

高紫外光透过率光纤涂料的制备

张常兴 黄 浩 黄璐瑶 陈小华 黄 露 马素德*

(西华大学材料科学与工程学院,成都 611730)

摘 要 为保护光纤免受机械伤害,在光纤外表面涂覆一层专用涂料是必备的步骤。这层涂料阻碍了紫外光的透过,因而在光纤传感器等需要紫外光透过射入的领域必须剥除,成本高且易对光纤造成伤害。通过羟基硅油和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备了聚硅氧烷聚氨酯,通过羟基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体制备了羟基丙烯酸树脂(HAR),通过羟基丙烯酸酯对聚硅氧烷聚氨酯进行改性,制备了高透紫外性的丙烯酸聚氨酯涂料。探讨了羟基硅油的引入对涂膜紫外光透过率等性能的影响。利用紫外-可见分光光度计考察了涂膜的透紫外光性能,通过扫描电镜观察了涂膜的微观形貌,利用傅里叶变换红外光谱仪对涂膜的化学结构进行了表征,利用热失重分析仪考察了涂膜的耐热性能。结果表明:制备的树脂在 248nm 处的光透过率达到 85%,耐热性能好(5%的热失重率对应 280℃),涂膜表面微观平整光滑且具有良好的附着力、柔韧性等性能。

关键词 光纤涂料,紫外光透过率,耐热性

Preparation of fiber coating with high ultraviolet transmittance

Zhang Changxing Huang Hao Huang Luyao Chen Xiaohua Huang Lu Ma Sude

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 611730)

Abstract In order to protect optical fibers from mechanical damage, it is necessary to coat a special coating on the outer surface of optical fibers. This coating hinders the transmission of ultraviolet light, so it must be stripped in the field of optical fiber sensor, it is expensive and easy to cause damage to optical fiber. Though IPDI reaction and used hydroxy silicon oil, polysiloxane polyurethane was prepared. Hydroxyl acrylate resin was compounded by MMA and HPA. Through hydroxyl acrylate resin modified polysiloxane polyurethane, received acrylic polyurethane coatings with high ultraviolet transmittance. The effect of hydroxyl silicone oil on the ultraviolet transmittance of coatings was discussed. Ultraviolet-visible spectrophotometer was used to investigate the ultraviolet transmittance of the coatings, the micro-morphology of the coatings was observed by SEM, the chemical structure of the coatings was characterized by fourier transform infrared spectroscopy, and the thermal resistance of the coatings was investigated by thermogravimetric analyzer. The results shown that the prepared resin had the light transmittance T reached 85% at 248nm, good heat resistance (5% thermal weightlessness corresponds to 280℃), smooth appearance and excellent adhesion, flexibility properties.

Key words fiber coating, ultraviolet transmittance, heat resistance

石英光纤直径细小,一般只有数个微米,为保护其免受机械损伤,一般都要在其表面涂覆涂料作为保护层,这层涂料的紫外光透过率很低,通过刻写光纤制作光纤光栅^[1-4]时,由于涂层对低波段紫外光无法有效透过,需要剥离涂层,刻写完毕后再涂覆,这样会造成光纤一定程度的损伤且费时费力,所以制备对低波段紫外光具有高透过率的涂料显得尤为重要。

羟基硅油与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的交联涂膜在 248nm 波长处的光透过率^[5]很高,但是体积收缩率大、柔韧性较差,影响其使用。羟基丙烯酸树脂除具有丙烯酸树脂^[6-10]的优异特点外,通过羟基丙烯酸酯对聚硅氧烷聚氨酯进行改性,制成双组分涂料,得到的干燥涂膜具有光透过率高,耐热性能、附着力等性能良好的优点。

基金项目:四川省青年科技创新研究团队项目(19CXTD0050)

作者简介:张常兴(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料。

联系人:马素德,教授。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

羟基硅油(工业级), 济南兴飞隆化工有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 工业级), 山东陌仟化工有限公司; 羟基丙烯酸酯单体(工业级), 南通市埃创德进出口有限公司; 丙烯酸酯单体、引发剂偶氮二异丁腈、分子量控制剂十二硫醇、催化剂二月桂酸二丁基锡、丙酮, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

精密增力电动搅拌器(DF-101T 型), 苏州轩沃瑞智能科技有限公司; 恒温水浴锅(HH2 型), 无锡沃信仪器制造有限公司; 真空干燥箱(DHG-9070A 型), 上海远怀化工科技有限公司; 旋转黏度计(DV2TLV 型), 美国博勒飞公司; 红外光谱仪(FT-IR, Bruker-Vector-22 型), 德国 Bruker 仪器公司; 热重分析仪(TG, STA449-F3 型), 德国耐驰仪器制造有限公司; 紫外-可见光分度计(Lambda 35 型), 珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2 羟基丙烯酸酯预聚物的制备

