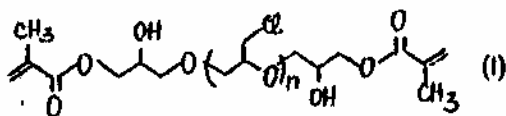


Изобретение относится к области волоконной оптики, конкретно, к фотополимеризующейся композиции на основе акрилатов, которая может найти применение в качестве защитно-упрочняющего покрытия оптического волокна.

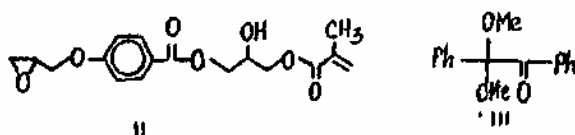
Известна композиция для защитных полимерных покрытий световодов на основе диакрилатного олигомера формулы I, аппрета-(w-аминогексил)аминометилтриэтокси-силана - и фотоинициатора - изопропилового эфира бензоина [1].



Основными недостатками композиции являются:

- низкая скорость отверждения (15-40 с при содержании фотоинициатора 1-4%);
- низкие физико-механические показатели полимерного материала (прочность при разрыве σ_p 4 МПа, относительное удлинение при разрыве ε 16%).

Эти недостатки в значительной мере устраняются другой композицией на основе олигомера 1 и 2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропилового эфира 4-глицидилоксибензойной кислоты формулы II с фотоинициатором 2,2-диметокси-2-фенила-цетофеноном III (ДМФА) [2].



Полимерные покрытия на основе композиции отличаются высокими эластичностью (ε до 40%), прочностью при разрыве (σ_p до 10,5 МПа), характеризуются высоким модулем упругости (E до 56 МПа), устойчивостью к нагреванию (потеря массы n при 150° в течение 30 мин - 8,5%, при 200°С полимер интенсивно разлагается).

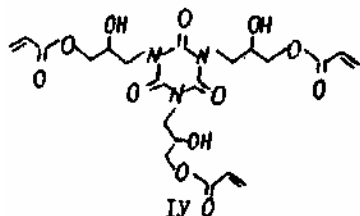
Это техническое решение наиболее близко к заявляемому по назначению, технической сути и уровню физико-механических показателей полимеров и поэтому принято нами в качестве прототипа.

Композиция-прототип обладает следующими недостатками:

- уровень прочностных характеристик полимеров на основе композиции является недостаточным с точки зрения современных требований к покрытиям световодов (показатели σ_p , E);
- низкая устойчивость полимеров к нагреванию, выражающаяся в большой потере массы (n) при 150-200°С;

Задачей изобретения является получение фотоотверждаемых композиций с повышенными прочностными характеристиками и устойчивостью к нагреванию.

Техническая задача достигается тем, что фотоотверждаемая композиция включающая 2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропиловый эфир 4-глицидилоксибензойной кислоты (II) и фотоинициатор, дополнительно содержит 2,4,6-трис-(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил)изоцианурат формулы IV



при следующих соотношениях компонентов, м.ч.:

Эпоксикарилат	100
Трисакрилат	40-300
Фотоинициатор (ДМФА)	3-5

Введение в композицию с мономером II трисакрилата IV позволяет значительно увеличить прочностные показатели при разрыве (σ_p до 17 МПа), модуль упругости (E до 660-1380 МПа), устойчивость к нагреванию (потеря массы n при 200°С/30 мин до 5,8%) при некотором снижении эластичности полимеров (удовлетворяющем технические требования) (ε до 10,7%) (табл.). В области наивысшей эластичности (ε 10,1-10,7) прочность при разрыве заявляемых композиций выше, чем для прототипа в 1,2-1,7 раз (σ_p 12,5-17,2 против 10,5 МПа), модуль упругости - в 6-7,5 раза (E 340-418 против 56 МПа). потеря массы при нагревании 200°С/30 мин значительно меньше, чем для прототипа (в последнем случае наблюдается интенсивное разложение полимера).

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет установить, что заявляемое техническое решение отличается от известного введением вместо диакрилата I трисакрилатов IV. Таким образом, заявляемое техническое решение соответствует критерию "новизна".

