

Научная статья
УДК 667.6

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

д.т.н., профессор О. Э. Бабкин^{1,2}, к.т.н., доцент Л. А. Бабкина², к.т.н., доцент В. В. Ильина¹, к.т.н. О. С. Айкашева³, К. В. Изотова²

¹ Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, Санкт-Петербург, РФ

² ООО «S&H Technology», Санкт-Петербург, РФ

³ «PPG Industries», Амстердам, Нидерланды

e-mail: obabkin@rambler.ru

Аннотация. В статье приведены результаты исследований в области создания рецептур фотоотверждаемых чернил для цветовой маркировки волокон оптического кабеля. Рассмотрены базовые композиции эпоксиакрилатных лаков с колеровочными пастами, отличающиеся фотоиницирующими системами. На основе анализа полноты полимеризации получаемых покрытий сделаны выводы об эффективности рассмотренных систем.

Ключевые слова: фотоотверждаемые чернила, оптическое волокно, производство оптического кабеля, технология УФ-отверждения.

PHOTO-CURING PAINTS FOR OPTICAL FIBER PRODUCTION

O. E. Babkin^{1,2}, L. A. Babkina², V. V. Il'ina¹, O. S. Aykasheva³, K. V. Izotova²

¹Saint-Petersburg state Institute of film and television

²S&H Technology Saint-Petersburg

³ PPG Industries

Annotation. The article presents the results of research in the field of creating photo-curable paints formulations for color marking of optical cable fibers. Basic compositions of epoxy acrylate lacquer with pigment pastes, which differ in photoinitiation systems, are considered. Based on the analysis of the completeness of the polymerization of the obtained coatings, conclusions were drawn about the efficiency of the considered systems.

Keywords: photo-curable paints, optical fiber, optical cable production.

Современное общество нуждается в коммуникационных системах, обеспечивающих бесперебойную высокоскоростную связь при максимальной информационной безопасности. Оптимальным вариантом являются волоконные оптические линии связи (ВОЛС), имеющие наилучшие характеристики по всем вышеперечисленным параметрам [1].

Основная роль в ВОЛС отводится волоконно-оптическому кабелю (ВОК), объемы производства которого постоянно наращиваются в связи с растущими потребностями общества. Сейчас мировое лидерство в производстве ВОК принадлежит США и Китаю, однако в развитии этого сегмента промышленного производства заинтересованы и другие страны, в том числе Россия [2]. С начала 2000-х гг. в России существенно расширился список производителей ВОК, что обеспечило покрытие до 90% всех линий ВОЛС

продукцией отечественного производства от российских компаний: «Саранскабель-оптика» (г. Саранск, Республика Мордовия), «Телеком-групп» (г. Шебекино, Белгородская обл.), «Самарская оптическая кабельная компания» (г. Самара), «Оптиковолокonné системы» (г. Саранск, Республика Мордовия), «Эликс-кабель» (г. Одинцово, Московская обл.), «Пермский завод по производству оптического кабеля (Инкаб)» (г. Пермь, Пермский край), «НПП «Спецкабель»» (г. Москва), «Кабельный завод «Полимет»» (г. Сальск, Ростовская обл.) и др. [3].

К сожалению, несмотря на развитие отечественного рынка производителей ВОК, комплектующие и оборудование в основном остаются импортными, а такой подход к организации производства оставляет его слишком зависимым от ситуации на мировой политической арене. В качестве положительного примера эффективности

политики импортозамещения можно привести запущенное с 2015 г. производство оптического волокна (ОВ) на АО «Оптиковолоконные системы» (г. Саранск), выпускающее ОВ для ВОК ряда стандартов (G651, G655, G657A1, в том числе с уменьшенным диаметром 200 мкм) [4].

Конструкции ВОК весьма разнообразны, но они основаны на нескольких обязательных элементах: непосредственно ОВ (оптический световод с комплексом оболочек), усиливающие элементы (часто — стальные или кевларовые нити) и оболочки кабеля — буферная и внешняя [1]. Поскольку в ВОК может быть уложено до нескольких сотен ОВ, важным этапом производства, обеспечивающим впоследствии удобство монтажа системы, является цветовая маркировка волокон кабеля. Наиболее распространена 12-цветовая маркировка (табл. 1), однако возможны и другие варианты.

Сейчас в области производства ОВ с АО «Оптиковолоконные системы» активно сотрудничает Санкт-Петербургская фирма «S&H Technology», в том числе в сфере разработки фотоотверждаемых чернил для маркировки волокон.

