

低损耗大芯径能量光纤涂料的配方设计与应用

宋韬¹, 鲁钢¹, 陆宇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** 设计低损耗大芯径能量光纤涂料的配方并讨论其应用。**方法** 以乙烯基硅油、巯基硅油、甲基丙烯酸三氟乙酯 (TRIFEMA)、全氟十一烷基丙烯酸酯 (FA)、氟橡胶、四氢呋喃丙烯酸酯 GM61P00 (THFA) 和聚氨酯丙烯酸酯 (PU) 为主要组份, 设计不同配方的光纤涂料, 并考察其折射率、透过率、凝胶含量和光纤损耗等性能, 筛选最优配方。**结果** 低损耗大芯径能量光纤涂料的最佳配比为 $m(\text{乙烯基硅油}):m(\text{巯基硅油}):m(\text{TRIFEMA})=27:5:1$, 其涂层的折射率为 1.392, 透过率为 99.23% (波长为 850 nm 时), 制得大芯径能量光纤的抗拉强度为 4392 MPa, 传输损耗为 6.6 dB/km。**结论** 全氟化合物虽然能使涂料的折射率较低, 但是其固化时存在缺陷, 会导致光纤损耗较大。氟硅涂料具有优良的润湿性能, 涂层附着力强, 且各项性能指标均符合光纤使用要求。

关键词: 低损耗; 大芯径能量光纤涂料; 透过率; 折射率; 光纤损耗

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)05-0015-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.05.004

Formula Design and Application of Low-loss Coatings for Large Core Energy Fiber

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

(1. College 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: **Objective** To design the formula of low-loss coatings for large core energy fiber and discuss its application. **Methods** Using vinyl silicone oil, mercapto silicone, Trifluoroethyl methacrylate (TRIFEMA), 1H, 1H, 11H-perfluoroundecyl acrylate (FA), Viton, Tetrahydrofurfuryl acrylate GM61P00 (THFA) and Polyurethane acrylate (PU) as the main ingredients, fiber coatings with different formulations were designed, and the refractive index, transmittance, gel content and fiber transmission loss were tested to screen for the optimal formula. **Results** The optimal proportion of coating for low-loss large core energy fiber was $m(\text{vinyl silicone oil}):m(\text{sulfydryl silicone oil}):m(\text{TRIFEMA})=27:5:1$. The refractive index was 1.392, and the transmittance was 99.23% (when the wavelength was 850 nm), the strength of extension and transmission loss of the obtained low-loss large core en-

收稿日期: 2014-12-03; 修订日期: 2014-12-30

Received: 2014-12-03; Revised: 2014-12-30

基金项目: 国家“863”计划(2013AA031502)

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

作者简介: 宋韬(1990—), 男, 广东人, 硕士研究生, 主要研究方向为光固化光纤涂料。

Biography: SONG Tao (1990—), Male, from Guangdong, Master graduate student, Research focus: UV-curable optical fiber coating.

通讯作者: 鲁钢(1973—), 男, 辽宁人, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子合成和涂料的制备与评价。

Corresponding author: LU Gang(1973—), Male, from Liaoning, Ph. D., Associate professor, Research focus: polymer synthesis, preparation and evaluation of coatings

ergy fiber were 4392 MPa and 6.6 dB/km, respectively. **Conclusion** Perfluorinated compounds could lower the refractive index of the coating, but it had defects in curing, leading to high fiber loss. Fluorine and silicone coating had excellent wetting properties and strong coating adhesion, besides, the various performance indicators all met the operating requirements of optical fiber.

