复合材料学报 第18卷 第2期 5月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 2 May 2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0027-05

用于环氧树脂固化监测的自参考型光纤固化传感器

杨 春
(东南大学 电子工程系, 南京 210096)

摘 要: 研究了一种新型的自参考型光纤固化传感器,用于环氧树脂固化过程的实时监测。用光纤芯折射率为1.558的多模光纤制成端面反射型折射率传感器,利用环氧树脂的折射率与固化度之间的对应关系,通过实时测量环氧树脂的折射率进行固化监测。在固化过程中,当环氧树脂的折射率变化到与光纤芯的折射率相等时,传感界面的反射信号为零,传感器可对零点偏置和灵敏系数进行校准,在此后的固化过程中,传感器能够定量地测量环氧树脂的固化度。在用多个传感器对树脂内不同部位的固化过程同时进行监测的场合,各传感器经实时自参考校准后,可根据各自的灵敏系数对输出信号统一定标,从而可以相互比较,实时地反映不同部位的固化反应过程之间的差异。

关键词: 固化监测; 光纤; 折射率; 环氧树脂; 复合材料
中图分类号: TB332; TH741.4 **文献标识码:** A

NOVEL SELF-REFERENCED OPTICAL FIBER CURE SENSOR FOR IN-SITU CURE MONITORING OF EPOXY RESINS

YANG Chun
(Southeast University, Department of Electronic Engineering, Nanjing 210096, China)

Abstract: A self-referenced optical fiber cure sensor is proposed to in-situ monitor the cure of epoxy resins. The sensor is fabricated by cleaving a multimode step index optical fiber whose core is of refractive index 1.558, the cleaved end is used to infer the refractive index of the epoxy during cure. The refractive index of the fiber core serves as a reference to calibrate the zero bias and sensitivity of the sensor. As the refractive index of the epoxy system increases with the extent of cure, it will equal the refractive index of the fiber core at a cure extent and then the calibration can be done. Thus, in the later parts of the cure, the sensor can provide quantitative information about cure reaction. When monitoring the cure of composites, the sensors embedded in different part of the structure can be normalized to a common scale such that the real-time comparison of each sensor's output becomes possible. The validity and feasibility of the proposed sensor have been confirmed in the cure monitoring experiments on an epoxy system.

Key words: cure monitoring; optical fiber; refractive index; epoxy resin; composites

树脂基复合材料在先进工程系统中的使用量正在迅速地增大,它能够显著地提高系统的性能。由于航空航天等重要工程结构对质量的要求很高,因此,在生产设计过程中保证构件性能的可靠性和稳定性是非常重要的。先进复合材料(例如:碳纤维增强环氧)的性能敏感地依赖于基体树脂在固化过程中的化学反应和流变行为。对于形状复杂的复合材料构件,由于构件各部位的厚薄不均匀、热传导性能不一致,导致各个部位固化反应速率和流变行为不一致,从而给生产中工艺参数的制定和工艺流程的控制带来困难,并造成了产品质量不稳定、产品性能分散性大的问题。因此,在树脂基复合材料构件的生产中,迫切需要能够对构件内不同部位的基体树脂进行实时固化监测的传感器[1, 2]。

光纤传感器特别适于用作为固化传感器,因为光纤的体积小(直径约125 μm),埋入复合材料基体

收稿日期: 1999-10-19; 收修改稿日期: 1999-12-22
基金项目: 国家自然科学基金(59305038)、江苏省青年科学基金(BQ96013)、航空科学基金资助项目(92152109)
作者介绍: 杨 春(1970),男,博士,副教授,主要从事光纤通信、光纤传感器等方面的研究。

后不会对制成品的性能产生显著的不利影响[2~4]。在众多的光纤固化传感器中,利用基体树脂的折射率与固化度、温度之间的对应关系[5,6],通过测量基体树脂的折射率进行固化监测的传感器是最简便的,能够可靠地判别固化反应的终点。但是,现有的基于测量折射率的光纤固化传感器[7~13],在固化过程中只能定性地监测固化反应的趋势,定量的固化度数据必需在固化反应结束后对传感器输出信号作归一化处理才能得到。特别是在用多个传感器对基体树脂内部多点的固化过程同时进行监测的场合,由于各个传感器没有统一定标,其输出信号不能相互比较以反映基体树脂内不同部位的固化反应过程之间的差异。因此,现有的基于测量折射率的光纤固化传感器尚不能满足树脂基复合材料固化过程实时监测的需要。