Таблица 1. Цвета маркирования оптических волокон по стандарту IEC 304 МЭК

Цвет	Цвет по каталогу RAL
Синий	RAL 5015
Оранжевый	RAL 2003
Зеленый	RAL 6018
Коричневый	RAL 8003
Серый	RAL 7000
Белый	RAL 1013
Красный	RAL 3000
Черный	RAL 9005
Желтый	RAL 1021
Фиолетовый	RAL 4005
Розовый	RAL 3015
Бирюзовый	RAL 6017

Нанесение цветовой маркировки на ОВ в первую очередь обусловлено необходимостью облегчения разделки и зачистки волокна, т.е. упрощением дальнейшей обработки. Но не стоит забывать, что красочный слой фактически представляет собой еще одну, дополнительную,

оболочку, которая, например, может дополнительно защитить волокно от гидролиза, придать дополнительный эффект улучшенного скольжения в кабеле, усилить эффект полного внутреннего отражения на границе «световод–оболочка», способствуя уменьшению потерь мощности передаваемых сигналов и др. Одним из важных вопросов, определяющих ход исследований в области разработки фотоотверждаемых чернил для ОВ [5, 6], является влияние этого дополнительного покрытия на конечные характеристики ОВ и ВОК в целом.

Обычно ОВ поставляют в виде прозрачной нити, смотанной в катушки, и цветовое маркирование проводится позже: на каждое ОВ наносят слой чернил, который сразу отверждается под воздействием УФ-источника излучения в атмосфере азота, что способствует лучшему структурированию красочного слоя (толщина цветового покрытия ~4–6 мкм). Стоит отметить, что нанесение красочного слоя сопряжено с определенными технологическими вопросами: со скоростью и степенью отверждения покрытия и качеством намотки ОВ после его цветового маркирования. Контроль процесса обычно проводят разными методами, наиболее информативным из них является инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, которая позволяет определить степень отверждения в % RAU (по остаточным двойным связям акрилата).

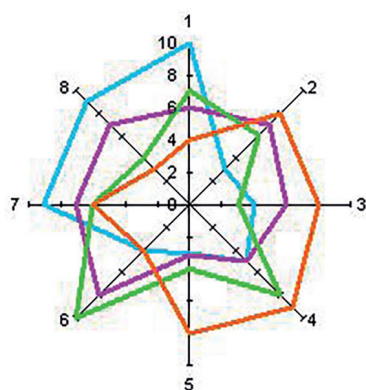
Но в условиях реального производства распространен и «ручной» метод, дающий субъективную оценку в онлайн-режиме, так называемый метод протирки (wipe-test) ОВ растворителем (метилэтилкетон, ацетон). Критерий оценки здесь — окрашивание протирочной ткани смываемой (или несмываемой) с волокна краской. Метод достаточно прост: используют чистую белую ткань, которую смачивают растворителем и далее, удерживая ткань большим и указательным пальцами, многократно (до 100 раз) с усилием протирают окрашенное волокно.

Еще один вопрос исследований — непосредственная разработка рецептуры фотоотверждаемых чернил, красочность которым придуют введенные в рецептуру пигменты. Пигментирование фотополимеризующихся систем — довольно сложная технологическая задача, поскольку в данном случае пигменты перестают играть роль инертного наполнителя и могут участвовать в процессе полимеризации, ингибируя скорость отверждения.

Ранее проведенные исследования [7–9] позволили получить пигментированные УФ-отверждаемые композиции по каталогу RAL (эмали), но там в качестве приоритета не стояла задача обеспечения высокой реактивности композиции. Для фотоотверждаемых чернил ОВ параметр реактивности (скорости отверждения нанесенного слоя) является определяющим, поскольку весь процесс маркирования определяется технологическим режимом линии производства ОВ (до 3000 м/мин).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Традиционная рецептура фотополимеризующихся систем включает олигомер, активный разбавитель, фотоинициатор (или смесь фотоинициаторов), непосредственно пигмент, а также технологические добавки: диспергатор, смачиватель, пеногаситель. Выбор того или иного олигомера и сополимеризующегося с ним активного разбавителя определяется по их характеристикам и свойствам как исходных продуктов, так и формируемых из них покрытий [10–12]. На рис. 1 приведена диаграмма свойств олигомеров различной химической природы, имеющих сопоставимые молекулярные массы (ММ ~600–650 у.е.) и функциональность ($f=2$), а также отвержденных покрытий на их основе (оценка свойств представлена по 10-балльной шкале).



