

硫醇-烯烃聚硅氧烷大芯径光纤内涂层的光引发剂研究及应用

陆宇¹, 鲁钢¹, 宋韬¹, 冯述娟², 苏武², 赵霞³, 徐红³, 刘礼华³

(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, 江苏 江阴 214433; 3.江苏法尔胜泓昇集团有限公司, 江苏 江阴 214433)

摘要: **目的** 通过对硫醇烯烃官能化聚硅氧烷光固化体系中光引发剂的筛选, 用于制备低折射率、低损耗的大芯径光纤涂层。**方法** 采用乙烯基硅油、巯基硅油和光引发剂, 配制出硫醇烯烃官能化聚硅氧烷光固化体系, 并研究其对光纤内涂层折射率、凝胶含量、固化时间、固化状态的影响。将最佳比例的引发剂进行了现场应用试验, 并测试光纤损耗。**结果** 在五种单组分光引发剂中, BP 光引发剂制得的涂层的折射率为 1.5795, 最佳加入质量分数为 0.2%, 光纤损耗为 7.1 dB/km。单组分 Irgacure184 光引发剂制得的涂层的固化时间短, 达到 20 s 深层固化, 折射率为 1.5858, 最佳加入量为 1%, 光纤损耗为 8.3 dB/km。在 4 种复配体系中, Irgacure1173+BP 的引发效果好, 固化时间 20 s, 折射率 1.5842, 1173:BP 最佳质量分数之比为 2:1, 光纤损耗最低, 为 6.7 dB/km。**结论** 在硫醇烯烃官能化聚硅氧烷光固化体系中, 加入光引发剂 BP 可有效降低折射率, Irgacure184 制得的涂层的固化时间短, 1173 和 BP 复配所制得的涂层具有最低的光纤损耗。

关键词: 硫醇烯烃官能化; 聚硅氧烷; 光固化; 光引发剂

中图分类号: TU56+1.69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0138-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.021

Study and Application of Photoinitiator for Thiol-olefin Polyorganosiloxane Large-core Optical Fiber Inner Coatings

LU Yu¹, LU Gang¹, SONG Tao¹, FENG Shu-juan², SU Wu², ZHAO Xia³, XU Hong³, LIU Li-hua³

(1.School of Material Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

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

ABSTRACT: The work aims to prepare low-refractive index and low-loss large-core diameter optical fiber coating by performing screening test of photoinitiator. Thiol polydimethylsiloxane, vinyl silicone and photoinitiators were used to prepare polysiloxane UV-curing system functionalized by thiol-olefin. The effects of the system on refractive index, gel content, curing time and curing state were investigated. Then optimal photoinitiator was applied to field application test and fiber loss testing. In the five single-component photoinitiators, for coatings prepared by BP photoinitiation, the refractive index was 1.5795, optimal

收稿日期: 2016-09-26; 修订日期: 2016-11-09

Received: 2016-09-26; Revised: 2016-11-09

基金项目: 国家“863”计划项目(2013AA031502)

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

作者简介: 陆宇(1991—), 男, 硕士生, 主要研究方向为光固化光纤涂料。

Biography: LU Yu (1991—), Male, Master, Research focus: UV-curable optical fiber coating

通讯作者: 鲁钢(1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子涂料、聚合物化学。

Corresponding author: LU Gang (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: polymer coating, polymer chemistry.

content 0.2% and fiber loss 7.1 dB/km; for coatings prepared by single-component Irgacure 184, the curing duration was 20 s, refractive index 1.5858, optimal content 1% and fiber loss 8.3 dB/km. In the four combined system, for coatings prepared by Irgacure1173+BP, the curing duration was 20 s, refractive index 1.5842, 1173: BP=2:1 and fiber loss 6.7 dB/km (the minimum). The addition of photoinitiator BP can reduce refractive index effectively in the polysiloxane UV-curing system functionalized by thiol-olefin. Coatings prepared by Irgacure 184 are cured rapidly while coatings prepared by Irgacure1173+BP perform exhibits the lowest fiber loss.