本文中研究一种自参考型的基于测量折射率的光纤固化传感器,用于环氧树脂固化过程的实时监测。该传感器用光纤芯折射率为 1.558 的多模光纤制成,在固化过程中以光纤芯的折射率为参考进行实时标定,传感器在标定后能够定量地反映环氧树脂基体的固化反应程度。用该传感器对 E51 环氧树脂的恒温固化过程进行了固化监测实验,测量结果与差示扫描量热仪(DSC)的测量结果进行了对比。

1　自参考型光纤固化传感器的结构和原理

自参考型光纤固化传感器的结构简图如图 1 所示,传感界面的局部放大图如图 2 所示。传感器用光纤芯折射率为 1.558 的多模光纤制作(光纤外径为 125 μm,芯径为 50 μm),光纤的一个端面经研磨后作为传感界面与被测环氧树脂接触,传感光纤的另一端经 Y 型光纤耦合器分别与波长为 1310 nm 的半导体光源和光探测器相连。固化监测时,光信号由光源入射光纤后,经 Y 型光纤耦合器耦合入传感光纤,光信号在传感界面被反射后,沿传感光纤返回,再经 Y 型耦合器耦合入光探测器,光探测器将光信号转换成电信号。

光信号在传感界面被调制。根据菲涅耳定律,传感界面的光功率反射系数 R 可表示为:

$$R = \frac{(n_{core} - n_m)^2}{(n_{core} + n_m)^2} \tag{1}$$

式中,n_{core} 为光纤芯的折射率,n_m 为被测环氧树脂的折射率。若光源入射光纤的光功率为 P_{in},传感器的

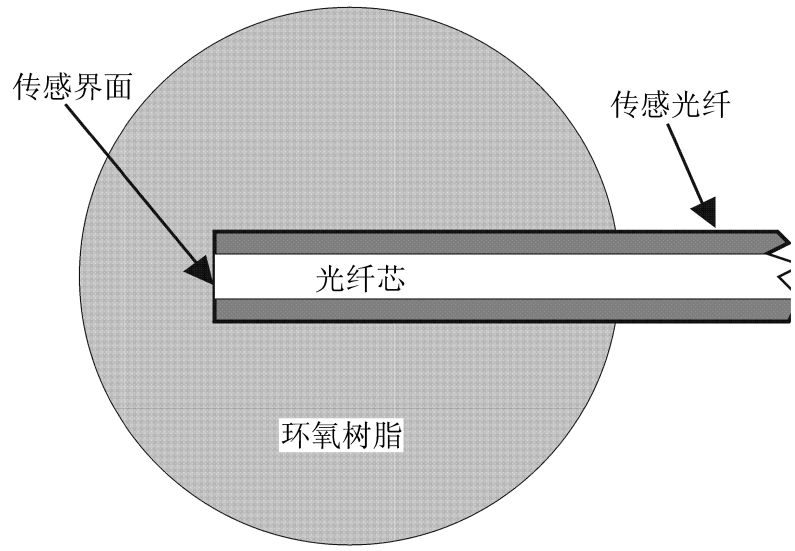

图 2　传感器传感界面的局部放大图

Fig. 2　Enlargement of the sensing interface

输出信号 P_s 可用下式表示:

$$P_s = (K_0 + K_s R) P_{in} = K_0 P_{in} + \frac{(n_{core} - n_m)^2}{(n_{core} + n_m)^2} K_s P_{in} \tag{2}$$

式中,$K_0 P_{in}$ 表示光纤连接器和光纤耦合器的反射光功率,是传感器的零点偏移;$K_s P_{in}$ 是传感器的灵敏系数。传感器的传感特性曲线,即输出信号与被测物质折射率的关系曲线如图 3 所示。传感特性曲线分