KEY WORDS: low-loss; large core energy fiber coatings; transmittance; refractive index; fiber transmission loss

大芯径能量光纤使用的是低羟基光纤。当石英预制棒在高温石墨炉内熔融拉丝成一定规格时,在极短的时间内涂上低损耗涂料,使光纤具有较好的机械强度和光学性能以及低损耗等突出性能^[1-2],保障能量在长距离的传输过程中不受外部环境的影响。此类涂料价格昂贵,基本依赖国外进口。

在 UV 光纤涂料中,若用含氟化合物制作涂层,会因为氟元素的电负性大、极化率低,而导致材料的折射率大大降低。由于氟元素对光有一定的吸收^[3-4],导致含氟涂料虽能实现光的全反射,但透过率较低,配合有机硅材料制作涂层后,具备粘结性能好、光吸收小、玻璃化温度低、成本较低等优点^[5-8],能满足大芯径能量光纤性能的要求。本文设计含氟、含硅 UV 固化光纤涂料配方,以制备符合使用要求的低损耗大芯径能量光纤涂料。

表 1 低损耗光纤涂料配方

Tab. 1 Formula of low-loss fiber coatings

%

涂料	1000CS 乙烯基硅油	巯基硅油	TRIFEMA	THFA	FA	PU	氟橡胶	1173
A	81	14	3	0	0	0	0	2
B	0	0	53.1	12.5	20.6	10.8	0	3
C	0	0	35.2	0	0	0	61.8	3
D	8.3	1.7	47.5	11.2	18.5	9.8	0	3
E	8.3	1.7	31.5	0	0	0	55.5	3

用布氏数显黏度计 DV-1 测试黏度,用 GPR 12-70E 折光仪测试折射率,用 UV-3101PC 紫外可见分光光度计测试透过率。用 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。

凝胶含量的测定:将固化后的涂层表面擦拭干净,分别在不同位置取两份样品,剪碎后准确称取平行的两份样品,放置于事先用无水乙醇浸泡 2 h 以上的镍网中。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,停止回流后用无水乙醇清洗。最后在 100 ~ 120 ℃ 的烘箱中干燥 3 h 取出,放入干燥器中冷却后称量。

用光纤红光传导测试仪测试试样光纤圆盘的传导距离和漏光情况。首先对光纤试样一端进行预处

1 实验

实验所用试剂为 1000CS 乙烯基硅油、巯基硅油、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(1173)、甲基丙烯酸三氟乙酯(TRIFEMA)、全氟十一烷基丙烯酸酯(FA)、四氢呋喃丙烯酸酯 GM61P00(THFA)、聚氨酯丙烯酸酯(PU)、氟橡胶,所用试剂均为工业级。

将 1000CS 乙烯基硅油、巯基硅油,TRIFEMA,THFA,FA,PU 和氟橡胶按表 1 中比例(质量分数)混合,加入一定量的光引发剂 1173,混合均匀,分别制得涂料 A—E。然后将涂料 A—E 分别均匀地涂覆在 25.4 mm×76.2 mm 的载玻片上,水平放在 1 kW 紫外光灯下光照固化。

理,裸纤状态接入仪器中,打开光源观察光的传递现象。

2 结果与讨论

2.1 不同光纤涂料配方的光固化性能

从表 2 看出,涂料 A 固化时间短、凝胶含量较高,涂层表面光滑、漆膜透明。涂料 B 和 C 固化时间较长、凝胶含量相对偏低,固化表面为白色不透明状,这是由于涂料 B 体系中 FA 未完全固化,如图 1 所示,FA 与 PU 出现相分离,这会对光纤的传光性能造成致命影响。涂料 C 由于体系中氟橡胶自身无法固化,主要靠 TRIFEMA 固化时将其均匀稳定的分散在涂层之

中,由于 TRIFEMA 挥发性较大,容易造成漆膜表面 TRIFEMA 迅速减少,最终导致氟橡胶析出^[9-11],涂料 C 的凝胶含量低也进一步说明了氟橡胶并未参加固化反应。涂料 D 和 E 即使在光照 180 s 后仍未固化,这是由于涂料 D 配方中过多的 TRIFEMA 与硅油难以互容,导致光照时各组分间无法固化。涂料 E 的配方中乙烯基硅油也会使氟橡胶从 TRIFEMA 中析出,造成各组分间难以互容而无法光固化^[12-15]。

表 2 不同光纤涂料配方的固化时间及凝胶含量
Tab.2 Curing time and gel content of the fiber coatings with different formulations