KEY WORDS: thiol-olefin functionalization; polysiloxane; UV-curing; photoinitiator

近年来光纤通讯技术在我国得到了迅速发展。光纤内层涂料作为光纤重要的组成部分,需要在保证信号传输损耗低的同时,还应该具有长期稳定的性质。光纤内层涂料的好坏直接影响光纤的性能。光纤内层涂料不仅应具有高的固化速率,良好的柔顺性,还应满足较低的折射率^[1-2]。

光固化有机硅涂料因其粘结性能好、光吸收小、玻璃化温度低、耐温性能好等优点,适合作为特种光纤内层涂料^[3]。作为特种光纤的大芯径能量光纤,不仅要求内层涂料折射率低,光吸收小,耐高低温性能好,还必须有满足涂覆工艺的合适黏度和固化速率,才能制备出传输损耗低的大芯径能量光纤。巯基-乙烯基化聚硅氧烷光固化早有报道,该体系的光响应速度快,在极少或无光引发剂的情况下,氧的阻聚作用小^[4-5],涂层表面不会出现固化不良,固化后的涂层具有良好的弹性和柔韧性^[6]。

光纤内涂层的折射率对光纤能量的传输损耗尤为重要。在光固化过程中,光引发剂的种类和加入量对涂层的固化和光学性能都具有重要意义。光引发剂的筛选早有研究,但针对低折射率、快固化的硫醇烯烃官能化聚硅氧烷光固化体系的大芯径光纤内涂层引发剂筛选并没有报道。目前研究和应用较多的主要是自由基聚合体系。各种光引发剂的性能各异,在选用时应根据情况选用一种或多种混合使用,以达到最佳效果。本文通过筛选,为此类光固化光纤内涂层确定合适的单组分与复配光引发剂。

1 实验

1.1 试剂

低聚物包括乙烯基硅油(黏度 1000CS),巯基硅油(自制,巯基含量 6%(质量分数),折射率 1.4035)。光引发剂包括 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(Irgacure1173)、安息香二甲醚(BDK)、1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure184)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、二苯甲酮(BP)、四氢呋喃丙烯酸酯(61P00)、叔胺、二甲苯。

1.2 制备

1000CS 乙烯基硅油和一定质量分数的不同光引发剂,总量为 5 g。其中 Irgacure1173 和 Irgacure184 用 HDDA 稀释, TPO 和 BDK 用 61P00 稀释, BP 与叔胺混合。搅拌均匀后,加入巯基硅油 0.67 g,充分搅拌(乙烯基与巯基的质量分数之比为 1:1),静置 24 h 待用。将配制好的涂料均匀涂覆在 25.4 mm×76.2 mm 的载玻片上,水平放置并放入自制黑色密闭的 3000 W 紫外灯(汞灯)箱中,在 N₂ 填充保护中进行光照固化,紫外光源与样品的距离为 15 cm。复配光引发剂按照引发剂组分不同进行添加,引发剂添加总量为 2%(质量分数)。

石英大芯径能量光纤拉丝塔采用两个 3000 W 功率的紫外灯,用于照射内层涂料固化,四个 3000 W 功率的紫外灯(汞灯),用于外层涂料固化。光纤拉丝速度为 80 m/min,涂覆温度为常温,涂覆稳定时,裸光纤直径为 190 μm,涂覆内层涂料后光纤直径为 225 μm,涂覆外层涂料后光纤直径为 398 μm。