在装有搅拌器、冷凝管、恒压漏斗和通氮气管的四口烧瓶中, 加入羟基丙烯酸酯单体、丙烯酸酯单体、引发剂和分子量控制剂的混合物, 调整反应温度为 100℃, 反应 30min, 然后降温至 75℃, 反应 3h。调节羟基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体的物质的量比以及引发剂和分子量控制剂^[11]的质量, 得到分子量不同的羟基丙烯酸酯预聚物。

1.3 聚硅氧烷聚氨酯的制备

把一定量的 IPDI 和催化剂混合物加到装有搅拌器、冷凝管、恒压漏斗和通氮气管的四口烧瓶中, 通过恒压漏斗缓慢滴加一定量的^[12-15]羟基硅油, 控制反应温度在 80℃, 实时检测反应物中—NCO 含量^[11-13], 当—NCO 含量降到一半, 降温出料, 密封保存。

1.4 光纤涂料的制备

将制备的羟基丙烯酸酯预聚物和聚硅氧烷聚氨酯^[16-17]组分按物质的量比为 1:1 混合, 加入助剂, 制得光纤涂料。

2 结果与讨论

2.1 羟基硅油对涂膜光透过率的影响

图 1 为固化涂膜的紫外-可见光光谱图。

由图可见, 羟基丙烯酸酯与 IPDI 固化涂膜在 248nm 处的光透过率为 69%, 而加羟基硅油的涂膜在 248nm 处的光透过率达到 85%。羟基硅油的加

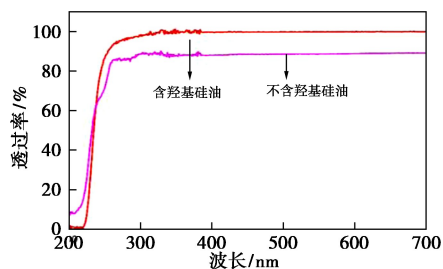


图 1 固化涂膜的紫外-可见光光谱图

入在很大程度上提高了涂膜的光透过率。主要是因为有机硅^[18]的结构使得光吸收谱发生变化, 具体是发生了蓝移, 即吸收谱向低波段移动, 吸光度降低, 透过率提高。在羟基硅油的分子结构中, 除了羟基之外, 硅原子侧链上全部连有甲基, —CH₃ 的最大吸收波长 $\lambda_{\max} \leq 200\text{nm}$, 使得聚合物在低波段具有较大的吸收度 A, 较低的透过率 T。在分子链中引入了有机硅结构, 因为大量的烷烃以及 Si、O 原子的存在, 提高了聚合物在低波段的光透过率。

2.2 预聚物的 FT-IR 分析

图 2 为羟基硅油及合成树脂的 FT-IR 谱图。

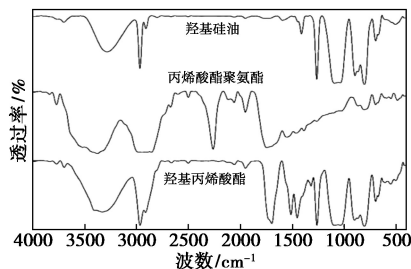


图 2 羟基硅油及合成树脂的 FT-IR 谱图

由图可见, 羟基硅油在 800cm⁻¹ 和 1260cm⁻¹ 处为 Si—CH₃ 特征峰, 而且强度很大。3300cm⁻¹ 处为羟基硅油中的—OH 吸收峰, 1037cm⁻¹ 处为 Si—O 吸收峰。合成的羟基丙烯酸酯在 3270cm⁻¹ 处出现—OH 吸收峰, 表明产物中有一—OH 基团。在丙烯酸酯聚氨酯涂膜的 FT-IR 谱图中, 3406cm⁻¹、1718cm⁻¹ 以及 1250cm⁻¹ 处的特征吸收峰分别对应氨基甲酸酯键中的 N—H、C=O 和 C—O 基团的吸收峰, 表明羟基丙烯酸酯、羟基硅油和 IPDI 都已发生交联反应。

2.3 TG 分析

添加羟基硅油前后合成树脂的 TG 曲线见图 3。

由图可见, 加入羟基硅油的涂膜相较于羟基丙烯酸酯和 IPDI 交联固化的涂膜(未加羟基硅油的涂膜)起始分解温度相差较小, 但是加入羟基硅油的耐

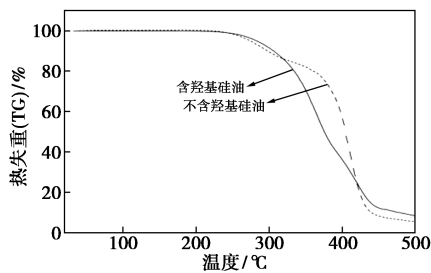


图3 添加羟基硅油前后合成树脂的TG曲线图

热性能更好^[18-19], 5%热失重率对应的温度为280℃, 主要是因为Si—O键能较C=C、C=O大, 分解需要更高的温度。

2.4 SEM分析

图4为涂膜的SEM图。由图可见, 固化涂膜表面未见微观裂纹、斑点等不规则的微相区, 涂膜较为均匀, 平整光滑, 说明涂膜固化过程中收缩不明显, 较好地改善了羟基硅油的固化收缩问题。