	固化时间/s	凝胶质量 分数/%	涂层状态
涂料 A	20	54	光滑透明
涂料 B	60	43	白色不透明
涂料 C	60	39	白色不透明
涂料 D	不固化		
涂料 E	不固化		

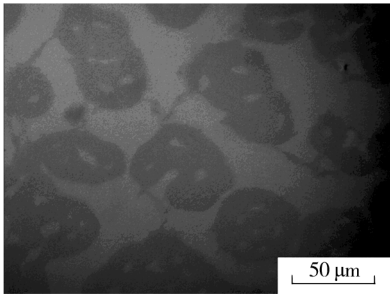


图 1 涂料 B 漆膜显微形貌(100×)

Fig.1 Microscopic morphology of a paint B film (100×)

2.2 不同配方的涂料性能

由表 3 可知,涂料 B 和 C 的折射率要比涂料 A 低,这是由于氟原子的极化率低,使得含氟化合物具有优良的表面性能,能使光在涂层表面实现全反射。涂料 A 在 630 nm 和 850 nm 波长下的透过率比涂料

B 和 C 好,这是由于涂料 B 中 FA 所含氟元素多,常温下就是固态,固化后会形成白色不透明漆膜;涂料 C 配方中的氟橡胶在常温下也是高弹性固体,需要 TRIFEMA 溶解后固化成膜,但是由于成膜时部分 TRIFEMA 会挥发导致部分氟橡胶析出,从而使其透过率较低。

表 3 不同光纤涂料配方的透过率、折射率和粘度比较
Tab.3 Comparison of transmittance, refractive index and viscosity of the fiber coatings with different formulations

	透过率/%		折射率	黏度(25 ℃) /(mPa·s)
	λ=630 nm	λ=850 nm		
涂料 A	96.00	99.23	1.392	950
涂料 B	94.77	97.16	1.387	1259
涂料 C	90.34	93.73	1.361	1523

2.3 不同配方涂料对大芯径能量光纤结构和性能的影响

表 4 为光纤的生产工艺参数及不同涂料配方的涂层厚度。为了消除涂覆产生的气泡缺陷,经过大量实验得出涂覆压力不能低于 0.06 MPa,但也不能过高,否则会影响拉丝的平稳性。这里采用相同的生产工艺进行涂覆,比较不同涂料生产的大芯径能量光纤的微观结构和性能。

从图 2 可以看出,涂料 A 的内层涂覆光滑平整,没有异状物缺陷存在,说明涂料 A 能很好地固化并与光纤结合。这是由于光纤的主要原料为石英玻璃,与有机硅涂料具有相似的化学结构,所以有机硅涂料对石英玻璃的附着力强,也有效增强了光纤的强度。

由图 3 知,涂料 B 的内层涂覆表面不平整,这是因为氟单体在光固化过程中与光固化聚氨酯丙烯酸树脂相容性差,固化时从均匀交联状态,变成不均匀的团聚状态,这样的漆膜结构在光入射到其表面和内部时,导致光能损耗。

表 4 光纤的生产工艺及各涂料成膜的涂层厚度
Tab.4 Production process of the optical fiber and coating thickness of the samples

样品	涂覆方式	涂覆压力 /MPa	紫外光灯 功率/kW	拉丝速度 /(m·min ⁻¹)	裸纤直 径/μm	一涂后直 径/μm	二涂后直 径/μm
涂料 A	压力涂覆	0.06	6	80	196	225	398
涂料 B	压力涂覆	0.06	6	82	196	229	396
涂料 C	压力涂覆	0.06	6	82	196	224	378

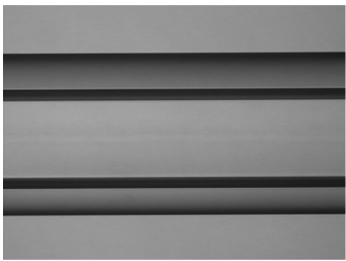


图 2 涂料 A 涂覆成膜后的光纤视像显微放大(10×)
Fig. 2 The video microscopic magnification(10×) of fiber coated with coating A(10×)