1.3 涂层性能检测

用布氏数显黏度计 DV-1 测试黏度。用英国 II 公司 GPR 12-70E 折光仪测试折射率。UV-3101PC 紫外可见分光光度计测试透光率。在索氏提取器中(用纯度为 80%的二甲苯作提取液)加热回流 24 h,停止回流后,马上取出样品,用无水乙醇清洗,在 100 ℃的烘箱中干燥 3 h 后取出,放入干燥器中,冷却后称量,测得凝胶量。通过 FSM-40S 光纤熔接机电极棒(日本藤仓公司)和光纤红光传导测试仪(广州欣维通通信设备有限公司),测试涂覆后光纤的红光传送距离。用东莞市三本精密仪器有限公司 CNC 手动视像测量系统 QS200,观察涂料在光纤上的涂覆情况,光纤试样长度约为 5 cm,放大倍数为 10 倍。

2 结果

2.1 单光引发体系

2.1.1 单组分 Irgacure1173

根据表 1 可知,当 Irgacure1173 用量少于 0.1 g

时, 巯基自由基数目少, 并产生“笼壁效应”, 少量被包裹的巯基自由基进攻碳碳双键, 活性中心转移, 产生的烷基自由基数量不足, 加上巯基自由基的双基终止反应, 导致涂层固化不完全^[7-9]。随着 Irgacure1173 用量的增加, 产生的巯基自由基和烷基自由基数目增多, 固化速度加快, 但 Irgacure1173 与预聚物不相容, 产生相分离, 外观发白, 凝胶含量下降。继续增加引发剂用量, 此时巯基自由基过剩, 过量的巯基自由基很容易互相偶合, 使链增长终止, 因此固化速度提高不明显, 并趋于稳定。Irgacure1173 用量过多, 虽然固化时间短, 但涂膜表层的光引发剂吸收大量紫外光, 使到达底层的能量下降, 不利于涂料的深度固化, 且会降低涂层的透光率, 导致涂层发白严重。降低光纤内涂层的折射率能减少光的散射和折射, 以形成全反射, 能有效减少光纤传输损耗。结合图 1 中的折射率, Irgacure1173 质量为 0.1 g (质量分数为 2%) 时, 可使涂层的综合性能达到最优状态。

表 1 Irgacure1173 含量对涂层固化的影响
Tab.1 Effect of Irgacure1173 amount on UV-curing effect

| Irgacure1173 质量/g | 固化 时间/s | 凝胶 含量/wt. % | 固化状态 |
|----------------------|------------|----------------|------|
| 0.01 | 36 | 76.57 | 透明 |
| 0.05 | 36 | 77.49 | 透明 |
| 0.10 | 36 | 79.38 | 透明 |
| 0.15 | 20 | 66.76 | 部分发白 |
| 0.20 | 20 | 67.12 | 发白严重 |

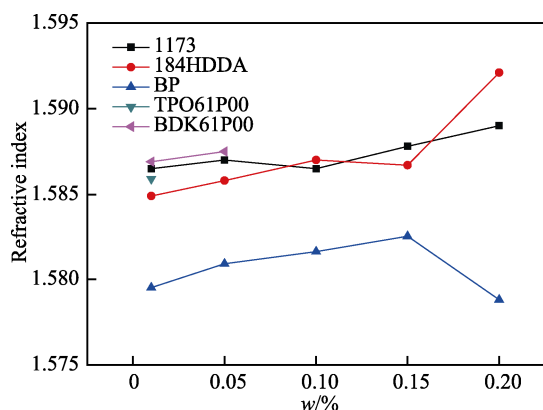


图 1 光引发剂 Irgacure1173、Irgacure184、BP、TPO、BDK 含量对涂层折射率的影响

Fig.1 Effect of photoinitiator Irgacure1173, Irgacure184, BP, TPO and BDK on refractive index

2.1.2 单组分 Irgacure184

由表 2 可知, 184 引发生成的甲酰自由基活性高, 能与乙烯基硅油中的乙烯基发生加成反应, 是引发本次聚合的主要活性成分, 所以固化时间短。而 184 分解出的羟基环氧自由基对乙烯基硅油中的乙烯基活性不高, 当 184 含量过大时, 羟基环氧自由基增加, 导致固化时间明显增加。同时, 由于过量引发剂会加剧

