

УДК 667.6

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

А. А. Гутенев¹, д.т.н., проф. О. Э. Бабкин², М. Ю. Власов³, к.т.н. О. С. Айкашева⁴

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт» (Технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения», 191119, г. Санкт-Петербург, ул. Правды, д. 13

³ АО «Оптическое волоконное производство», 430006, Россия, Республика Мордовия, Саранск, ул. Лодыгина, д. 13

⁴ PPG Industries, Амстердам, Нидерланды

E-mail: obabkin@rambler.ru

ВВЕДЕНИЕ

В наше время развитие информационных коммуникаций неразрывно связано с производством оптического кабеля. С помощью волоконной оптики можно обеспечивать максимально высокую скорость передачи информации — современные волоконно-оптические системы обеспечивают скорость 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.

На первый взгляд, оптоволоконные кабели достаточно просты в изготовлении — необходимо лишь вытянуть нити стекловолокна и покрыть их непрозрачной оболочкой. Однако на практике это достаточно тяжелый процесс, имеющий ряд технологических нюансов, определяющих его как высокотехнологичное и наукоемкое производство, требующее серьезного комплексного подхода на всех этапах изготовления оптоволоконных кабелей.

До 2015 г. в Российской Федерации не существовало своего производства телекоммуникационного оптического волокна, и весь объем продукции закупался из-за рубежа. Однако благодаря принятой политике импортозамещения в России было создано свое производство — ЗАО «Оптическое волоконное производство» (г. Саранск), выпустившее к началу осени 2017 г. уже миллионный километр оптоволоконного кабеля. 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, у отечественного производства оптического кабеля большие перспективы — в ближайшие годы Российская Федерация должна сократить импорт оптического волокна и предоставить возможность отечественному производителю занять должное место на внутреннем рынке.

На сегодняшний день благодаря активному освоению Крайнего Севера стала актуальной проблема эксплуатации волоконной оптики в условиях очень низких температур.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптический кабель представляет собой световод из стеклянного волокна, защищенный непрозрачной оболочкой. Функция данной оболочки двояка: в первую очередь она способствует передаче сигнала благодаря отражению пучка света внутри световода, во вторую — защищает хрупкое стекловолокно от механических повреждений. При всем этом к оболочке оптического волокна предъявляется целый комплекс требований: высокая адгезия к стекловолокну, достаточная твердость и эластичность, благодаря которой оптический кабель можно многократно перегибать без образования разломов, трещин и т.д.

Для создания защитных оболочек оптического кабеля хорошо зарекомендовали себя фотополимерные композиции. Они обладают хорошими физико-механическими и защитными свойствами, что, в принципе, обуславливает широкий спектр их применения: антикоррозионная

защита [1], защита от УФ-излучения [2], разные области промышленного производства (мебельная и автомобильная промышленность, приборостроение), а также в медицине, строительстве, флексографии и т.д. [3].

Наиболее перспективным вариантом технологии покрытия стекловолна 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].

Стандартная фотополимерная композиция для покрытия оптического кабеля состоит из фотоинициатора, олигомера, активного разбавителя и различных добавок (табл. 1). Фотоинициатор при действии на него УФ-излучения определенной длины волны распадается на свободные радикалы, которые инициируют сшивание олигомера и активного разбавителя между собой, формируя твердую пленку [5].

Таблица 1. Результаты динамического механического анализа фотополимерной композиции

Компонент	Вклад	Концентрация, масс. %
Акриловый олигомер	Контролирует свойства отвержденной пленки, ее гибкость и химическую стойкость	30–60
Активный разбавитель	Контролирует вязкость композиции и влияет на скорость отверждения	20–40
Фотоинициатор	Запускает процесс отверждения	7–10
Добавки	Улучшает адгезию пленки к стеклу, улучшает смачиваемость субстрата	2–10

Для создания внутреннего «амортизирующего» покрытия (грунт) целесообразно использовать уретанакрилатные ФПК, которые позволяют получать эластичные покрытия с хорошей адгезией. Для наружного «защитного» покрытия

(лак) лучше использовать ФПК с эпоксиакрилатными или уретанакрилатными олигомерами высокой функциональности [6–9].

Особенностью получения двухслойной оболочки на световоде является применение технологии «мокрый по мокрому», а сам процесс отверждения должен проходить 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиции УФ-отверждения готовили в скоростном диссольвере путем смешения олигомеров, активных разбавителей и фотоинициаторов. Некоторые физические свойства используемых веществ приведены в табл. 2. Рецептуры композиций для удобства сведены в табл. 3. Динамическую вязкость определяли по Брукфильду по ГОСТ 25271-93. Полимерные пленки УФ-композиций получали отверждением 200 мкм пленок с помощью установки ОРК-21М с ртутной лампой 400 Вт на фторопластной подложке в течение 15 секунд. Напряженность использованного излучения контролировали с помощью прибора УФ-фотометра UV Pauc Puck II. Интенсивность ультрафиолетового излучения составила $H_A = 135$ мВт/см², $H_B = 150$ мВт/см², $H_C = 24$ мВт/см², $H_V = 90$ мВт/см². Температуры стеклования полимерных пленок определяли с помощью динамического механического анализа на приборе DMA/SDTA 861e Mettler Toledo. Эксперимент проводили на частоте 1 Гц в интервале температур от –150 °С до 100 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин.