Анализ известных составов, применяемых для изготовления защитных покрытий световодов показывает, что трисакрилат IV не применялся ранее для этой цели, как в составе композиций, так и в чистом виде. Соединение IV было предложено в патенте [3] для термоотверждаемых композиций. Для фотополимеризации мономер не использовался. Однако полученные нами полимеры (с ДМФА в качестве фотоинициатора) обнаружили весьма высокую хрупкость и жесткость, приводящую к растрескиванию образцов и поэтому не могут быть применены для изготовления защитных покрытий. Таким образом, мономеры IV не обеспечивают

в сочетании только с фотоинициаторами достижения цели изобретения - увеличения физико-механических показателей полимеров. Неожиданно нами было обнаружено, что сочетание соединений II (100 м.ч.) и IV (40-300 м.ч.) с фотоинициатором (3-5 м.ч. ДМФА) позволяет получить высококачественные (без дефектов) полимеры с высоким уровнем прочностных и температурных показателей, значительно превосходящим таковые для аналогов. Таким образом, заявляемое техническое решение соответствует критерию "существенные отличия".

При увеличении массовой доли трисакрилата IV в композиции (от 40 до 300 м.ч. на 100 м.ч. II) предел прочности при разрыве изменяется неравномерно, но в пределах от 50 до 160 м.ч. IV на 100 м.ч. акрилата II $\sigma_p > \sigma_p$ прототипа (9-17,2 МПа). Модуль упругости E во всем интервале заявляемых композиций существенно больше (E 140-1380 МПа), чем для прототипа (E 56 МПа). Также во всем интервале составов потеря массы при нагревании n меньше (6,3-12,4%), чем для прототипа (при 200°C наблюдается интенсивное разложение полимера).

Относительное удлинение при разрыве (ϵ) при возрастании концентрации мономера IV проходит через максимум при содержании IV 80 м.ч. (100 м.ч. II, а в области содержаний IV 50-150 м.ч.) 100 м.ч. II особенно благоприятно (ϵ 8-10,7%).

Уменьшение ϵ по сравнению с прототипом допустимо по техническим требованиям к защитным покрытиям световодов. Дальнейшее увеличение содержания мономера IV приводит к дополнительному росту жесткости системы, так что при содержании IV 300 м.ч./100 м.ч. II значение ϵ становится весьма малым (ϵ 0,5%), но модуль упругости полимера E достигает весьма высоких величин (E до 1358 МПа). Дальнейшее возрастание содержания трисакрилата IV приводит к образованию хрупких полимеров, которые растрескиваются при образовании в ходе фотоотверждения.

Близкий результат получается также при концентрациях трисакрилата IV меньше 40 м.ч. на 100 м.ч. эпоксиакрилата II. Так, при концентрациях 30 и 15 м.ч. IV/100 м.ч. II уже не удается получить фотополимер без дефектов.

Таким образом, цель изобретения выполняется лишь в интервале концентраций IV 40-300 м.ч. трисакрилата (V на 100 м.ч. эпоксиакрилата II, а оптимальными соотношениями компонентов являются 50-80 м.ч. IV на 100 м.ч. эпоксиакрилата II. Количество фотоинициатора, а основным, влияет на скорость фотоотверждения, и может быть 3-5 м.ч. на 100 м.ч. эпоксиакрилата II. При меньших дозах скорость отверждения существенно замедляется (до 15-30 с), а при больших - отверждение происходит слишком быстро, что приводит к деформациям, в структуре полимера, нестабильности самой композиции при хранении.

2-Гидрокси-3-метакрилоилпропиловый эфир 4-глицидилоксибензойной кислоты II получен из диглицидилового эфира п-окси-бензойной кислоты и метакриловой кислоты согласно [4]. Представляет собой вязкую жидкость с содержанием эпоксидных групп ~13%, винильных групп - 8,4%, молекулярной массой 322.

1,3,5-Трис(2-гидрокси-3-акрилоилпропил) изоцианурат IV получали из триглицидилизоцианурата и акриловой кислоты по методу сходному с описанным в патенте [3]. Представляет собой вязкую жидкость с Молекулярной массой 384, содержанием винильных групп ~14%.

Фотоинициатор - 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (ДМФА) - бледно-желтое кристаллическое вещество с т.пл. 67-70°C [5]. Является товарным продуктом.

Ниже приведены примеры конкретного осуществления изобретения.