与涂层中巯基硅油的不相容性, 从而导致涂层发白, 能吸收大量的紫外光, 使紫外光的穿透能力减弱, 造成底层固化不完全, 如图 1 所示。加入单组分 184 光引发剂的质量分数为 1% 时, 所制得的光纤内涂层的固化性能最佳。

表 2 Irgacure184 含量对涂层固化的影响
Tab.2 Effect of Irgacure184 amount on UV-curing effect

| Irgacure184 质量/g | 固化 时间/s | 凝胶 含量/wt. % | 固化状态 |
|---------------------|------------|----------------|----------|
| 0.01 | 20 | 55.65 | 固化, 透明 |
| 0.05 | 20 | 85.12 | 深层固化, 透明 |
| 0.10 | 20 | 71.98 | 微白 |
| 0.15 | 20 | 75.12 | 发白 |
| 0.20 | 60 | 70.45 | 发白严重 |

2.1.3 单组分 BP+叔胺光引发剂

叔胺是二苯甲酮的良好氢给予体, 经过激发的二苯甲酮三重态的寿命较长, 消除氧阻聚时间长, 导致固化时间延长^[10-11]。但乙烯基硅油和巯基硅油中的硫醇-烯炔反应受氧阻聚影响小, 且光纤内涂层在隔绝氧气的条件下固化, 如表 3 所示, 光照 20 s 后, 光纤内层涂料固化完全, 涂层透明。当提升二苯甲酮和叔胺的含量, 过多的引发剂会造成光衰减, 使聚合深度受到限制, 凝胶含量也逐渐降低。增加光纤内涂层固化时间, 凝胶含量虽有所提升, 但涂层严重发白, 此外引发剂用量过大, 会给光纤内涂层的储存稳定性带来负面影响。由图 1 可知, 虽然没有卤代物和非极性链段引入光纤内涂层且引发剂含量很低, 但 BP 加叔胺所制得的折射率较其他组分都低, 这是因为相同的凝胶含量下, BP 加叔胺光引发固化的聚硅氧烷拥有更多的支化结构, 致使折射率降低^[12-13]。

表 3 BP 光引发剂含量对光固化的效果
Tab.3 Effect of BP amount on UV-curing effect

| BP 质量/g | 固化时间/s | 凝胶含量/wt. % | 固化状态 |
|---------|--------|------------|------|
| 0.01 | 20 | 73.81 | 透明 |
| 0.05 | 20 | 53.49 | 微白 |
| 0.10 | 20 | 62.50 | 微白 |
| 0.15 | 20 | 45.16 | 发白 |
| 0.20 | 60 | 79.43 | 发白严重 |

2.1.4 单组分 TPO 和 BDK 引发剂

如表 4 所示, TPO 和 BDK 引发的硫醇-烯炔聚硅氧烷体系很难完全固化, 由于 TPO 和 BDK 与巯基硅油在固化时会产生相分离, 且都能产生苯甲酰自由基, 苯甲酰自身的二聚化会降低引发效率, 提高固化时间, 当时间为 120 s 时, 涂层依旧无法固化。BDK 中的苯基自由基与预聚物合成醌类结构, 致使内层涂料泛黄。

| 表 4 TPO、BDK 光引发剂含量对光固化的效果 Tab.4 Effect of TPO and BDK amount on UV-curingeffect | | | |
|--|------------|---------|----------------|
| 引发剂 | 固化 时间/s | 固化状态 | 凝胶 含量/wt. % |
| 0.01 g (TPO+61P00) | 120 | 固化不完全 | 33.56 |
| 0.01 g (BDK+61P00) | 60 | 固化不完全 | 28.12 |
| 0.05 g (BDK+61P00) | 60 | 固化不完全 | 29.65 |
| 0.1 g (BDK+61P00) | 120 | 未固化 | |
| 0.15 g (BDK+61P00) | 120 | 未固化, 发黄 | |
| 0.2 g (BDK+61P00) | 120 | 未固化, 发黄 | |

