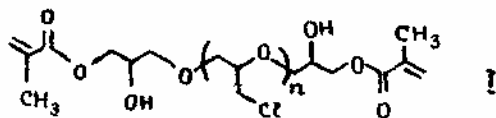


Изобретение относится к области волоконной оптики, конкретно к фотополимеризующейся композиции на основе акрилатов, которая может найти применение в качестве защитноупрочняющего покрытия оптического волокна.

Известна композиция для защитных полимерных покрытий световодов на основе диакрилатного олигомера формулы 1, аппрета – ( $\omega$ -аминогексил) аминометил триэтоксисилана - и фотоинициатора - изопропилового эфира бензоина [1].

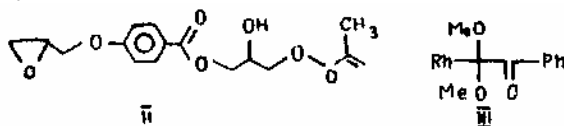


$n = 3$

Основными недостатками композиции являются:

- низкая скорость отверждения (15-40 с при содержании фотоинициатора 1-4%);
- низкие физико-механические показатели полимерного материала (прочность при разрыве ( $\delta_r$  4 МПа, водопоглощение -  $M_w$  - 5,8%, относительное удлинение при разрыве.  $\epsilon$  16%).

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



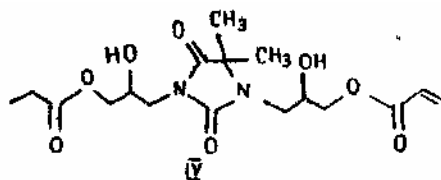
Полимерные покрытия на основе композиции отличаются высокими эластичностью ( $\epsilon$  до 40%), прочностью при разрыве ( $\delta_r$  до 10,5 МПа), характеризуются высоким модулем упругости ( $E$  до 56 МПа), устойчивостью к нагреванию (потеря массы  $n$  при 150°C в течение 30 мин - 8,5%, при температуре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

Композиция - прототип обладает следующими недостатками:

- а) уровень прочностных характеристик полимеров на основе композиции является недостаточным с точки зрения современных требований к высокомодульным покрытиям (показатели  $\delta_r$ ,  $E$ );
- б) низкая устойчивость полимеров к нагреванию, выражающаяся в большой потере массы ( $n$ ) при нагревании (150-200°C);
- в) недостаточная водостойкость полимеров ( $M_w$ ).

Задачей изобретения является получение фототверждаемых композиций с повышенными прочностными характеристиками, устойчивостью к нагреванию и водостойкостью.

Техническая задача достигается тем, что фототверждаемая композиция, включающая 2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропиловый эфир 4-глицидилоксибензойной кислоты и фотоинициатор, дополнительно содержит 1,3-бис(2-гидрокси-3-акрилокси-пропил)-5,5-диметилимидазолидин-2,4-дион формулы



при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

<b>Эпоксиакрилат (II)</b>	<b>100</b>
<b>Диакрилат (IV)</b>	<b>30-60</b>
<b>Фотоинициатор (ДМФА)</b>	<b>3-6.</b>

Введение в композицию с мономером II диакрилатов IV позволяет значительно увеличить прочностные показатели при разрыве ( $\delta_r$  до 57,5 МПа), модуль упругости (до 1625 МПа), устойчивость к нагреванию (потеря массы при 150°C/30 мин до 0,7%) и водостойкость ( $M_w$  до 1,6%) при некотором снижении эластичности полимеров (удовлетворяющем технические требования) ( $\epsilon$  до 25,7%) (табл.).

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет установить, что заявляемое техническое решение отличается от известного введением вместо эпоксиакрилата 1 диакрилатов IV. Таким образом, заявляемое техническое решение соответствует критерию "новизна".

Анализ известных составов, применяемых для изготовления защитных покрытий световодов показывает, что диакрилат IV не применялся ранее для этой цели как в составе композиций, так и в чистом виде. Соединения IV были предложены в патенте [3] для термоотверждаемых композиций. Для фотополимеризации мономеры не использовались. Однако, полученные нами полимеры (с ДМФА в качестве фотоинициатора) обнаружили весьма высокую хрупкость и жесткость, приводящие 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 (30-60 мас.ч.) с фотоинициатором (3-6 мас.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 диакрилата IV в композиции (от 30 до 60 мас.ч. на 100 мас.ч. II) прочностные показатели ( $\delta_p$  и E) значительно возрастают (в 1,5-2 раза), но эластичность проходит через максимум при 40 мас.ч. V на 100 мас.ч. II ( $\varepsilon$  25 7%) и значительно снижается при 60 мас. ч. IV на 100 мас.ч. II ( $\varepsilon$  5,6%). Дальнейшее увеличение количества мономера IV приводит к возрастанию хрупкости и снижению эластичности полимеров (при 70 мас.ч. IV  $\varepsilon$  1,5%), что делает их непригодными для практического применения. Поэтому верхней границей содержания мономера IV в композиции является 60 мас.ч. на 100 мас.ч. II.

