

## 传能光纤表面低折射率光固化涂层的制备

肖健<sup>1</sup>, 鲁钢<sup>1</sup>, 冯述娟<sup>2</sup>, 苏武<sup>2</sup>, 赵霞<sup>3</sup>, 徐红<sup>3</sup>, 刘礼华<sup>3</sup>

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009;

2. 江苏法尔胜光子有限公司, 江阴 214433; 3. 江苏法尔胜泓昇集团有限公司, 江阴 214433)

**摘要:** 目的 制备低折射率光固化涂层。方法 以全氟十一烷基丙烯酸酯(FA)、甲基丙烯酸三氟乙酯(TRIFEMA)、四氢呋喃丙烯酸酯 GM61P00(THFA)和聚氨酯丙烯酸酯(PU)为主要组分,考察各组分用量对涂层接触角、吸光度和折射率的影响。结果 在一定的用量范围内,折射率随 FA 和 TRIFEMA 用量增加而降低,随 THFA 和 PU 用量增加而升高;接触角随 FA 和 TRIFEMA 用量增加,先增大,然后保持稳定,随 THFA 和 PU 用量增加而减小;吸光度随 FA 用量增加而增大,随 TRIFEMA, THFA 和 PU 用量增加而减小。结论 低折射率光固化涂料的最佳配比为  $m(\text{FA}) : m(\text{TRIFEMA}) : m(\text{THFA}) : m(\text{PU}) = 2 : 5 : 1.25 : 1$ ,其涂层折射率为 1.387,吸光度为 0.0091。

**关键词:** 光纤涂料; 折射率; 吸光度; 折射率

中图分类号: TQ637.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2013)06-0097-04

## The Preparation of Low Refractive Index UV-curable Coatings for Transmitting Energy Fiber Surface

XIAO Jian<sup>1</sup>, LU Gang<sup>1</sup>, FENG Shu-juan<sup>2</sup>, SU Wu<sup>2</sup>, ZHAO Xia<sup>3</sup>, XU Hong<sup>3</sup>, LIU Li-hua<sup>3</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009 China;

2. Jiangsu Fasten Photonics Co., Ltd, Jiangyin 214433, China; 3. Jiangsu Fasten Group Co., Ltd, Jiangyin 214433, China)

**ABSTRACT:** **Objective** The aim of this paper was to prepare the low-refractive index UV-curable coating. **Methods** 1H, 1H, 11H-perfluoroundecyl acrylate (FA), Trifluoroethyl methacrylate (TRIFEMA), Tetrahydrofurfuryl acrylate GM61P00 (THFA) and Polyurethane acrylate (PU) were used as the main ingredients, and their influences on the water contact angle, the absorbance of the film and the refractive index of the coating were investigated. **Results** Within a certain dosage range, the refractive index decreased with the increasing content of FA or TRIFEMA, and increased with the increase of THFA or PU; the contact angle increased and then remained stable with the increase of the FA and TRIFEMA, while it decreased when THFA and PU increased; the absorbance increased with increasing FA content, but when TRIFEMA, THFA and PU increased, the absorbance became lower. **Conclusion** The optimal proportion for the low-refractive index UV-curable coating was  $m(\text{FA}) : m(\text{TRIFEMA}) : m(\text{THFA}) : m(\text{PU}) = 2 : 5 : 1.25 : 1$ . Under this condition, the refractive index was 1.387, and the absorbance was 0.0091.

**KEY WORDS:** optical fiber coating; refractive index; absorbance; refractive index

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-08-13

Received : 2013-07-01; Revised: 2013-08-13

基金项目: 国家“863”基金项目(2013AA031502)

Fund: Supported by the State 863 Program (2013AA031502)

作者简介: 肖健(1990—),男,湖北人,硕士生,主要研究方向为光固化光纤涂料。

Biography: XIAO Jian (1990—), Male, from Hubei, Master, Research focus: UV-curable optical fiber coating.

传能光纤是低羟基石英光纤,当石英预制棒拉丝到一定直径时,在其表面涂覆低折射率涂料,能使光纤达到较高数值的孔径,并获得一定的机械强度和良好的光学性能,可保护光纤不受外界环境影响,稳定地长距离传输能量。目前国内尚未成功开发和应用此类涂料,全部依赖于进口,价格昂贵。

氟元素电负性大,原子半径小,当碳链上的氢被氟取代后,键能增加至约 72 kJ/mol<sup>[1]</sup>,不容易被破坏,能保持高度的稳定性,因此含氟化合物具有“三高”(高表面活性、高耐热性、高化学稳定性)、“两憎”(憎水、憎油)的特性。此外,氟原子极化率低,使得含氟化合物具有特殊的表面性能和优良的电学、光学性能,若将含氟化合物添加至涂层中,能大大降低材料的折射率,使光在低折射率的涂层表面发生全反射。文中将含氟丙烯酸酯引入到光固化涂料体系中,利用其低折射率、低表面能的特性,尝试应用于传能光纤的包层。

