

环氧丙烯酸酯类 UV 固化光纤涂料的研究

江 棣 谢同凤 徐炳才

(淮南矿业学院化工系, 淮南 232001)

摘要 介绍了环氧丙烯酸酯类 UV 固化光纤涂料。改性涂料具有固化迅速、机械性能好、与石英基质有良好的附着力等优点, 又具有良好的柔顺性。使用该涂料一次预涂复的光纤具有优良的高低温性能。在预聚物、活性稀释剂和光敏剂等方面讨论了该涂料的改性。

关键词 环氧丙烯酸酯, UV 固化涂料, 光纤

作为石英光纤一次预涂层的 UV 固化涂料不仅应具有高的固化速度, 固化膜应有足够的机械强度、良好的柔顺性以保证光纤有优良的高、低温性能, 而且膜与石英基质间还应有一定的粘附力以保证光纤不致发生“脱皮”现象。本文介绍的改性的环氧丙烯酸酯类 UV 固化涂料能满足上述要求, 在高、中压汞灯下皆能很好地固化, 现已实际应用于光纤的生产。

1 试 验 部 份

1.1 涂料的配制

1.1.1 主要原材料 环氧树脂 E-51, 上海树脂厂生产; 己二酸, 上海试剂厂生产; 丙烯酸, 北京东方化工厂生产; 蓖麻油酸, 自制; 1,6-己二醇二缩水甘油醚, 自制; 丙烯酸丁酯, 北京东方化工厂生产; 二苯甲酮, 大连第二有机化工厂生产; N-乙 烯基吡咯烷酮, 美国 Du Pont 公司生产; 米蚩酮, 美国 Sartomer 公司生产。

1.1.2 预聚物的合成 向三颈瓶中加入计算量的环氧树脂 E-51、1,6-己二醇二缩水甘油醚和蓖麻油酸, 加热至 60℃后在搅拌条件下加入己二酸, 搅拌 30 min, 升温至 100℃后滴加定量的丙烯酸, 控温在 115—120℃, 反应至酸值小于 3 为止。几物的配比以 E-51 过量 5% (物质的量) 为宜, 以避免有一定毒性的丙烯酸类单体的存在。

1.1.3 涂料的配制 合成后的预聚物冷却至 70℃后, 在搅拌下加入已溶有复合光敏剂的复合活性稀释剂, 经真空抽滤净化处理后即得产品。

1.2 性能测试

1.2.1 固化速度 在 3 kW 高压或中压汞灯下以 100—120 m/min 的速度拉丝而固化。

1.2.2 附着力 在大于 80% 相对湿度下拉出的光纤无“脱皮”现象; 将拉出的光纤在室温蒸馏水

Tab 1. Loss of optical fiber /dB·km⁻¹(1300 nm)

Type of optical fiber	Loss at ordinary temperature	Additional loss at -40℃
SM	$\alpha < 0.5$	$\Delta\alpha < 0.05$
MM	$\alpha < 0.7$	$\Delta\alpha < 0.2$

第一届中国辐射固化会议论文

收稿日期: 1994-06-06

中浸泡 24 h 并自然干燥后无“脱皮”现象。

1.2.3 光纤性能 见表 1。

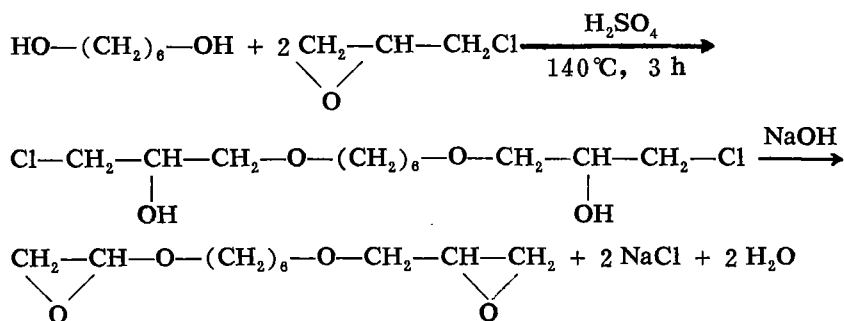
2 结果与讨论

对用所研制的涂料拉出的 2000 km 光纤实测和应用的结果证明, 其综合性能已赶上美国 Desoto 公司的产品, 而且对 UV 光源的适应性较宽, 与石英基质的粘附力较好。这主要是对预聚物、活性稀释剂和光敏剂均作了改性的结果。