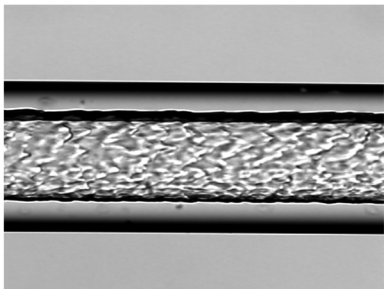


图 3 涂料 B 涂覆成膜后的光纤视像显微放大(10×)
Fig. 3 The video microscopic magnification of fiber coated with coating B (10×)

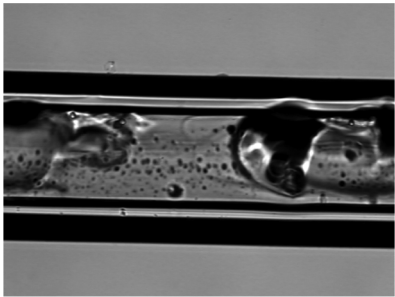


图 4 涂料 C 涂覆成膜后的光纤视像显微放大(10×)
Fig. 4 The video microscopic magnification of fiber coated with coating C (10×)

从表 5 可以看出,涂料 A 的红光传递测试只有个别的漏光点,且光纤损耗只有 6.6 dB/km,抗拉强度达到 4392 MPa,符合低损耗大芯径能量光纤的设计要求。涂料 B 和涂料 C 由于本身固化时存在缺陷,在涂覆光纤后各性能指标均不及涂料 A,且光纤损耗也较大。

表 5 不同光纤涂料配方涂覆光纤的性能指标

Tab. 5 Performance indicators of optical fiber with different coating formulations

涂料配方	内涂层 厚度/ μm	外涂层 厚度/ μm	红光传递测试	涂层状态	抗拉强度/ MPa	光纤损耗 $/(\text{dB} \cdot \text{km}^{-1})$
涂料 A	29	173	个别漏光点	涂覆均匀,呈管状剥离	4392	6.6
涂料 B	33	167	少量漏光点	涂覆均匀,呈管状剥离	4012	80
涂料 C	28	154	漏光点多	涂覆不平整,剥离呈粉末状	3530	254

3 结论

氟橡胶分子量大、折射率低,但容易在光固化涂层中析出,导致涂层缺陷,光损耗严重;含氟单体与光固化 PU 树脂复配,折射率低,涂层因 FA 和 PU 相容性差而仍有缺陷,导致漆膜出现白色不透明状物体或泛白现象,光损耗较高;乙烷基硅油,巯基硅油,甲基丙烯酸三氟乙酯复配,折射率较低,光固化涂层完整无缺陷,光损耗低,且有机硅材料与石英玻璃有相似的化学结构,从而表现出优良的润湿性能,涂层附着力强。所以最终的低损耗大芯径能量光纤涂料的最佳配比为 $m(\text{乙烷基硅油}):m(\text{巯基硅油}):m(\text{TRIFE-MA})=27:5:1$,其涂层的折射率为 1.392,透过率为

99.23% (波长为 850 nm 时),制得大芯径能量光纤的抗拉强度为 4392 MPa,传输损耗为 6.6 dB/km。

参考文献

[1] 高亚明,冯光,刘勇建,等.一种制作大芯径光纤的新工艺[J].激光与红外,2011,41(4):447—449.
GAO Ya-ming, FENG Guang, LIU Yong-jian, et al. New Technique to Make Optical Fiber with Large Core[J]. Laser & Infrared, 2011, 41(4):447—449.