## 1 涂膜制备及性能测试

制备涂料所用的原料包括全氟十一烷基丙烯酸酯(FA)、甲基丙烯酸三氟乙酯(TRIFEMA)、四氢呋喃丙烯酸酯 GM61P00 (THFA)、聚氨酯丙烯酸酯(PU)和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(1173),均为工业纯。

将 FA,TRIFEMA,THFA 和 PU 按不同配比混合,再加入 3%(质量分数)的光引发剂 1173,混合均匀,制得涂料。将涂料均匀涂覆在石英玻璃上,紫外光固化成膜,固化时间 20 s。用 2W(W2S-1)阿贝折射仪测试膜的折射率,用 JC2000C 全系列动态接触角/润湿角测量仪测试膜的接触角,用 UV-3101PC 紫外可见分光光度计测试膜的吸光度。

## 2 实验及结果讨论

### 2.1 各组分用量对涂层性能的影响

#### 2.1.1 FA 的影响

FA 侧链上的氢全部被氟替代后,折射率很低,添加到涂料中可以有效降低折射率。表 1 为 TRIFEMA,THFA 和 PU 质量比 3:1:2,改变 FA 用量(文中的用量均以质量分数计)得出的涂层性能数据。

可见随着 FA 用量的增加,折射率逐渐降低,10% 时为 1.415,35% 时下降到 1.388。

分子中碳氟链上的氟呈对称分布,赋予了化合物低表面能和极化率小的特性,与极性分子作用力小。非极性的含氟链段容易向空气方向取向和伸展,含氟聚合物覆盖在基材上的表面结构最外层大多是含氟基

表 1 FA 对涂层性能的影响

Tab.1 Influence of FA on the properties of the coating

FA 用量/%	折射率	接触角/(°)	吸光度
10	1.415	93	0.0083
15	1.410	101	0.0104
20	1.408	99	0.0259
25	1.401	98	0.0353
30	1.395	98	0.0706
35	1.388	99	0.2130

团<sup>[2-5]</sup>,大大降低了表层的表面能。正是含氟化合物的低表面能,使聚合物膜的接触角增大,所以 FA 用量增加,接触角增大,10% 时为 93°,15% 时增加到 101°。继续增加 FA 用量,由于漆膜表面的含氟烷基接近饱和,因此接触角变化不大,保持在 100°左右。

漆膜表面含氟很多,而内部的氟含量少,导致折射率分布呈现差异,这对透射光影响较大,透射光在不同折射率相交的界面产生折射、散射等。此外,如含氟丙烯酸酯含量太多,与 PU 相容性变差,一旦存在微相分离,氟烷基向表面拥挤,含氟多的界面会变得粗糙,也易产生表面散射。这些都会使涂膜的消光系数增加,影响漆膜的透光,因此 FA 用量增加,吸光度也增大,10% 时为 0.0083,35% 时增大到 0.213。

#### 2.1.2 TRIFEMA 的影响

表 2 为 FA,THFA 和 PU 的质量比 2:1:2,改变 TRIFEMA 用量得出的涂层性能数据。由表 2 的数据可知,TRIFEMA 用量增加,涂膜的折射率随之降低,由 30% 的 1.399 下降到 50% 的 1.389;接触角增大,由 30% 的 95.5°增大到 35% 的 99°,然后基本保持不变。与 FA 相比,TRIFEMA 对折射率和接触角的影响较小。由于 FA 的侧链长,含氟量比 TRIFEMA 多,表面上的—CF<sub>3</sub>基更密集,而且 TRIFEM 能充当溶剂,对氟烷基的移动有一定的抑制作用,因此 FA 对漆膜的表面性能影响更大。

表 2 TRIFEMA 对涂层性能的影响

Tab.2 Influence of TRIFEMA

on the properties of the coating

TRIFEMA 用量/%	折射率	接触角/(°)	吸光度
30	1.399	95.5	0.1166
35	1.397	99.0	0.0838
40	1.395	99.0	0.0969
45	1.392	98.0	0.0767
50	1.389	98.0	0.0440

TRIFEMA 在体系中能够促进 FA 和 PU 的溶解分散,固化时,PU 与含氟烷基能形成稳定的交联结构,从而抑制含氟烷基的移动,这样一来,向表面迁徙的氟就

少了,漆膜折射率分布差异不大,产生的消光效果小,所以 TRIFEM 用量增加,漆膜吸光度降低,30% 时为 0.1166,35% 时降低到 0.0838。随着 TRIFEM 用量继续增加,出现了两个转折,先是升至 40% 的 0.0969,随后降至 50% 的 0.44。这是因为体系交联活性不高,氟含量增加,必然要向表面迁徙直至饱和,虽然对接触角已经影响不大,但又重新造成折射率的分布差异,增强了消光因素的影响效果;表面饱和后的漆膜,TRIFEM 在内部分布更多,折射率随之变化,进而降低了消光影响。

