

文章编号: 1000-3851(2013)01-0062-05

# 耐温布拉格光栅传感器用纳米蒙脱土改性 环氧丙烯酸酯涂层的制备

殷燕子, 王继辉\*, 李 晗, 孙九霄, 冀运东

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘 要:** 对纳米蒙脱土(OMMT)进行改性, 用改性后的蒙脱土对环氧丙烯酸酯(EA)涂层进行改性, 并对改性后的 OMMT/EA 涂层进行了力学性能和热性能测试。研究表明, 加入质量分数 2% 改性蒙脱土的 OMMT/EA 涂层性能最好。OMMT 的加入可提高涂层的拉伸性能、附着力和硬度, 并有效提高 EA 涂层的玻璃化温度, 降低其线性热膨胀系数。电镜和 XRD 分析表明, OMMT 在 OMMT/EA 涂层中以单层片层均匀分布。将涂有该涂层的光纤布拉格光栅(FBG)传感器埋入复合材料中, 经一定温度与压力成型后, 与涂有未改性 EA 涂层的 FBG 传感器采集到的信号进行对比, 发现改性后涂层可明显降低 FBG 传感器信号滞后现象。

**关键词:** 耐温涂层; 纳米蒙脱土; 环氧丙烯酸酯; FBG 传感器; 复合材料

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

## Preparation of OMMT/EA hybrid coating with high temperature resistance for FBG sensors

YIN Yanzi, WANG Jihui\*, LI Han, SUN Jiuxiao, JI Yundong

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Hybrid coating of epoxy acrylate (EA) and modified nano organic montmorillonite (OMMT) was prepared for optical fiber Bragg grating (FBG) sensors. Mechanical performance testing and heat performance testing were carried on the OMMT/EA hybrid coating. The results demonstrate that, the performance of OMMT/EA coating with 2% mass fraction of nano OMMT is the best. SEM photographs and XRD analysis show that the single-lamellar nano OMMT is even distribution in EA. The tensile property, adhesion force, pencil hardness and glass temperature of OMMT/EA coating can be improved by adding nano OMMT, while the linear thermal expansion coefficient is decreased. FBG sensors with OMMT/EA coating and EA were embedded in the composites which processed under certain temperature and pressure, respectively. Comparing two groups of data, the results show that the modified OMMT/EA coating could obviously decrease the hysteresis of FBG sensor signals.

**Keywords:** high temperature resistance coating; nano OMMT; EA; FBG sensors; composites

树脂基复合材料已越来越广泛应用于大飞机等航空航天器中, 在飞行与贮存等过程中, 复合材料容易受到损伤, 但表面不易察觉, 将光纤布拉格光栅(FBG)传感器埋入复合材料, 可对其进行无损检测和实时监控, 及时发现复合材料内部损伤部位及损伤程度, 以便对其进行修复, 提高飞行器的安全性和稳定性<sup>[1-8]</sup>。

FBG 传感器在制作时, 需将原涂层剥去, 待光栅刻写完成之后, 再涂覆上二次涂层, 以保护光栅能承受一定的外力冲击而不折断。现用二次涂覆的

涂层一般为光固化的环氧丙烯酸酯(EA)。然而, 大飞机所用树脂基复合材料一般为碳纤维/树脂复合材料, 在成型时需要经过高温和一定压力, EA 涂层在高温和压力的作用下, 会与光栅发生脱离, 导致光纤光栅传感信号出现严重滞后甚至监测不到。也有学者研制了聚酰亚胺涂层, 其虽耐高温, 但因为需热固化, 固化速度较慢, 且价格昂贵, 不适用于光纤光栅的二次涂覆<sup>[9-15]</sup>。本文中对纳米蒙脱土(OMMT)进行改性, 然后用改性后的纳米 OMMT 对 EA 进行改性, 并对其改性后的 OM-

收到初稿日期: 2011-11-23; 收到修改稿日期: 2012-02-10; 网络出版时间: 2012-09-17 15:43:31

网络出版地址: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120917.1543.013.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120917.1543.013.html)