— эпоксикакрилат
 — полиэфиракрилат
 — полиэфиракрилат на основе простых полиэфиров
 — уретанакрилат

Рис. 1. Диаграмма свойств исследуемых олигомеров и покрытий на их основе, где: 1 — твердость пленки покрытия, 2 — эластичность пленки, 3 — прочность пленки на истирание, 4 — абразивная устойчивость пленки, 5 — адгезия, 6 — вязкость композиции, 7 — химическая стойкость пленки, 8 — реактивность композиции.

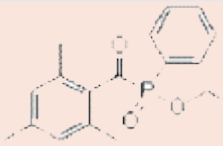
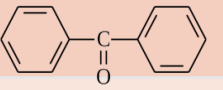
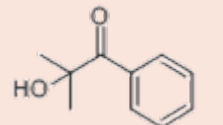
Исходя из данных (рис. 1) наибольшей привлекательностью для рецептур фотоотверждаемых чернил для маркирования ОВ обладают эпоксиакрилаты. Они характеризуются высокой скоростью отверждения композиций, химической стойкостью и твердостью формируемого покрытия. Лабораторные исследования проводили на композициях, полученных в реакторе с якорной мешалкой, с использованием базовой композиции эпоксиакрилатного лака с введением в него 10 мас. % колеровочных паст в соответствии с цветовой кодировкой.

Контроль вязкости композиций проводили при помощи ротационного вискозиметра «Brookfield RVDV-E» в соответствии с ГОСТ 1929-87. Покрытия толщиной 5 мкм наносили на стеклянные пластинки аппликатором. Отверждение разработанных рецептур проводили на установке «ОПК-21М» с ртутной лампой «ДРТ-400». Интенсивность излучения контролировали УФ-фотометром «UV Power Puck II» в областях UV-A, UV-B, UV-C и UV-V. Степень конверсии двойных связей определяли на рамановском спектрометре «SENTERRA» с длиной возбуждающего лазера 785 нм.

Как уже было сказано выше, приоритетным параметром для нанесения красочного покрытия на ОВ является высокая реактивность фотоотверждаемых чернил, поскольку процесс их нанесения на ОВ осуществляется на высокой скорости. Время формирования готового покрытия зависит от многих факторов: химического строения соединений композиции, толщины слоя, количества световой энергии, спектра источника излучения, а также известно, что на реакционную способность фотополимеризующихся композиций влияют природа и концентрация иницирующей системы, используемой в рецептуре композиции.

Условием достижения высокой скорости полимеризации является совпадение спектров поглощения фотоинициатора и источника иницирующего излучения (УФ-источника). Это определяется следующим правилом: в фотополимеризующихся материалах обычно используют смесь фотоинициаторов, в которой первый инициатор поглощает излучение при большей длине волны и отвечает за глубинное отверждение, а второй поглощает излучение в диапазоне коротких длин волн (UV-C, 220–280 нм) и отвечает за поверхностное отверждение [12].

Таблица 2. Характеристика фотоинициаторов

Химическое название	Структурная формула	Спектры поглощения, нм
Этил(2,4,6 –триметилбензоил)фенил фосфинат		230, 275, 370
Бензофенон		251, 333
2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон		244, 330

Проведены исследования по определению влияния типа фотоинициаторов (табл. 2) и их концентрации на реакционную способность композиций фотоотверждаемых чернил для ОВ.

На первом этапе были исследованы композиции с иницирующей смесью из двух фотоинициаторов различного типа в разном соотношении (табл. 3). Инициатор этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат (I типа) генерирует радикалы при гомолитическом расщеплении связей и поглощает УФ-излучение в области длин волн: 230, 275, 370 нм. Инициатор

бензофенон (II типа) образует радикалы при отрыве атома водорода и поглощает излучение в области 251, 333 нм. Результаты измерения реакционной способности исследуемых композиций по времени отверждения покрытия толщиной 5 мкм (рис. 2) показывают, что оптимальным для исследуемой смеси является эквивалентное соотношение фотоинициаторов 1:1.

Полноту прохождения полимеризации в слое оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) по количеству ненасыщенных связей, оставшихся после проведения полимеризации (рис. 3).



Рис. 2. Реакционная способность композиций с фотоиницирующей смесью (табл. 3).