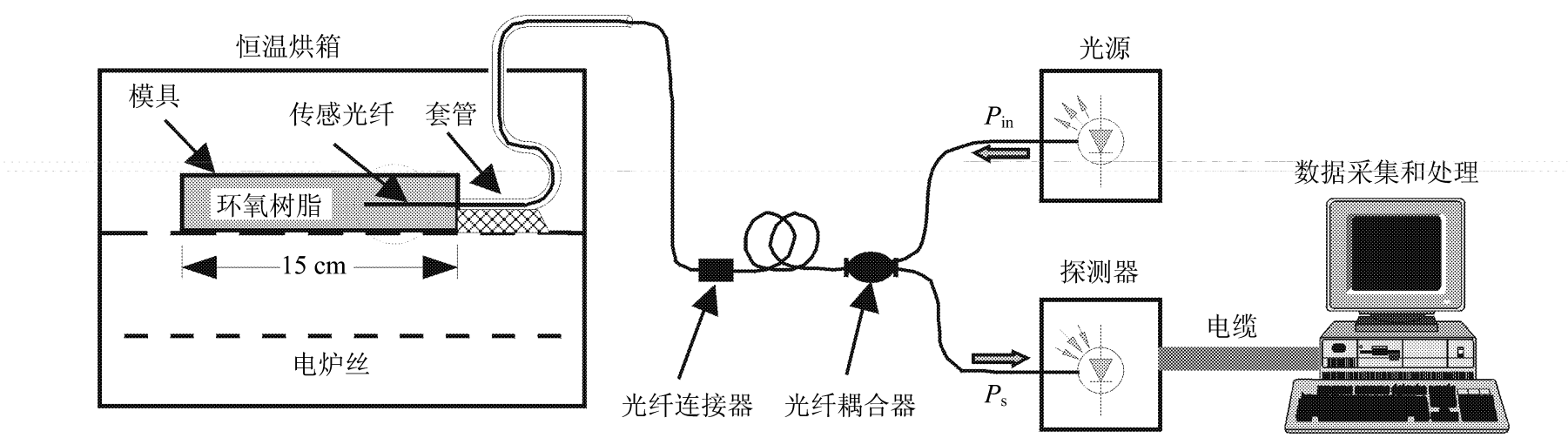

图 1　自参考型光纤固化传感器的结构简图

Fig. 1　Schematic illustration of the self-referenced fiber-optic cure sensor

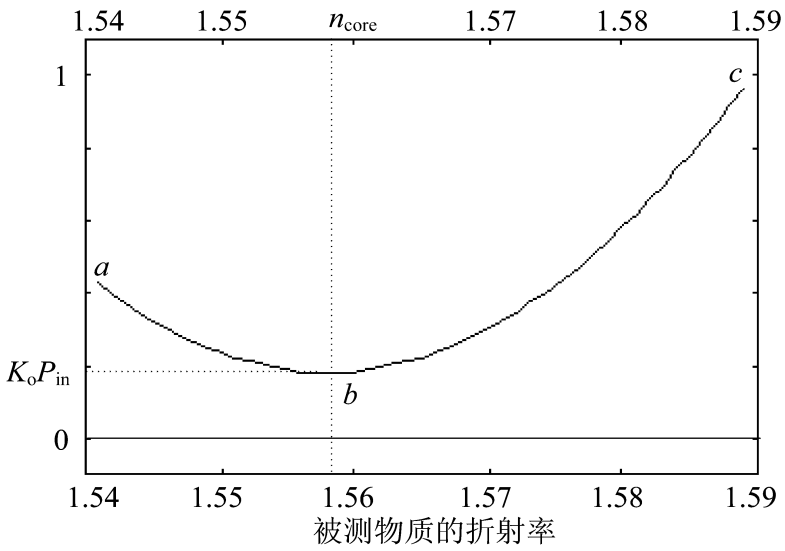

图 3　自参考型光纤固化传感器的输出信号与被测物质折射率的关系曲线

Fig. 3　Relationship between the output of the self-referenced fiber-optic cure sensor and the refractive index of the sample

为 ab 和 bc 两段, 在 ab 段, $n_m < n_{core}$, 输出信号随 n_m 的增大而减小; 在 bc 段, $n_m > n_{core}$, 输出信号随 n_m 的增大而增大; 在 b 点, $n_m = n_{core}$, 输出信号等于传感器的零点偏移 K_0P_{in}。