通讯作者: 王继辉, 博士, 教授, 研究方向: 树脂基复合材料 E-mail: jhwang@whut.edu.cn

MT/EA 的性能进行了评价。

### 1 实验材料及方法

#### 1.1 实验原料

环氧丙烯酸酯:型号 DY3100,东阳化工涂料,工业级;有机化纳米蒙脱土:浙江丰虹黏土化工有限公司,分析纯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(trime-thylolpropane tris-acrylate, TMPTA)(活性稀释剂):东阳化工涂料,分析纯;三丙二醇二丙烯酸酯(tripropylene glycol dual-acrylate, TPGDA):东阳化工涂料,分析纯;2-羟基-2-甲基苯丙酮,Darocur 1173(光引发剂):东阳化工涂料,分析纯; $\alpha$ -羟基环己基苯基酮,Irgacure 184(光引发剂):东阳化工涂料,分析纯;偶联剂 KH550:湖北武大有机硅新材料股份有限公司,分析纯。

#### 1.2 纳米蒙脱土的改性

纳米 OMMT 的改性步骤如下:(1)将称量好的纳米蒙脱土放入烘箱中加热,干燥 2 h,取出备用;(2)取与纳米蒙脱土质量比 1:1 的硅烷偶联剂 KH 550,用 2~5 倍的丙酮对其进行稀释,搅拌均匀后加入烘干的蒙脱土,充分搅拌;(3)用超声波处理 1 h,再放入烘箱中将丙酮完全去除,备用。

#### 1.3 环氧丙烯酸酯 EA 涂层的改性

EA 涂层的改性步骤如下:(1)树脂体系各组分质量比为:EA:TMPTA:TPGDA=55:30:15,光引发剂 1173、184 质量分数各 2%,充分混合均匀;(2)将改性后的纳米蒙脱土加入到上述树脂体系中,蒙脱土的质量分数分别为:1%、2%、3%、4%、5%;再用超声波机分散 30 min,之后在 50℃下磁力搅拌 2 h;(3)将树脂置于真空干燥箱中排除气泡,并浇注到涂好脱模剂的模具中,放入紫外灯下固化,固化时间为 270 s,保证其固化度在(97±1)%左右。

#### 1.4 涂层性能测试方法

依据以下方法对所制备的涂层进行拉伸强度、铅笔硬度、玻璃化温度、附着力的测试。根据 GB 13022-91 的方法进行薄膜拉伸性能试验。根据 GB/T 6739-1996 进行铅笔硬度的测定。附着力测试在玻璃板上进行画格试验,膜体厚度为 1 mm。涂膜脱落表现和分级根据 GB 9286-88 进行。玻璃化温度采用 DMA 试验进行测试。采用拉伸模式。所得数值均为 5 个试样的平均值。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 OMMT/EA 复合涂层的基本性能

OMMT/EA 复合涂层的基本性能如表 1 所示。可以看出,随着无机纳米 OMMT 粒子含量的增加,拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,硬度和附着力持续增大。这是由于纳米 OMMT 粒子为无机刚性粒子,对有机材料有明显的增强作用,纳米粒子的加入与树脂基体发生物理或者化学结合,使界面作用增强,而且无机粒子也可以承担一定的载荷,因此提高了聚合物的拉伸强度。但在纳米 OMMT 含量达到 3%之后拉伸强度呈下降趋势,这是由于随着含量的增加,纳米粒子出现团聚现象,复合材料内部结构出现缺陷,进而出现应力集中,因此拉伸强度有所降低。

表 1 不同 OMMT 含量的纳米 OMMT/EA 涂层的性能  
Table 1 Basic properties of OMMT/EA coating with different OMMT mass fractions

| OMMT mass fraction/% | Tensile strength/MPa | Pensile hardness | Adhesive force/Grade | Glass temperature/℃ |
|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| 0                    | 11.65                | 2 H              | 2                    | 63.8                |
| 1                    | 21.85                | 3 H              | 1                    | 99.1                |
| 2                    | 22.63                | 4 H              | 1                    | 113.8               |
| 3                    | 38.76                | 4 H              | 1                    | 79.0                |
| 4                    | 34.30                | 4 H              | 1                    | 91.6                |
| 5                    | 30.45                | 4 H              | 1                    | 98.5                |

由于无机纳米 OMMT 粒子硬度较高,随着无机粒子的加入,有机材料的硬度也随之提高,当无机纳米 OMMT 粒子的含量达到 2%时,硬度达到饱和时,不再提高。

由于改性后环氧丙烯酸酯的分子链进入了 OMMT 片层间,增加了纳米 OMMT 粒子与聚合物之间的界面强度,当受到力的作用时,周围的有机分子链发生屈服变形,也可承担一定的载荷,因而不容易发生断裂,附着力也随之提高。