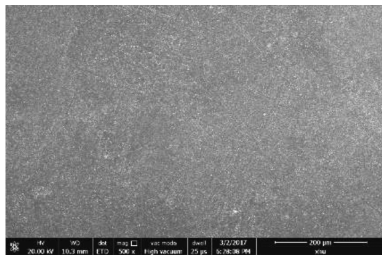


图4 涂膜的SEM图

2.5 其他性能分析

制备的最终光纤涂料涂膜的测试结果见表1。

表1 最终涂膜的性能

检测内容	检测结果	检测标准
涂膜外观	平整光滑	目测
涂膜干燥时间	20s(260℃)	GB1728—79
附着力	0级	GB9286—88
柔韧性	1mm	GB/T 1731—1993
硬度	4H	GB/T 6739

由表1可见, 最终涂膜的外观平整光滑, 涂膜在260℃下20s即可固化, 附着力达到0级, 柔韧性为1mm, 硬度可达到4H, 综合性能较为优异。

3 结论

通过羟基硅油和IPDI制备了聚硅氧烷聚氨酯, 通过羟基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体制备了羟基丙烯酸酯, 再通过羟基丙烯酸酯改性聚硅氧烷聚氨酯得到双组分丙烯酸聚氨酯涂料^[20]。制得的干燥涂膜在248nm处的光透过率达到85%, 是固化速

度快、耐热性等性能良好的光纤用涂料, 其在光纤传感器等要求具有较高紫外透过率的领域具有较为广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Wang Yuqing, Zhou Benlian. Effect of a fiber coating on the fabrication of fiber reinforced metal-matrix composites[J]. Materials Processing Tech, 1998, 73(1): 27-30.
- [2] 胡勇涛, 李玉龙, 茶映鹏. 光纤布拉格光栅化学镀铂层的温度传感性能[J]. 材料保护, 2014, 47(7): 10-13.
- [3] 戎小戈, 章献民. 光纤光栅传感器原理及应用[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16(3): 24-27.
- [4] 殷燕子. 耐高温光纤布拉格光栅传感器涂层的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [5] 耿楷真, 周永江, 黄丽华. 石英玻璃纤维表面吸波涂层包覆及其吸波性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(S2): 45-48.
- [6] 李文波, 王金伟, 杨槐. 有机硅改性聚氨酯涂料的研究与应用[J]. 中国涂料, 2005, 20(2): 32-34.
- [7] Wang Yu. Synthesis of a new polysiloxane modified polyurethane[J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(5): 581-583; 42-45.
- [8] 刘芮麟. 聚丙烯酸/二氧化硅纳米复合水凝胶的合成及增强机理[C]. 北京: 2016年全国高分子材料科学与工程研讨会, 2016.
- [9] 石呈平. 亲水性聚氨酯树脂紫外光固化纤维涂层[C]. 大连: 中国聚氨酯工业协会第十七次年会, 2008.
- [10] Kim Jongyeol, Lee Namho, Jung Hyunkyu. Influence of the fiber re-coating on the radiation sensitivity of fiber Bragg gratings: US, 2014085977[P]. 2014-06-16.
- [11] 李红强, 陈精华, 曾幸荣. 羟基丙烯酸树脂的合成研究进展[J]. 化学与黏合, 2013, 35(2): 45-48.
- [12] Mikhailova A M, Tamboura M, Jia M Q. Synthesis, characterization, and analyses of mechanical, adhesion, and thermal properties of polysiloxane resin modified with segmented polyurethane[J]. Coatings Technology and Research, 2013, 10(1): 30-35.
- [13] 赵伟. 聚氨酯改性聚硅氧烷的制备与应用[C]. 昆明: 先进材料研究国际研讨会, 2010.
- [14] 吴迪, 郭丽. 聚氨酯有机硅涂料的研制[J]. 中国涂料, 2004(6): 10-15.
- [15] 陈小慧. 有机硅改性聚氨酯的合成及应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [16] 朱文强. 丙烯酸酯改性聚氨酯胶粘剂的研制[D]. 柳州: 广西工学院, 2011.
- [17] 姜绪宝. 聚硅氧烷-聚丙烯酸酯-聚氨酯三元复合乳液的制备与表征[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [18] 张博阳, 王一平, 黄群武. 二甲硅油作为聚光太阳能电池传热材料的光透过率[J]. 天津大学学报, 2015, 21(5): 453-460.
- [19] 廖宏, 王浩旭. 羟基硅油对聚氨酯热熔胶性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(7): 45-48.
- [20] 宋荟荟, 周万城, 罗发. Nextel-440 热解碳涂层纤维织物的微波介电性能[J]. 中国物理 B, 2015, 24(8): 594-597.

收稿日期: 2019-01-02

修稿日期: 2019-04-28