2.1 对预聚物的改性

2.1.1 增链剂 单纯的环氧树脂 E-51 与丙烯酸进行酯化反应所得的预聚物分子量小, 分子链短, UV 固化聚合时体积收缩较大, 这样必将加大对光纤的侧向压力而引起传输损耗的增加^[1]。若加入一定量的己二酸作为增链剂, 能使预聚物分子量加大, 分子链变长。但实验发现, 随着分子链长, 预聚物粘度迅速增加, 同时光纤的传输损耗及低温附加损耗都急剧增加。因此, 仅用增加分子量的办法难以得到既要固化速度快又要低温性能好的预聚物。

2.1.2 增柔剂 蓖麻油酸分子中有一个孤立的双键, 而主链中含孤立双键的高分子链都比较柔顺, 聚合物玻璃化温度 T_g 也较低, 因此它的引入使光纤的低温性能获得了极大的改善。但与此同时, 光固化速度却降至 20—30 m/min。为了解决这一矛盾, 合成了 1,6-己二醇二缩水甘油醚:



预聚物分子中醚键的引入不但利于高分子链的内旋转, 使其 T_g 降低, 而且可与石英基质形成氢键, 增加了固化膜与基质的粘附力^[2], 从而固化膜的综合性能获较大幅度的提高。实践证明, 1,6-醇二缩水甘油醚的应用对研制出性能良好的环氧丙烯酸酯类 UV 固化光纤涂料产品起到了关键的己二作用。

2.2 复合活性稀释剂

预聚物分子量很大, 又含苯环, 因此粘度很高, 不适宜直接涂复, 而必需加入含活性双键的在 UV 照射下能参加聚合反应的活性稀释剂。可供选择的这类稀释剂不下几十种^[3], 主要从稀释效率、对光敏剂的溶解能力以及来源和毒性考虑, 本文选择了丙烯酸丁酯和 N-乙基吡咯烷酮的复合稀释剂体系。前者不但有高的稀释效率以及降低聚合物中交联密度的作用, 而且它参加反应加入到分子链中以后, 其较大的侧基——丁基起到了增塑剂的作用, 使 T_g 降低, 而且即使温度在 T_g 以下, 较大侧基的存在加之主链上醚键、酯基的作用而较易发生次级松弛过程, 从而在很低的温度下也仅产生很小的附加损耗。后者主要由于高的光活性及对光敏剂的优良的溶解能力而被采用。事实证明, 这种复合活性稀释剂体系比单一稀释剂有更好的效果。