传感器的零点偏移和灵敏系数的标定至少需要两个折射率参考点。其中, 空气是一个很好的折射率参考点, 空气的折射率 $n_{air} = 1.0$。另一个折射率参考点是光纤芯的折射率 $n_{core} = 1.558$。环氧树脂在固化过程中, 其折射率大约从 1.53 增大到 1.58 左右[5]。当环氧树脂的折射率 n_m 增大到与光纤芯的折射率 n_{core} 相等时, 传感器的输出光功率就是传感器的零点偏移 K_0P_{in}, 再结合传感器在空气中的输出信号, 利用公式(2)就可以标定传感器的灵敏系数 K_sP_{in}。

传感器的零点偏移和灵敏系数标定后, 在随后的固化过程中, 就可以定量地测量环氧树脂的折射率。在环氧树脂的折射率与固化度、温度的对应关系已知的情况下, 传感器可以实时地监测环氧树脂的固化度。在用多个传感器对环氧树脂内不同部位的固化过程同时进行监测的场合, 即使不能事先确定环氧树脂的折射率与固化度、温度之间的对应关系, 传感器也可根据各自的灵敏度对输出信号统一定标, 从而可以相互比较, 实时地反映环氧树脂内不同部位的固化反应过程之间的差异。

2　固化监测实验

2.1　实验装置

用自参考型光纤固化传感器对环氧树脂的恒温固化过程进行了固化监测实验, 实验装置如图 1 所示。实验在一个能够自动调节温度的恒温烘箱中进行, 环氧树脂置于一个铝制的模具中, 模具的长为 15 cm, 宽为 2 cm, 高为 1.5 cm。

实验前, 传感光纤被固定在模具的中部, 通过一个铜毛细管连接到烘箱外, 传感光纤经一个光纤连接器与 Y 型光纤耦合器相连。光纤耦合器用于将光源的入射信号耦合入传感光纤, 并将传感光纤调制后的光信号耦合入光探测器。计算机采集光探测器的输出信号, 并作校准和归一化处理。实验时, 将环氧树脂样品倒入模具中, 烘箱升温后即开始进行固化监测实验。实验中, 恒温烘箱自动保持烘箱内空气的温度为 50 ℃。

2.2　实验材料

固化监测实验中, 使用 E51 环氧树脂和 593 固化剂(上海树脂厂)配制成实验样品, 其中 593 固化剂的重量百分比为 20 wt%。实验开始前, 将环氧树脂样品在玻璃碗中充分混合, 然后置于真空室中, 迅速抽除样品中的空气和有机气体, 接着立即将环氧树脂样品倒入模具中, 开始固化监测实验。

E51 环氧树脂和 593 固化剂的折射率, 以及环氧树脂实验样品在固化前后的折射率用 V 棱镜折射率仪进行了测量, 测量结果如表 1 所示。实验样品在固化前后的折射率数据用于根据公式(2)和传感器输出信号计算实验样品的折射率随固化时间的变化关系。

表 1　E51 环氧树脂、593 固化剂折射率, 以及环氧树脂实验样品的折射率

Table 1　Refractive indices of the E51 epoxy resin, 593 hardener and the experiment sample before and after cure

(室温)	E51 环氧树脂	593 固化剂	(E51+ 593) 实验样品	
			固化前	固化后
折射率	1.567	1.467	1.545	1.578

2.3　差示扫描量热法

在用自参考型光纤固化传感器对环氧树脂实验样品的恒温固化过程进行固化监测的同时, 用 PEII (Perkin Elmer) 差示扫描量热仪对实验样品进行了热分析。差示扫描量热法分析中, 实验样品重 17 mg, 测量了 50 ℃恒温固化过程中固化度与时间的关系曲线。