2.2 复合光引发剂的比较

由于汞灯辐射能量在波长为 365 nm 处最强，其余分布在 250 ~ 310 nm、390 nm 左右，而 1173、184 的最大吸收波长约为 330 nm,BP 的约为 250 nm,TPO 的约为 380 nm，故单一光引发剂不能完全利用辐射能量。为了提高涂料的固化速度，需要将光引发剂进行复配使用。本文选出四种复配体系在硫醇烯炔官能化聚硅氧烷光固化体系中进行研究，分别为 1173+184、184+TPO、184+BP、1173+BP。

由图 2a 可知，在光引发剂复配体系中，1173+BP 制得的光纤涂层折射率低，而 1173+184 体系虽然在质量分数之比为 2 : 1 的情况下表现出很低的折射率，

但运用在生产中并不稳定。1173 的复配体系能有效地增加凝胶含量，而 BP 的复配体系制得的光纤涂层的折射率低。图 2b 显示，1173+184 和 1173+BP 光固化剂体系所制得的光纤涂层具有较高的凝胶含量，固化较完全。而 184+TPO 光固化剂体系制得的光纤涂层显示出稳定性,无法运用在生产中。综合分析可知，最佳复配引发剂体系为 1173+BP，在保证折射率最低的情况下选择质量分数之比为 2 : 1。

3 结果

- 1) 单组分光引发剂中，BP 制得的硫醇烯炔官能化聚硅氧烷光固化涂层具有较低的折射率，为 1.5795，添加最佳比例为 0.2%，光纤损耗为 7.1 dB/km。
- 2) Irgacure184 制得的硫醇烯炔官能化聚硅氧烷光固化涂层的固化时间短，添加质量分数为 1%时，制得的涂层凝胶含量高达 85.12%，所制得光纤损耗为 8.3 dB/km。
- 3) 单组分 TPO 和 BDK 引发的硫醇-烯炔聚硅氧烷体系的固化效果差。
- 4) 复配光引发剂体系中,1173+BP 最佳， $\omega(1173): \omega(BP)=2:1$ 时，折射率为 1.5842，且固化效果好，凝胶含量为 85.67%，所制得的光纤损耗最低，为 6.7 dB/km。

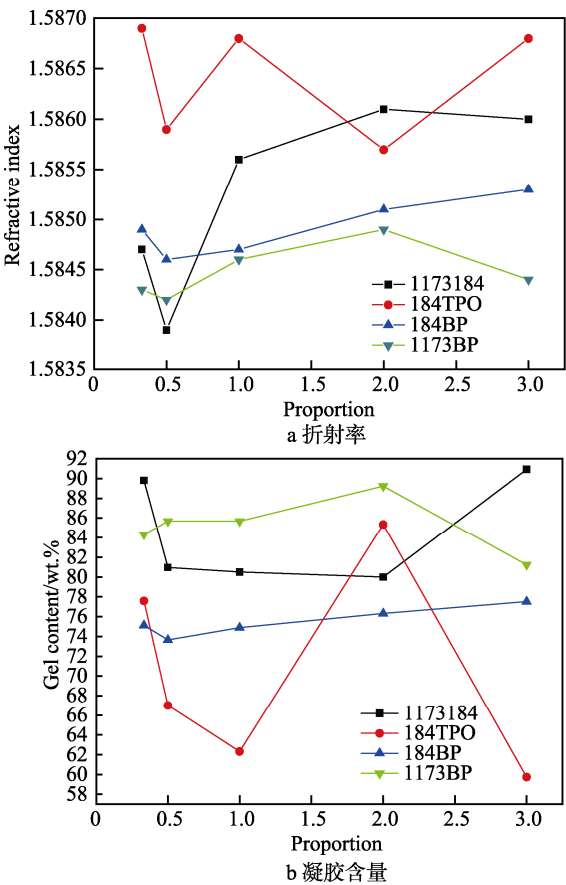


图 2 复合光引发剂质量之比对涂层性能的影响
Fig.2 The influence of photoinitiators compounds on refractive index

参考文献:

[1] 龚丽, 谢浩, 刘娇蛟. 影响光纤层固化度的几个因素讨论[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2003(1): 34—35.
GONG Li, XIE Hao, LIU Jiao-jiao. Discussion on the Factors to Affect Curing Degree of Optical Fiber Coating[J]. Optical Fiber & Electric Cabel, 2003(1): 34—35.