2.1.3 THFA 的影响

THFA 是涂料的活性稀释剂,用于溶解 FA 和 PU,提高体系交联固化时的活性,但是 THFA 不具备氟树脂降低折射率的功能,自身折射率较高。表 3 为 FA,TRIFEMA 和 PU 的质量比 2 : 3 : 2,改变 THFA 用量得出的涂层性能数据。由表 3 知,随着 THFA 用量从 5% 增加至 20%,涂层折射率从 1.392 上升到 1.407,接触角和吸光度则逐渐降低,接触角从 100°降低到 95°,吸光度从 0.1069 减小到 0.0105。

表 3 THFA 对涂层性能的影响

Tab.3 Influence of THFA on the properties of the coating

THFA 用量/%	折射率	接触角/(°)	吸光度
5	1.392	100.0	0.1069
10	1.399	100.0	0.0577
15	1.402	99.5	0.0179
20	1.407	95.0	0.0105

2.1.4 PU 的影响

PU 是保证漆膜力学性能的重要组分,能使漆膜具有一定的强度,但其折射率高。表 4 为 FA,TRIFEMA 和 THFA 的质量比 2 : 3 : 1,改变 PU 用量得出的涂层性能数据。由表 4 可知,随着 PU 用量从 15% 增加到 30%,涂层的折射率增大,从 1.389 升高到 1.405,接触角则减小到一定值后保持稳定,吸光度也下降,这些都与氟的富集程度有关。

表 4 PU 对涂层性能的影响

Tab.4 Influence of PU on the properties of the coating

PU 用量/%	折射率	接触角/(°)	吸光度
15	1.389	100.0	0.0477
20	1.394	96.0	0.0454
25	1.400	95.5	0.0457
30	1.405	96.0	0.0410

2.2 正交实验及结果

以 FA,TRIFEMA,THFA,PU 四种成分各自的配比值(按质量比计)为主要实验因素,按照  $L_9(3^4)$  正交表

设计四因素三水平的正交实验,各因素的水平见表 5,正交实验方案及结果见表 6。

表 5 因素与水平对照表

Tab.5 Factors and levels of the orthogonal test

水平	因素			
	FA(A)	TRIFEMA(B)	THFA(C)	PU(D)
1	1	3	0.50	1
2	2	4	1.25	2
3	3	5	2.00	3

表 6 正交试验方案及结果

Tab.6 Design and results of the orthogonal experiment

实验号	各因素对应的水平				折射率	吸光度
	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D		
1	1	1	1	1	1.395	0.0099
2	1	2	2	2	1.409	0.0018
3	1	3	3	3	1.415	0.0005
4	2	1	2	3	1.412	0.0159
5	2	2	3	1	1.397	0.0092
6	2	3	1	2	1.393	0.0216
7	3	1	3	2	1.403	0.0387
8	3	2	1	3	1.398	0.0491
9	3	3	2	1	1.382	0.0151

表 7 为关于折射率的极差分析结果,其中  $K_1, K_2, K_3$  分别为各因素 1,2,3 水平的折射率平均值。从极差  $R$  和  $K$  值来看,  $R_D > R_A > R_C > R_B$ ,说明影响折射率的主要因素是 D(PU)和 A(FA),各因素对涂层折射率的影响由大到小依次为 D(PU) > A(FA) > C(THFA) > B(TRIFEMA)。针对折射率,各因素的最优水平组合是 A3B3C1D1。

表 7 关于折射率的极差分析

Tab.7 Range analysis of the refractive index

因素	A	B	C	D
$K_1$	1.406	1.403	1.395	1.391
$K_2$	1.401	1.401	1.401	1.402
$K_3$	1.394	1.397	1.405	1.408
$R$	0.012	0.006	0.010	0.017

表 8 为关于吸光度的极差分析结果。从极差  $R$  和  $K$  值来看,  $R_A > R_C > R_D > R_B$ ,说明影响吸光度的主要因素

表 8 关于吸光度的极差分析

Tab.8 Range analysis of the absorbance

因素	A	B	C	D
$K_1$	0.004	0.022	0.027	0.011
$K_2$	0.016	0.020	0.011	0.021
$K_3$	0.034	0.012	0.016	0.022
$R$	0.030	0.010	0.016	0.011

是 A(FA) 和 C(THFA), 各因素对涂层吸光度的影响由大到小依次为  $A(FA) > C(THFA) > D(PU) > B(TRIFEM)$ 。针对吸光度, 各因素的最优水平组合是 A1B3C2D1。