Снижение количества мономера IV ниже 30 мас.ч. на 100 мас.ч. II приводит к уменьшению всех прочностных показателей, растрескиванию образцов в ходе отверждения (при 15 мас.ч. IV на 100 мас.ч. II). Поэтому оптимальными соотношениями компонентов являются 30-60 мас.ч. IV на 100 мас.ч. II. Количество фотоинициатора, в основном, влияет на скорость отверждения и может быть 3-6 мас.ч. на 100 мас.ч. II (при меньших дозах требуется длительное облучение - до 15-30 с, при больших - отверждение наступает слишком быстро, что приводит к деформациям в структуре полимера, нестабильности самой композиции при хранении).

2-Гидрокси-3-метакрилоилоксипропиловый эфир 4-глицидилоксибензойной кислоты II получен из метакриловой кислоты и диглицидилового эфира п-оксибензойной кислоты согласно [4]. Представляет собой вязкую жидкость с содержанием эпоксидных групп ~ 13%, винильных групп 8,4%, молекулярной массой 332.

1,3-Бис-(2-гидрокси-3-акрилоксипропил)-5,5-диметил-2,4-имидазолидиндион IV получали из 1,3-диглицидип-5,5-диметил-2,4-имидазолидиндиона и акриловой кислоты по методу, сходному с описанным в патенте [3]. Представляет собой вязкую жидкость с содержанием винильных групп ~ 14%, молекулярной массой 384.

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-Бис-(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил)-5,5-диметил-2,4-имидазолидиндион (IV). К смеси 114,8 г (0,478 моль) 1,3-диглицидип-5,5-диметил-2,4-имидазолидиндиона и 103,3 г (1,475 моль) акриловой кислоты прибавляли 0,9 г (4,8 ммоль) трибутиламина и 1,0 г (8,6 ммоль) гидрохинона, нагревали полученный раствор при перемешивании и температуре 100°C в течение 4,5 ч (контроль методом ТСХ). Непрореагировавшую акриловую кислоту отгоняли в вакууме при 70-80°C.

Полученная вязкая жидкость представляет собой, в основном, 1,3-бис-2-гидрокси-3-акрилоилоксипропиловое производное 5,5-диметил-2,4-имидазолидиндиона IV.  $R_f$  0,44 [на пластинках "силуфол" (Чехо-Словакия) элюент - смесь хлороформ-метанол 10:1]. Выход 160 г (87 %). ИК-спектр (в тонком слое),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610 ср, 1625 ср (CH=CH<sub>2</sub>), 1700 с, 1745 с (C=O), 2950 ср (CH<sub>2</sub>), 3030 сл (CH), 3450 с (OH). Спектр ПМР (в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт - TMC),  $\delta$ , м.д.: 2,20 с (CH<sub>3</sub>), 3,43 м (CH), 3,73 м (CH<sub>2</sub>), 4,27 м (CH<sub>2</sub>), 4,73 м (CH<sub>2</sub>), 5,93 м, 6,27 м, 6,43 м, 6,50 м (CH<sub>2</sub>=CH), 5,73д (OH).

Пример 2. 30 г соединения смешивают с 100 г мономера II и 4 г (15,6 ммоль) 2,2-диметокси-2-фенилацетофенола (3,1 мас.%) добиваясь полной гомогенизации состава. Полученную композицию наносили на защищаемое изделие или материал (поверхность, волокно и пр.) и облучали источником УФ-света ( $\lambda$  250 нм) в течение нескольких секунд, в ходе чего наблюдалось полное отверждение состава. Образующийся гомополимер проявляет высокие прочностные и температурные свойства (см.таблицу).

Примеры 3-10. Приготовление композиций производили аналогично примеру 2 в соответствии с составом, приведенным в таблице.

Приведенные в таблице данные подвержены, актами испытаний композиций на основе мономеров II и IV и фотоинициатора ДМФА.

Приведенные в таблице данные иллюстрируют также технико-экономические преимущества заявляемой композиции по сравнению с композицией-прототипом:

1. Значительное увеличение прочностных показателей полимеров - в 2,5-6 раз прочность при разрыве ( $\delta_p$ ), в 20-30 раз модуль упругости (E). Некоторое снижение эластичности ( $\varepsilon$  с 40,2 до 20,1-25,7) в оптимальных случаях (примеры 3,4) удовлетворяет требованиям к вторичным покрытиям световодов.

2. Увеличение водостойкости полимеров ( $M_w$  с 3,5% для прототипа до 1,6% в оптимальных случаях заявляемой композиции).

3. Увеличение устойчивости к нагреванию материала (потеря массы при 150°C в течение 30 мин 0,7-1% против 8,5% для прототипа).

Физико-механические характеристики полимеров, полученных на основе заявляемой композиции

№ примеров	Состав композиции, м.ч.			Время отвер- ждения, с	Прочностные показат	
	II	IV	ДМФА		прочность при разрыве $\sigma_p$ , МПа	модуль упру- гости E, МПа
2	100	30	4	2	24,9	1082
3	100	40	5	1	37,4	882,5
4	100	50	5	1	43,5	1250
5	100	60	6	1	57,5	1625
6	100	70	6	1	хрупкие непрочные, растрескиваются при отверждении	
7	100	15	3	3		
8	100	0	5	2		
9	0	100	5	1	-" весьма хрупкие, жесткие, растрескиваются при отвер	
10	40	100*	5	1	10,5	56

Примечание. В композиции-прототипе – 100 м.ч. олигомера I