[2] 陈明军, 潘春跃, 陈国辉, 等. UV 涂料对光纤附加光衰减的影响[J]. 热固性树脂, 2008(1): 30—32.
CHEN Ming-jun, PAN Chun-yue, CHEN Guo-hui, et al. Effect of UV-curable Coatings on Additional Optical Attenuation of Optical Fiber[J]. Thermosetting Resin, 2008(1): 30—32.

[3] 张琳琳, 邵丽, 冯超阳, 等. UV 固化有机硅在不同材料中的应用[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 4—5.
ZHANG Lin-lin, SHAO Li, FENG Chao-yang, et al. The Application of UV-curing Polysemous in the All Kinds of Materials[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(4): 4—5.

[4] 宋韬, 鲁钢, 陆宇, 等. 低损耗大芯径能量光纤涂料的配方设计与应用[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 15—19.
SONG Tao, LU Gang, LU Yu, et al. Formula Design and Application of Low-loss Coatings for Large Core Energy Fiber[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 15—19

[5] HOYLE C E, LEE T Y, ROPER T. Thiolenes: Chemistry of the Past with Promise for the Future[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(21): 5301—5338.

[6] KADE M J, BURKE D J, HAWKER C J. The Power of

- Thiolene Chemistry[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(4): 743—750.
- [7] 邱素艳, 高森, 林振宇, 等. 点击化学最新进展综述与评论[J]. 化学进展, 2011, 23(4): 638—648.
QIU Sun-yan, GAO Sen, LIN Zhen-yu, et al. Advances in Click Chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(4): 638—648.
- [8] ROPER T, KWEE T, LEE T, et al. Photopolymerization of Pigmented Thiolene Systems[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2921—2929.
- [9] DE S, KHAN A. Efficient Synthesis of Multifunctional Polymers via Thiolepoxy “Click” Chemistry[J]. Chemical Communications, 2012, 48(25): 3130—3132.
- [10] HONG S, KIM J, KIM M S, et al. Radical Polymerization of Acrylate Copolymer-based GMA for Use as a UV-curable Layer via Thin Coating[J]. Advances in Polymer Technology, 2012, 31(4): 271—279.
- [11] JIN Fan-long. Synthesis and Characterization of UV-curable Acrylic Resin Containing Fluorine Groups[J]. Polymer International, 2005, 54: 705—709.
- [12] 张洪, 李建雄, 刘安华. 阳离子光引发剂敏化的研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2013(1): 69—78.
ZHANG Hong, LI JIAN-xiong, LIU An-hua. Progresses on Sensitization of Cationic Photoinitiators[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2013(1): 69—78.
- [13] 杨延安. 紫外固化光纤缓冲层涂料的研究[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2003(4): 21—24.
YANG Yan-an. Research on an UV-cured Optical Fiber Buffer Coating[J]. Optical Fiber & Electric Cable, 2003(4): 21—24.
- [14] 方敏, 郭文迅, 孙翔月, 等. 改性不饱和聚酯酰胺脲紫外光固化涂料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2009(6): 37—46.
FANG Min, GUO Wen-xun, SUN Xiang-yue, et al. Properties of UV-curable Modified Unsaturated Polyester-urea Amide Resins[J]. New Chemical Materials, 2009(6): 37—46.
- [15] LIAO Keng-huan. Super Hydrophobic Films of UV-curable Fluorinated Epoxy Acrylate Resins[J]. Polymer International, 2010, 59(9): 1205—1211.