综合上述折射率和吸光度的分析结果, 制定配方 A2B3C2D1, 测试其所得涂层的折射率为 1.387, 吸光度为 0.0091。

### 3 结论

1) FA 用量从 10% 增加至 35% 时, 涂层折射率降低, 吸光度增大, 表面接触角增大后保持稳定。

2) TRIFEMA 用量从 30% 增加至 50% 时, 涂层折射率降低, 接触角增大后保持稳定, 吸光度呈降低趋势。

3) 随着 THFA 用量从 5% 增加至 20%, PU 用量从 15% 增加至 30%, 涂层折射率增大, 接触角和吸光度均下降。

4) 低折射率光固化涂料的最佳配比为  $m(FA) : m(TRIFEMA) : m(THFA) : m(PU) = 2 : 5 : 1.25 : 1$ , 其涂层折射率为 1.387, 吸光度为 0.0091。

### 参考文献

- [1] 张静, 涂伟萍. 有机氟化合物的结构和性质及其在皮革工业上的应用[J]. 中国皮革, 2006(15): 42—47.  
ZHANG Jing, TU Wei-ping. The Structure and Properties of Organic Fluorine Compounds and Its Application in Leather Industry[J]. China Leather, 2006(15): 42—47.
  - [2] PARK I J, LEE S B, CHOI C K. Surface Properties and Structure of Poly (Perfluoroalkylethyl Methacrylate) [J]. J Colloid Interf Sci, 1996, 18: 284—288.
  - [3] PARK I J, LEE S B, CHOI C K. Surface Properties of the Fluorine-Containing Graft Copolymer of Poly ((perfluoroalkyl) ethyl methacrylate) -g-Poly (methyl methacrylate) [J]. Macromolecules, 1998, 31: 7555—7558.
  - [4] KATANO Y, TOMONO H, NAKAJIMA T. Surface Property of Polymer Films with Fluoroalkyl Side Chains [J]. Macromolecules, 1994, 27: 2342—2344.
  - [5] THOMAS R R, ANTON D R, GRAHAM W F. Preparation and Surface Properties of Acrylic Polymers Containing Fluorinated Monomers [J]. Macromolecules, 1997, 30: 2883—2890.
- 
- (上接第 68 页)
- TIAN Wei, YANG Yong, WANG Zheng, et al. Fabrication and Application of Wear-resistant  $Al_2O_3/TiO_2$  Nano-coating with High Strength and High Toughness [J]. Heat Treatment, 2008, 23(6): 20—23.
- [11] 张建新, 阎殿然, 何继宁. 等离子喷涂参数对  $Al_2O_3$ -13%  $TiO_2$  纳米涂层组织和性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2008, 29(2): 135—139.  
ZHANG Jian-xin, YAN Dian-ran, HE Ji-ning, et al. Influence of Plasma Spray Parameter on Microstructure and Properties of Nanostructured  $Al_2O_3$ -13wt%  $TiO_2$  Coating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(2): 135—139.
- [12] 徐心结, 贺毅, 马东林, 等. 等离子喷涂  $Al_2O_3$ -13%  $TiO_2$  复合陶瓷涂层的组织及热氧化性能的研究 [J]. 表面技术, 2010, 39(1): 15—19.  
XU Xin-jie, HE Yi, MA Dong-lin, et al. Study on the Structure and Thermal Oxidization Properties of Plasma Sprayed  $Al_2O_3$ -13%  $TiO_2$  Composite Ceramic Coatings [J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 15—19.
- [13] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂 40%  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ -13%  $TiO_2$  陶瓷涂层及其摩擦磨损性能研究 [J]. 表面技术, 2011, 40(2): 4—7.  
AN Jia-cai, DU San-ming, XIAO Hong-bin, et al. Study on Plasma Sprayed 40%  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ -13%  $TiO_2$  Ceramic Coatings and Tribological Properties [J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 4—7.
- [14] 斯松华, 袁晓敏, 何宜柱. 激光熔覆等离子喷涂  $Al_2O_3$  陶瓷涂层组织结构研究 [J]. 表面技术, 2002, 31(4): 11—14.  
SI Song-hua, YUAN Xiao-min, HE Yi-zhu. Microstructure of  $Al_2O_3$  Ceramic Coating on 45 Steel by Plasma Spraying and Laser Cladding [J]. Surface Technology, 2002, 31(4): 11—14.
- [15] 王德政, 周克崧, 扬大君, 等. 低压等离子喷涂 Ti-Ni 合金涂层工艺的研究 [J]. 广东有色金属学报, 1991, 1(1): 39—44.  
WANG De-zheng, ZHOU Ke-song, YANG Da-jun, et al. Study on the Low Pressure Plasma Spray (LPPS) Process of Ti-Ni Alloy Coating [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 1991, 1(1): 39—44.