Таблица 3. Содержание фотоинициаторов разного типа в композиции

Фотоинициаторы	Содержание в композиции, мас. %		
	№ 1	№ 2	№ 3
Этил(2,4,6 -триметилбензоил)фенил фосфинат	4	4	2
Бензофенон	2	4	4

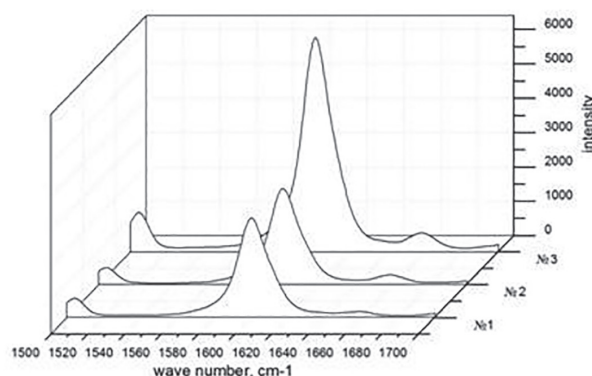


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния покрытий, сформированных из композиций с фотоиницирующей смесью (табл. 3)

При анализе спектра (рис. 3) видно: если в композиции превалирует фотоинициатор II типа (композиция 3), наблюдается недостаточная завершенность реакции полимеризации. Это можно объяснить протеканием побочных реакций полимеризующихся ингредиентов композиций с кислородом воздуха: кислород, вступая в реакцию с растущей полимерной цепью, ингибирует

Таблица 4. Содержание фотоинициаторов одного типа в композиции

Фотоинициаторы	Содержание в композиции, мас. %		
	№ 1	№ 2	№ 3
Этил(2,4,6-триметилбензоил)фенил фосфинат	4	4	2
2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон	2	4	4

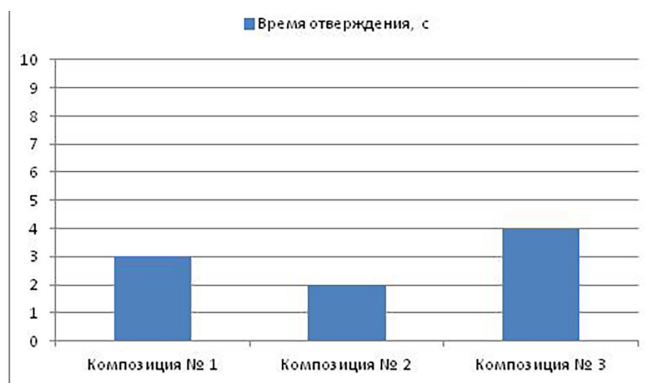


Рис. 4. Реакционная способность композиций с фотоиницирующей смесью (табл. 4)

процесс радикальной полимеризации. Логичен вывод, что использование фотоиницирующей смеси этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината с бензофеноном в соотношении 1:2 нецелесообразно, несмотря на сопоставимую реактивность такой композиции с другими исследованными в этом ряду.

Таблица 5. Характеристики фотоотверждаемых чернил «S&H TechnoUV OF Ink 540» для оптических волокон (ТУ 2313-010-27445233-2016)

Наименование показателя	Значение по НТД
Внешний вид пленки краски	Равномерное покрытие без механических включений
Твердость пленки по ТМЛ-2124, метод А, у.е., не менее	0,4
Динамическая вязкость, мПа·с Brookfield RVDV-E, sp 04/50 rpm при 25 °С	1000–4000
Динамическая вязкость, мПа·с Brookfield RVDV-E, sp 04/50 rpm при 35 °С	1000–4000
Время отверждения (с) при толщине покрытия ≤5 мкм, не более (ртутная лампа высокого давления с интенсивностью излучения мВт/см ² : НА=43–62; НВ=40–52; НС=6–9,2; НВ=33–45)	2,0
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0–1,2
Стойкость к растворителю (ацетон)	Не оставляет след на ткани при протирке волокна после нанесения и отверждения красочного слоя

На втором этапе были исследованы композиции с иницирующей смесью из двух фотоинициаторов одного типа (I типа): ранее исследованный этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат изучен в сочетании с 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаном, который поглощает УФ-излучение в области 244, 330 нм (табл. 4). Результаты измерения реакционной способности исследуемых композиций по времени отверждения покрытия толщиной 5 мкм (рис. 4) показывают, что и в этом случае оптимально эквивалентное соотношение фотоинициаторов в исследуемой смеси 1:1. Стоит также отметить, что использование в фотоиницирующей смеси 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропана вместо бензофенона при прочих равных условиях позволяет существенно повысить реактивность композиций.