纳米 OMMT 粒子的加入提高了环氧丙烯酸酯的玻璃化温度,1%~5%的 OMMT 的含量可以提高体系的玻璃化温度 15.2~50℃,但其含量与玻璃化温度的提高并没有特定关系,这是因为 OMMT 在环氧丙烯酸酯中呈剥离状层状分布,插层在环氧丙烯酸酯中形成网状结构,类似于纤维增强,在加热过程中限制环氧丙烯酸酯的链段运动,从而提高了玻璃化温度。但随着纳米 OMMT 含量的增加,EA 不能充满整个 OMMT 层间,

EA 与 OMMT 之间为无序物理结合，导致玻璃化温度出现无规则波动。

2.2 OMMT/EA 复合涂层的热性能

图 1 为不同 OMMT 含量的 OMMT/EA 热失重曲线。可以看出，加入不同含量的 OMMT 后环氧丙烯酸酯在约 300 °C 之前有微小的失重。这主要是由于 OMMT/EA 中存在的溶剂或者未反应的单体造成的。1%~5% 的 OMMT 含量的 OMMT/EA 热分解温度并没有很大差距，从 1% OMMT 含量 OMMT/EA 的热失重曲线可以看出，当温度升高到 367.5 °C 时，突然迅速失重，这是由于 OMMT/EA 的主链断裂。而纯 EA 的热分解温度为 340 °C，可见加入纳米 OMMT 对提高 EA 的热稳定性作用不大，最多提高 27 °C。

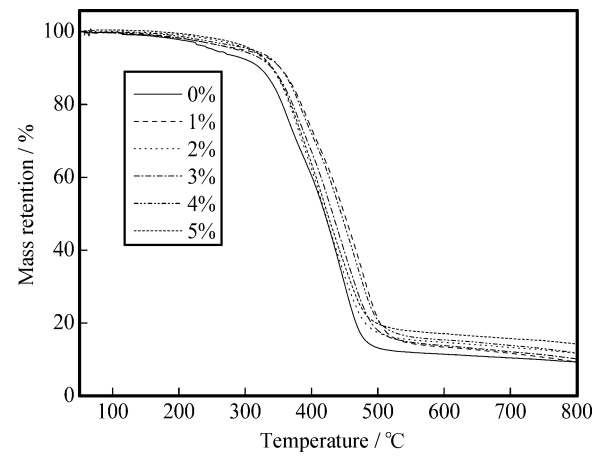


图 1 不同 OMMT 质量分数 OMMT/EA 的热失重曲线  
Fig.1 TGA curves of OMMT/EA with different mass fractions of OMMT

图 2 为在玻璃化温度前的玻璃态 OMMT/EA 的线性热膨胀系数。可见，不同含量 OMMT 的 OMMT/EA 涂层热膨胀系数差距不是很大，在高温区明显看出，随着纳米 OMMT 质量分数的增加，OMMT/EA 涂层的线

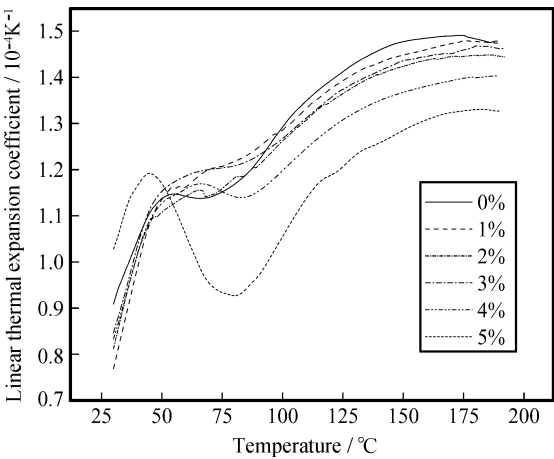


图 2 不同纳米 OMMT 质量分数 OMMT/EA 的线性热膨胀系数  
Fig.2 Linear thermal expansion coefficient of OMMT/EA with different mass fractions of OMMT