[2] 金养智.加快发展我国光固化涂料的生产和应用[J].涂料技术与文摘,2013,34(12):7—11.
JIN Yang-zhi. Further Development of Domestic UV Curable Coatings and Its Applications[J]. Coatings Technology &

- Abstracts, 2013, 34(12): 7—11.
- [3] 肖健. 传能光纤表面低折射率光固化涂层的制备[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 97—100.
- XIAO Jian. The Preparation of Low Refractive Index UV-curable Coatings for Transmitting Energy Fiber Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 97—100.
- [4] 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.
- [5] 刘长利, 吴文健, 张学鹭, 等. 光固化有机硅材料研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 44—48.
- LIU Chang-li, WU Wen-jian, ZHANG Xue-ao, et al. Research Progress of Photocurable Silicone Material[J]. Journal of Materials, 2006, 20(4): 44—48.
- [6] 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.
- [7] 马子淇, 刘伟区, 韩敏健. UV 光固化有机硅的制备及其光固化条件[J]. 精细化工, 2012, 29(11): 1041—1045.
- MA Zi-qi, LIU Wei-qu, HAN Min-jian. Synthesis of UV Curable Organosilicon and Its Curing Conditions[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(11): 1041—1045.
- [8] 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.
- [9] JIN Fan-long. Synthesis and Characterization of UV-curable Acrylic Resin Containing Fluorine Groups[J]. Polymer International, 2005, 54: 705—709.
- [10] CHEN Er-fan. Modification of Adhesion on the Surface of Fluorine Rubber[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2008, 24(7): 86—89.
- [11] LIAO Keng-Huan. Super Hydrophobic Films of UV-curable Fluorinated Epoxy Acrylate Resins[J]. Polymer International, 2010, 59(9): 1205—1211.
- [12] KULINICH S A, FARZANEH M. On Wetting Behavior of Fluorocarbon Coatings with Various Chemical and Roughness Characteristics[J]. Vacuum, 2005, 79(3/4): 255—264.
- [13] AMEDURI B, BOUTEVIN B, KOSTOV G. Fluoroelastomers: Synthesis, Properties and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26: 105—187.
- [14] AKIHIKO A. Waterborne Fluoropolymers for Paint Use[J]. Journal of Fluorine Chemical, 2000, 104: 47—51.
- [15] GAO C. Optical Properties of a Novel Neodymium Pentafluoropropionate Binuclear Complex[J]. Inorganica Chimica Acta, 2009, 362: 2001—2005.
- ~~~~~
- (上接第14页)
- [24] WANG X M, LI G L, LI A J, et al. Influence of Thermal Curing on the Fabrication and Properties of Thin Organosilane Films Coated on Low Carbon Steel Substrates[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1/2/3): 259—264.
- [25] LI G L, WANG X M, LI A J, et al. Fabrication and Adhesive Properties of Thin Organosilane Films Coated on Low Carbon Steel Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9571—9578.
- [26] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 金属表面制备 KH-560 硅烷膜涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程, 2004, 17(6): 27—31.
- WANG Xue-ming, LI Ai-ju, LI Guo-li, et al. Studies of the Preparation of KH-560 Silane Films on Metallic Surface[J]. China Surface Engineering, 2004, 17(6): 27—31.
- [27] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 金属表面 KH-560 硅烷膜的粘结性能研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(11): 8—10.
- WANG Xue-ming, LI Ai-ju, LI Guo-li, et al. Adhesive Property of KH-560 Silane Films on Metallic Surface[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(11): 8—10.
- [28] 陈雷. 硅烷偶联剂 Si-69 的合成及在铝合金表面处理中的应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- CHEN Lei. Synthesis of Silane Coupling Agent Si-69 and Application Research in the Aluminum Alloy Surface Treatment[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [29] 强志翔, 戴维帅, 谢洪德, 等. 耐水解的硅烷偶联剂的制备与应用[J]. 高分子材料与工程, 2012, 28(9): 112—115.
- QIANG Zhi-xiang, DAI Wei-shuai, XIE Hong-de, et al. Preparation and Application of Hydrolysis of Silane Coupling Agent[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(9): 112—115.
- [30] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 146—150.
- WANG Xue-ming, LI Ai-ju, LI Guo-li, et al. Studies on the Application for SCA in the Metal Pretreatment of Anti-corrosion Coating[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2005, 23(1): 146—150.