Одним из важных компонентов ФПК для оптоволокон является активный разбавитель. Его свойства оказывают большое влияние на свойства конечной композиции. Путем подбора активного разбавителя для ФПК можно добиваться заданной вязкости, температуры стеклования, растекаемости и т.д. Провели исследование по определению влияния природы активного разбавителя и олигомера на температуру стеклования конечной смеси.

Для испытаний выбрали 4 активных разбавителя с низкой температурой стеклования их гомополимеров: метоксиполиэтилен-глицеролметакрилат, изодецилакрилат, полипропиленгликоль акрилат и полипропиленгликоль метакрилат.

Таблица 2. Физические свойства используемых веществ

	Химическое название компонента	Функциональность	Вязкость, мПа·с	ММ, г/моль	T _g , °С
Олигомеры	Алифатический полиэфирный уретанакрилат	2	15 000 (25 °С)	–	–59
	Алифатический уретанакрилат	2	30 000–70 000 (60 °С)	7200	–40
	Силиконовый уретанакрилат	2	1800 (25 °С)	–	–112
Активные разбавители	Метоксиполиэтиленглицерол метакрилат	1	45 (50 °С)	628	–70
	Пропиленгликоль акрилат	1	90 (25 °С)	420	–65
	Изодецилакрилат	1	8 (25 °С)	212	–60
	Полипропиленгликоль метакрилат	1	40 (25 °С)	376	–65

Таблица 3. Рецептуры композиций

Компоненты	Рецептура 1	Рецептура 2	Рецептура 3	Рецептура 4	Рецептура 5	Рецептура 6	Рецептура 7	Рецептура 8
2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	7% масс.							
Алифатический полиэфирный уретанакрилат	–				46,5% масс.			
Алифатический уретанакрилат	36,5% масс.				–	–	–	–
Силиконовый уретанакрилат	10% масс.				–	–	–	–
Метоксиполиэтиленглицерол метакрилат	46,5% масс.				46,5% масс.			
Полипропиленгликоль акрилат		46,5% масс.				46,5% масс.		
Изодецилакрилат			46,5% масс.				46,5% масс.	
Полипропиленгликоль метакрилат				46,5% масс.				46,5% масс.

Для проверки влияния на температуру стеклования природы олигомера использовали 2 уретанакрилата: алифатический полиэфирный и силиконовый. Оба олигомера характеризовались низкими значениями температуры стеклования собственных гомополимеров (–59 и –112 °С соответственно), однако силиконовый уретанакрилат обладал достаточно низкой вязкостью для использования его в ФПК, поскольку конечная смесь должна обладать вязкостью выше 1100 мПа·с при 50 °С. Проблема была решена путем смешения силиконового уретанакрилата

с вязким алифатическим уретанакрилатом с низкой температурой стеклования в пропорции 1:3. Во всех рецептурах в качестве фотоиницирующего агента ФПК использовали 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид.

По результатам испытаний (табл. 4) видно, что использование изодецилакрилата невозможно с обоими олигомерами — готовая смесь получается слишком жидкой и расслаивается через сутки. Полипропиленгликолевые акрилат и метакрилат показали средний результат по температурам стеклования и вязкости, хотя

Таблица 4. Результаты исследования фотополимерных композиций

Рецептура	Tg, °C	μ (МПа \times с) (50 °C)	Примечание
1	-68	2000	Хорошая вязкость
2	-65	1500	Средний результат
3	-62	950	Жидкий, расслоение через сутки
4	-65	1200	Средний результат
5	-66	2000	Хорошая вязкость
6	-62	1400	Средний результат
7	-60	900	Жидкий, расслоение через сутки
8	-63	1100	Средний результат

стоит отметить, что смесь с полипропиленгликолякрилатом в качестве активного разбавителя имеет лучшую вязкость. Самый лучший результат показала смесь силиконового уретанакрилата с алифатическим уретанакрилатом и метоксиполиэтиленглицерол метакрилатом, обладающая высокой вязкостью и достаточно низкой температурой стеклования.

На основе проведенных исследований по изменению температуры стеклования ФПК был проведен эксперимент со смесью силиконового и алифатического уретанакрилатов в качестве олигомеров в соотношении 1:1 и метоксиполиэтиленглицерол метакрилатом. Результаты (рис.) показали, что увеличение содержания

силиконового уретанакрилата понижает температуру стеклования до -75 °C, но негативно сказывается на вязкости смеси, хотя она все еще остается выше нижнего порога в 1200 мПа \times с при 50 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ регулирования температуры стеклования композиций УФ-отверждения с помощью подбора активных разбавителей и олигомеров с низкими температурами стеклования. Определена структура композиции УФ-отверждения грунтовочного покрытия с низкой температурой стеклования (-75 °C) для использования в производстве оптического волокна.

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. Бабкин О.Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения: Учеб. пособие. — СПб.: Изд-во СПбГУКИТ, 2012. — 47 с.
6. Бабкин О.Э., Бабкина Н.А., Андреева Н.А., Данилович Д.П. Характеристики фотополимерных покрытий оптоволоконных кабелей // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2018. — № 5. — С. 37–39.
7. Бабкин О.Э., Бабкина Н.А., Ильина В.В., Мелидина А.А. Проблемы адгезионной прочности толстослойных покрытий ультрафиолетового отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2018. — № 1–2. — С. 18–20.
8. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Арабей А.В., Биркс И. Рецептурные особенности создания LED-отверждаемых композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2016. — № 3. — С. 42–47.
9. Бабкин О.Э., Жданова А.В. Влияние соотношения полярных и неполярных групп в мономерах на свойства УФ-отверждаемого защитного покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2016. — № 5. — С. 46–48.