性热膨胀系数明显降低，这是因为在高温下树脂呈高弹态时，分子链段可以自由运动，所以线性热膨胀系数会增大，加入了纳米填料之后，环氧丙烯酸酯的分子链进入到 OMMT 的片层间，界面结合好，而 OMMT 粒子的线性热膨胀系数比有机物的线性热膨胀系数低很多，大约在  $3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ，在受热膨胀时，纳米粒子会对树脂的膨胀产生束缚，而且纳米粒子与树脂的界面也会对树脂的膨胀产生束缚，因此加入纳米粒子会降低环氧丙烯酸酯的线性热膨胀系数。

2.3 OMMT/EA 涂层的微观性质

图 3 分别为 OMMT 含量为 1%、3%、5% 的 OMMT/EA 断面 SEM 照片。纳米 OMMT 含量为 1% 时，纳米 OMMT 在环氧丙烯酸酯中较分散，颗粒较小，基本上为纳米级别，说明蒙脱土的剥离程度较大，成为尺度小的粒子，这是由于光固化过程中光引发反应剧烈造成的。而当纳米 OMMT 含量增大时，纳米颗粒团聚增多，复合材料断裂面呈现层状或鳞

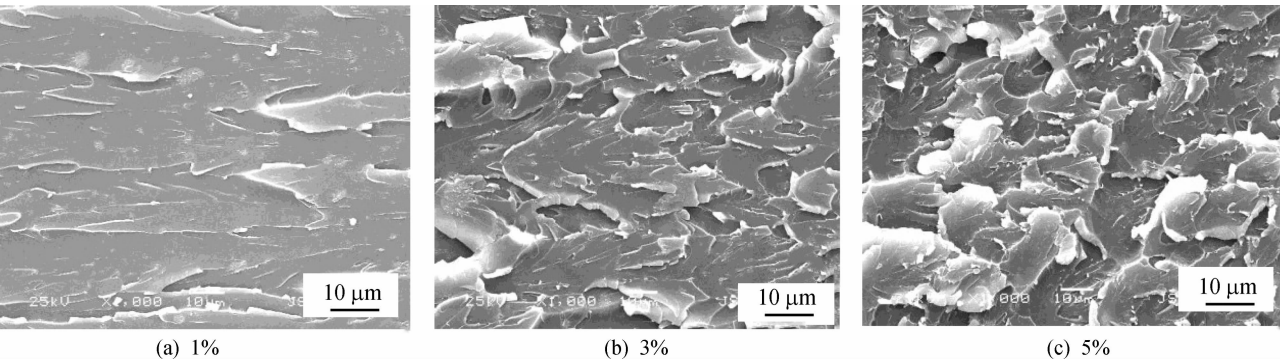


图 3 不同 OMMT 质量分数 OMMT/EA 涂层断面 SEM 照片  
Fig.3 Sections SEM photographs of OMMT/EA with different mass fractions of OMMT

片状的断裂结构，表面粗糙，这是柔韧性树脂重要的断面形貌特征。当纳米 OMMT 含量达到 3% 时，开始出现微小的团聚，但是当纳米 OMMT 含量达到 5% 时，断面显示纳米粒子团聚现象增多，当含量太大时，树脂的黏度增大，阻碍了填料的分散。

图 4 为 OMMT 与 OMMT/EA 的 XRD 谱图。可见，OMMT 的 X 衍射(XRD)谱图在  $2\theta=3.52^\circ$  出现了一处明显的强且尖锐的衍射峰，根据布拉格方程  $n\lambda=2d\sin\theta$  可以算出，晶面间距  $d$  值为 2.51 nm。而 OMMT/EA 的 X 射线衍射谱图上完全没有衍射峰的出现，这说明低聚物环氧丙烯酸酯在固化过程中已进入纳米蒙脱土的层间，将片层撑开，增大了片层间距，交联后破坏了蒙脱土的三层有序的层状结构，被打乱的蒙脱土硅酸盐片层无序分散在聚合物基体中，以单层片层存在于聚合物基体中，这就与环氧丙烯酸酯形成了剥离型复合材料。另外，有机化蒙脱土的片层间距大，表面经过有机化后由亲水性变成亲油性，使其更易与环氧丙烯酸酯结合。