Пример 1. 1,3,5-Трис(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил) изоцианурат (IV). К смеси 35,2 г (0,118 моль) триглицидил изоцианурата прибавляли 38,4 г (0,533 моль) акриловой кислоты. 0,22 г (1,2 ммоль) трибутиламина и 0,13 г (1,2 ммоль) гидрохинона и нагревали полученную суспензию при перемешивании и температуре 100°C в течение 1 ч. Непрореагировавшую акриловую кислоту удаляли путем промывки хлороформного раствора продукта реакции водой или отгонкой акриловой кислоты в вакууме при 70-80°C. Полученная вязкая жидкость представляет собой, в основном, 1,3,5-трис(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил) изоцианурат. R_f 0,32 [на пластинках "Силуфол" (Чехо-Словакия), элюент - смесь дихлорэтан-метанол 10:1]. Выход 45,5 г (75%). В случае выделения продукта путем отгонки выход - количественный. ИК спектр (в тонком слое), cm^{-1} , ν : 3480с (ОН), 3020ср (CH), 2965ср (CH₂), 1700с (C=O), 1625ср (CH₂=CH). Спектр ПМР (в CDCl₃, внутренний стандарт - TMC), σ : 4,13с (CH₂CH), 5,57с (ОН), 5,83д, 6,10м. 6,27м, (CH₂=CH).

Пример 2. 100 м.ч. соединения II смешивали с 40 м.ч. трисакрилата IV и 5 м.ч. 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона, добиваясь полной гомогенизации состава. Полученную композицию наносили на изделие или пластину из соответствующего материала (стекла, дерева, металла и т.п.) и облучали источником УФ-света (λ 250 нм) в течение 1с. в ходе чего наблюдалось полное отверждение состава. Образующийся гомополимер имеет высокие прочностные и температурные характеристики (см.табл.).

Примеры 3-15. Приготовление композиций производилось аналогично примеру 2 согласно составам, приведенным в табл. В табл. приведены также физико-механические характеристики полученных фотополимеров.

Приведенные в табл. данные подтверждены актами испытаний композиций на основе мономеров II и IV и фотоинициатора ДМФА.

Заявляемая композиция обеспечивает следующие технико-экономические преимущества перед прототипом:

1. Увеличение прочностных показателей полимеров (σ_p , E). Так, модуль упругости E возрастает в 3-35 раз (в оптимальных вариантах композиций - в 7,5-12 раз), прочность при разрыве σ_p - в оптимальном варианте в 1,1-1,6 раза (см. табл.). Эластичность таких систем снижается, но остается на допустимом для защитных покрытий световодов уровне (в оптимальных вариантах ϵ 7-11 %).

2. Увеличение устойчивости полимеров при нагревании. Так, потеря массы последних при 200°/30 мин составляет 5,8-12,6%. В случае композиции-прототипа при 200 С наблюдается интенсивное разложение

полимера.

Физико-механические характеристики полимеров, полученных на основе заявляемой композиции мономеров II и IV с фотоинициатором – 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном (ДМФА) ^{а)}

№№ приме- ров ком- позиции	Состав композиции, м.ч.		Прочностные показатели фотополимеров			Потеря мас- сы при 200 °С в течение 30 мин п, %
	эпоксидак- рилат II	трисакри- лат IV	предел проч- ности при разрыве σ_p , МПа	модуль упру- гости E, МПа	относитель- ное удлине- ние при разрыве ε , %	
2	100	40	10,2	1381	0,8	12,4
3	100	50	9,5	279	7,4	12,6
4	100	60	17,2	418	10,1	11,7
5	100	80	12,5	340	10,7	9,7
6	100	100	8,1	140	10,7	8,9
7	100	150	10,2	453	8,0	7,5
8	100	200	11,2	660	2,4	6,3
9	100	300	5,9	1358	0,5	5,8
10	100	60 ^{б)}	13,6	320	9,8	11,4
11	100	60 ^{в)}	16,8	435	9,2	11,0
12	100	30	Полимеры хрупкие, непрочные (отсутствует эластичность). Растрескиваются при образовании "-"			
13	100	15				
14	0	100				
15	40	100 ^{г)}	10,5	56	40,2	8,5

П р и м е ч а н и я. Продолжительность облучения композиций 1 с, кроме ^{а)} 3 с.
Содержание ДМФА в композиции 5 мас. %, кроме а) 3 мас. %, ^{б)} 6 мас. %;
^{в)} второй компонент композиции – олигомер 1.