конф. с участием молодых ученых «Наукоемкие технологии функциональных материалов». 14-16 октября 2015 г. — Санкт-Петербург: СПбГИКиТ, 2015. — С.91-97.
7. Жданова А.В., Бабкин О.Э. // Изв. Санкт-Петербургск. гос. технологич. ин-та (технич. ун-та). 2017. № 38 (64). — С.3-18.
8. Babkin O.E., Il'ina V.V. et al. // Russian J. Appl. Chem. 2016. V.89. № 1. — P.114-119.
9. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 12. — С.12-15.
10. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 5. — С.37-39.
11. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 1-2. — С.18-20.
12. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 3. — С.42-47.
13. Бабкин О.Э., Жданова А.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 5. — С.46-48.
14. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Ильина В.В. // Хим. технол. 2016. № 11. — С.498-502.
15. Сусоров И.А., Бабкин О.Э. Анализ закономерностей синтеза олигомерных и высокомолекулярных соединений методом цепной полимеризации: монография. — Санкт-Петербург: Изд. СПбГИКиТ, 2015. — 238 с.