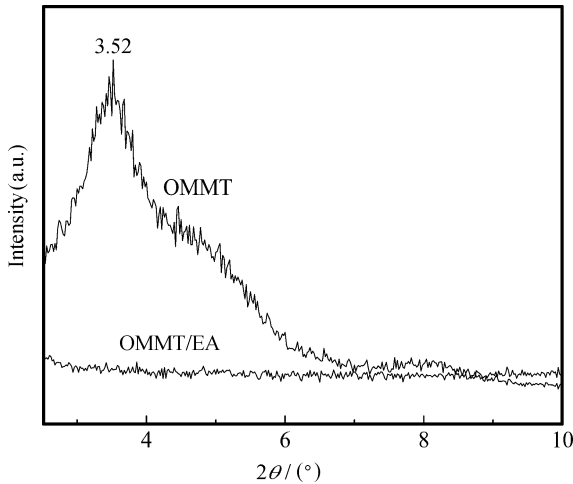


图 4 纳米蒙脱土与 OMMT/EA 的 XRD 谱图  
Fig. 4 XRD patterns of nano OMMT and OMMT/EA

2.4 埋入复合材料后的监测分析

图 5 为正则化处理后的试样所受应力与涂有 EA 和 OMMT/EA 涂层的 FBG 传感器所测波长的对比。可以看出，未改性的 EA 涂层所测数据与应力趋势数据相比，明显滞后，两条正则化曲线的相关系数  $R^2$  经计算所得为 89.2%，如图 5(a) 所示。图 5(b) 为改性后的 OMMT/EA 涂层所测数据与应力趋势数据对比，其相关系数  $R^2$  计算所得为 95.3%，与应力曲线基本吻合，明显优于改性前的 EA 涂层。

综合上述性能，当纳米 OMMT 含量为 2% 时，

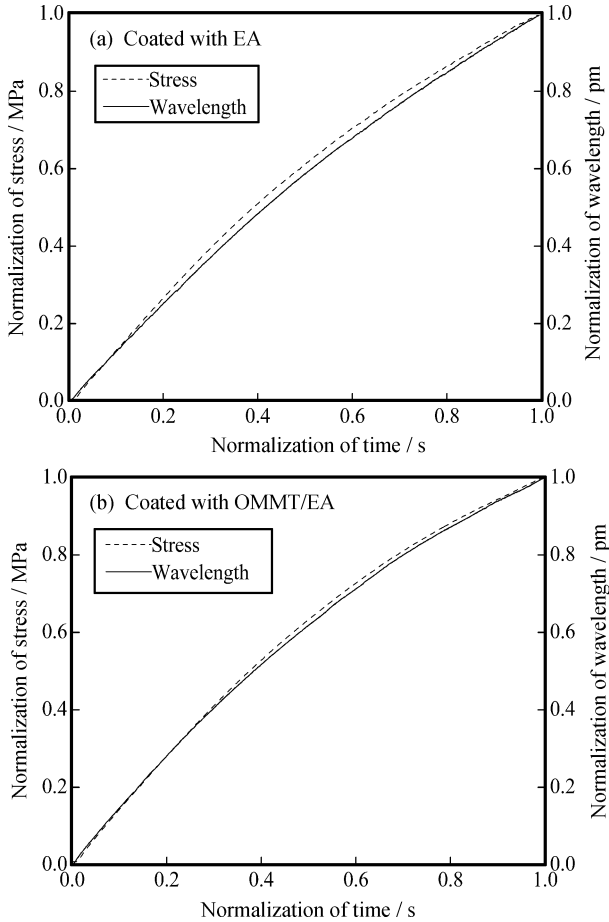


图 5 正则化处理后试样所受应力与涂有 EA 和 OMM/EA 涂层的 FBG 传感器所测波长的对比  
Fig. 5 Verification tendency of stress and wavelength from FBG sensors coated with EA and OMMT/EA after normalization

所得涂层各方面的性能比纯 EA 涂层有明显的提高，适用于埋入高温成型的复合材料中进行材料的无损检测。

3 结 论

- (1) 将质量分数为 2% 的改性后的纳米蒙脱土 (OMMT) 与环氧丙烯酸酯 (EA) 进行物理共混之后，OMMT 以单层片层存在于 EA 中，可以提高 EA 的耐热性、拉伸强度、硬度、附着力，并降低 EA 的线性热膨胀系数。
- (2) 该涂层能涂覆在光纤布拉格光栅 (FBG) 传感器上，埋入复合材料中，承受复合材料成型过程中的温度和压力，对复合材料进行无损检测。
- (3) 将改性前后的 EA 涂层涂覆在 FBG 传感器光栅部分，埋入复合材料中经一定温度与压力成型之后，发现经改性后的 EA 涂层能降低涂层光纤光栅对所测数据的影响。