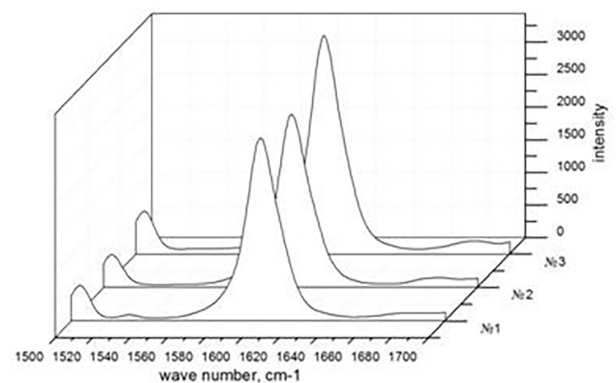


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния покрытий, сформированных из композиций с фотоиницирующей смесью (табл. 4)

Таблица 6. Цвета кодировки фотоотверждаемыми чернилами «S&H TechnoUV OF Ink 540» для оптических волокон (ТУ 2313-010-27445233-2016)

Код	Цвет краски	Цвета кодировки		
		L	a	b
OF 540-1	Синий	33,1–46,1	–13,3–3,9	–40,5–30,3
OF 540-2	Оранжевый	48,8–60,8	35,7–48,2	26,3–38,3
OF 540-3	Зеленый	48,2–57,9	–48,5–34,8	14,0–28,9
OF 540-4	Коричневый	27,9–41,0	–0,7–10,5	–2,8–9,8
OF 540-5	Серый	47,9–60,8	–4,1–0,1	–7,2–3,0
OF 540-6	Белый	87,6–98,4	–3,5–0,5	–2,5–2,6
OF 540-7	Красный	37,4–49,1	35,9–53,9	8,0–21,7
OF 540-8	Черный	22,5–30,3	–1,5–1,8	–2,9–2,1
OF 540-9	Желтый	72,7–83,6	–0,2–15,8	57,8–73,9
OF 540-10	Фиолетовый	50,0–60,5	12,2–20,7	–40,8–24,8
OF 540-11	Розовый	64,0–75,3	23,3–34,9	3,1–12,1
OF 540-12	Бирюзовый	59,4–68,4	–33,4–22,8	–27,9–15,4

Полноту прохождения полимеризации в слое композиций (табл. 4) иллюстрирует спектр на рис. 5. Анализ спектров показывает, что в случае использования фотоиницирующей системы из инициаторов одного типа (I типа) наблюдается большая степень завершенности процесса полимеризации, при этом для всех исследованных соотношений значения интенсивности спектров сопоставимы с худшим вариантом прохождения процесса полимеризации при превалировании инициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон.

С соблюдением условия необходимой скорости отверждения слоя ≤ 2 с были разработаны рецептуры и начато производство на базе «S&H Technology» (СПб) УФ-отверждаемых красок для цветовой кодировки ОВ (табл. 5, 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выболдин Ю. К., Кривошейкин А. В., Нурмухамедов Л. Х. Методы обработки сигналов в системах передачи дискретной информации. СПб.: СПбГИКИТ, 2015. 320 с.
2. Алтунин Ю. М. Ситуация на мировом рынке оптического волокна в 2015–2020 гг. // Фотон-экспресс. 2016. № 1 (129); URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/situatsiya-na-mirovom-rynke-opticheskogo-voлокna-v-2015-2020-godu>.
3. Российские производители оптических кабелей; URL: <https://fabricators.ru/produnkt/opticheskie-kabelya>.
4. Николаев А. В. По потреблению оптического волокна Россия серьезно отстала от мировых лидеров // Первая миля. 2020. № 5. С. 8–13.
5. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Ильина В. В. Особенности технологии нанесения УФ-отверждаемых композиций на оптическое волокно // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 12. С. 12–15.
6. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Айкашева О. С., Ильина В. В. Фотополимерные покрытия оптоволоконных кабелей // Химические волокна. 2018. № 6. С. 14–16.
7. Максимова М. А., Бабкин О. Э., Бабкина Л. А. Влияние размеров и формы частиц пигментов на реактивность УФ-композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 4. С. 44–46.
8. Бабкин О. Э., Максимова М. А., Бабкина Л. А., Есеновский А. Г., Проскураков С. В. Рецептурные особенности эмалей УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 6. С. 56–59.
9. Бабкин О. Э., Силкина А.Ю., Бабкина Л. А., Есеновский А. Г., Проскураков С. В. Антикоррозионные пигменты в грунтовках УФ-отверждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 5. С. 6–11.
10. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Айкашева О. С., Ильина В. В. Принципы составления рецептур, определяющих свойства фотополимерных покрытий и изделий // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 48 (74). С. 63–67.
11. Бабкин О. Э., Бабкина Л. 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.
12. Мелидина А. А., Бабкин О. Э. Изучение кинетики отверждения фотополимерных композиций для оптоволоконка // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 42 (68). С. 66–70.