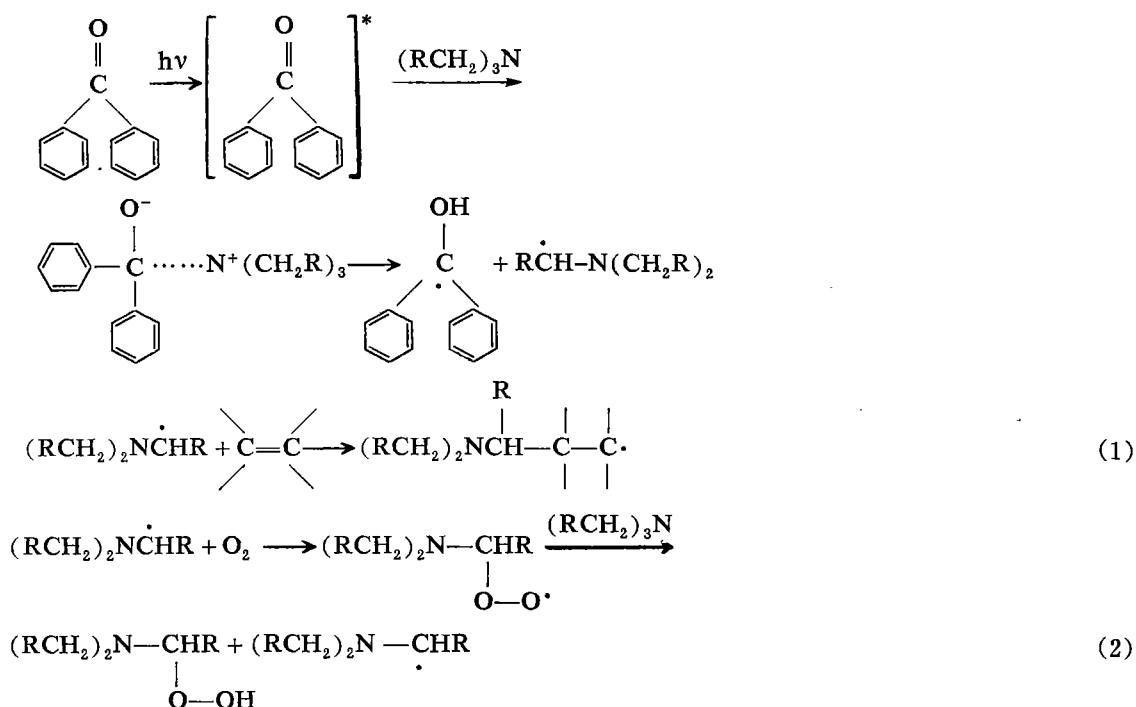
2.3 复合光敏剂

已见报道的光敏剂不下百种^[4], 本文选用了二苯甲酮和米蚩酮复合体系。该体系比通常使用

的单组分体系在中压汞灯下固化速度快三倍, 在高压汞灯下则快得更多(Desoto 公司的 950 系列涂料在国产高压汞灯下固化很慢)。这种复合光敏剂体系所以能具有较高的固化速度和对光源有较宽的适宜性是因为:

(1) 它对 UV 能有较高的利用率。高压汞灯紫外光谱以 365 nm 线最强, 其余多分布在 250—310 nm 之间。以安息香乙醚为代表的安息香类物质最佳吸收峰在 360 nm 左右^[5], 与高压汞灯发射峰值吻合, 因而早被普遍地采用, 但它无法利用波谱的其余部分, 利用率较低。二苯甲酮的吸收峰在 257 nm, 米蚩酮则在 366 nm 处有一强烈吸收峰, 二者配合提高了 UV 能的利用率和 UV 源的适宜性。

(2) 米蚩酮的加入有利于抑制空气中氧的阻聚作用。众所周知, 由于氧的阻聚作用会使涂料在空气中的 UV 固化速度大大降低, 而胺类衍生物的加入, 具有吸收涂料中溶解氧的功能, 其机理可假定如下:



二苯甲酮吸收 257 nm 的 UV 生成三线态, 后者与叔胺分子碰撞形成电荷转移络合物, 随即发生质子转移, 产生二个自由基: 半频那廓醇基与叔胺基, 前者发生偶合而淬灭, 后者或引发聚合(1式), 或与氧产生过氧化物自由基(2式), 它很稳定, 不会引发聚合, 但可进一步与叔胺分子作用产生具有聚合能力的叔胺自由基。总的结果是消耗掉氧的同时, 引发了聚合。米蚩酮则既具有叔胺的作用, 又有光敏剂的功能。因此, 从高速固化及对高、中压汞灯的普适性二方面考虑, 二苯甲酮和米蚩酮复合体系是比较理想的。当然, 由此引进的使体系变黄的问题则是在要求无色涂料的情况下必需避免的。

参 考 文 献

- 1 中曾根隆义, 井田洋治, 小塚健次. 增强的光学纤维及其制备方法, CN, 85,109620 A. 1986
- 2 Spadafora S J et al. J. Oil Colour Chem. Assoc. 1988, (9): 276
- 3 Willis F R et al. Composition of Ultraviolet Curing Antifogging Agent and Process for Forming Antifogging Coating Film, EPO 444 864 A 2 1991
- 4 Cole R C et al. UV Curable Silicone Coating Compositions, EPO 429 222 A 1 1991
- 5 Berner D G et al. J. Radiation Curing 1979, (3): 2

A STUDY ON EPOXY ACRYLATES UV CURABLE COATING FOR OPTICAL FIBER

Jiang Ling Xie Tongfeng Xu Bingcai

(Dept. of Chemical Engineering, Huainan Mining Institute, Huainan 232001)

ABSTRACT In this paper, an epoxy acrylates UV curable coating for optical fiber was reported. The epoxy resins coating has good properties, for example, high cured rates, good mechanical properties and moderate adhesion to a quartz substrate. The coated optical fiber has high and low temperature resistance because of the flexibility. The effects of prepolymer, active diluent and photosensitize on coating modification was discussed.

KEYWORDS Epoxy acrylates, UV curable coating, Optical fiber