致谢：感谢武汉理工大学大飞机复合材料结构与光纤传感监测技术研究中心提供支持和帮助。

## 参考文献：

- [1] 邵洪峰, 张春熹. 传感用耐热光纤技术 [J]. 光电子·激光, 2004, 15(5): 251-253.  
Shao Hongfeng, Zhang Chunxi. Heat resistance optical fiber technology used as sensors [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2004, 15(5): 251-253.
- [2] 李 刚, 欧书方, 徐 剑. 石英光纤涂层材料 [J]. 涂料技术与文摘, 2008, 29(6): 2-5.  
Li Gang, Ou Shufang, Xu Jian. Introduction coating materials for silica optical fibers [J]. Coatings Technology & Abstract, 2008, 29(6): 2-5.
- [3] 李智忠, 王 鑫, 杨华勇, 等. 光纤光栅二次涂敷封装温度特性的研究 [J]. 光电子·激光, 2006, 17(10): 1191-1195.  
Li Zhizhong, Wang Xin, Yang Huayong, et al. Study on the temperature characteristic of fiber grating with second coating [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2006, 17(10): 1191-1195.
- [4] 武湛君, 万里冰, 张博明, 等. 光纤光栅应变传感器监测复合材料层板疲劳过程 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 75-81.  
Wu Zhanjun, Wan Libing, Zhang Boming, et al. Fatigue process monitoring for composite laminates with fiber Bragg gratings [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 75-81.
- [5] 武湛君, 张博明, 王殿富, 等. 基于折射率变化的复合材料固化在线监测研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 87-91.  
Wu Zhanjun, Zhang Boming, Wang Dianfu, et al. In-situ monitoring of composite cure process with fiber optic refractive sensors [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 87-91.
- [6] Shiue J, Matthewson M J, Stupak P R, Rondinella V V. Effects of silica nano particle addition to the secondary coating of dual-coated optical fibers [J]. Acta Materialia, 2006, 54(10): 2631-2636.
- [7] 蔡春平, 高秀敏. 光纤涂料对光纤衰减的影响 [J]. 应用光学, 2001, 22(3): 20-24.  
Cai Chunping, Gao Xiumin. Effect of fiber coating on attenuation of fiber [J]. Journal of Applied Optics, 2001, 22(3): 20-24.
- [8] 李 晗. UV 固化改性环氧丙烯酸酯耐热光纤涂层的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.  
Li Han. Research on UV curable modified epoxy acrylate resin optical fiber coating of heat-resistant [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [9] 申克静. 耐热性紫外光固化光纤涂料的制备 [D]. 长春: 长春理工大学, 2006.  
Shen Kejing. Preparation of UV curing optical fibercoating with heat-resistance [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2006.
- [10] McKie A D W, Addison R C, Jr. Laser-based ultrasonic inspection with a fiber-coupled scanning cassegrain system [J]. Ultrasonics, 2002, 40(10): 1037-1046.
- [11] 徐 骏, 黄玮石, 王立斌. 紫外光固化光纤内层涂覆材料的合成研究 [J]. 涂料工业, 2004, 34(3): 22-25.  
Xu jun, Huang Weishi, Wang Libin. Development of UV-curing coatings for optical fiber [J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(3): 22-25.
- [12] Glisic Branko, Inaudispie Daniele. Integration of long-gage fiber-optic sensor into a fiber-reinforced composite sensing tape [J]. International Symposium on Smart Structures and Materials. San Diego, USA: SPIE, 2003, 3: 2-6.
- [13] Ryzkowski J, Rayss J. Polymer protective coatings of optical fibres [J]. Vibrational Spectroscopy, 2000, 22(1/2): 95-100.
- [14] Wang Weizhi, Cheng Kexun. Synthesis and characterization of ultraviolet light-curable resin for optical fiber coating [J]. European Polymer Journal, 2003, 39(9): 1891-1897.
- [15] Masson F, Decker C, Andreb S, Andrieu X. UV-curable formulations for UV-transparent optical fiber coatings I: Acrylic resins [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(1): 1-12.