3　实验结果及分析

3.1　自参考型光纤固化传感器

在 E51 环氧树脂 50 ℃恒温固化过程中, 自参考型光纤固化传感器的输出信号与固化反应时间的关系曲线如图 4 所示。按照信号曲线的变化趋势, 可以将信号曲线分为下降阶段(AB)和上升阶段(BC)。在环氧树脂的固化过程中, 环氧树脂的折射率随固化度的增大而增大[5, 6]。因此, 曲线的下降阶段表示传感器工作在传感特性曲线的 ab 段; 曲线的上升阶段表示传感器工作在传感特性曲线的 bc 段; 信号曲线的最低点 B, 表示此时实验样品的折射率等于 n_m 光纤芯的折射率 n_{core}, B 点的信号值就是传感器的零点偏移 K_0P_{in}。

利用表 1 中实验样品在固化前后的折射率数据以及传感器在固化开始和结束时的输出信号, 根据公式(2)建立方程组, 解此方程组得到传感器的零点偏移 K_0P_{in}和灵敏系数 K_sP_{in}。再结合传感器输出信号随固化时间的关系曲线, 根据公式(2)即可计算得到实验样品折射率随固化时间的关系曲线, 如图 4 所示, 环氧树脂样品的折射率在固化过程中逐渐增大, 当折射率停止增大并维持在恒定值时, 表示固化过程结束。另外, 由于固化过程中样品是从室温加热到 50 ℃, 而表 1 中实验样品的折射率数据是在 20 ℃测量的, 因此样品在固化后 20 ℃的折射率测量值比固化过程结束时 50 ℃的折射率实际值稍大, 因而样品折射率计算值比实际值稍大。但是, 由于样品折射率计算值和实际值的归一化处理结果是一致的, 因此可以用样品折射率计算值的归一化处理结果来分析固化监测实验数据。

3.2　自参考型光纤固化传感器与差示扫描量热法的对比

根据 Afromowitz 等人的研究结果, 环氧树脂的折射率与固化度、温度成线性关系[5, 6], 将图 4 中环氧树脂样品的折射率曲线作归一化处理, 就得到固化度与固化反应时间的关系, 如图 5 所示。图中同时绘出了差示扫描量热法(DSC)测量的固化度与固化反应时间的关系, 以作对比。

图 5 中, 光纤固化传感器测量的固化度曲线与 DSC 测量的固化度曲线相比, 有明显的差异。在固化过程的初始阶段, DSC 测量的固化度比光纤固化传感器测量的固化度增大的速度快, 而在固化过程的后一阶段, DSC 测量的固化度比光纤固化传感器测量的固化度增大的速度慢。

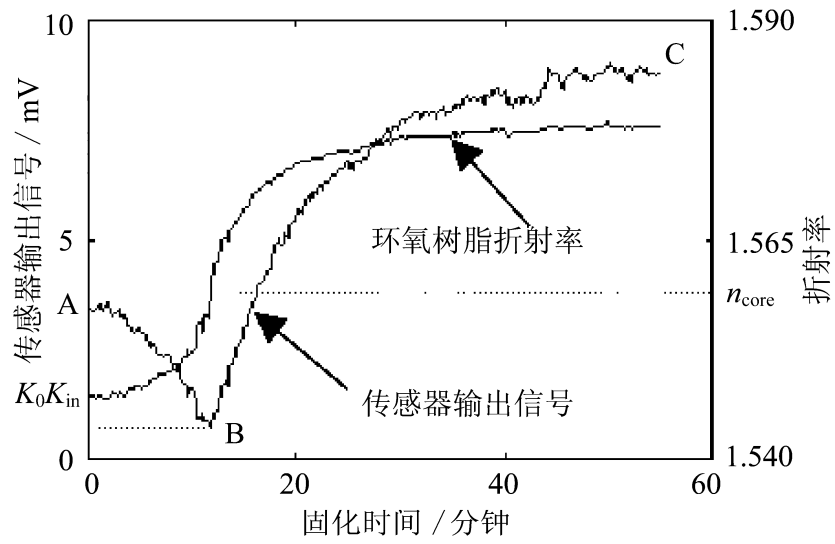

图 4　E51 环氧树脂 50 ℃恒温固化过程中, 自参考型光纤固化传感器的输出信号以及实验样吕折射率的计算值与固化反应时间的关系曲线

Fig. 4　Output of the fiber-optic cure sensor and the sample's refractive index as functions of time in the isothermal cure at 50 ℃

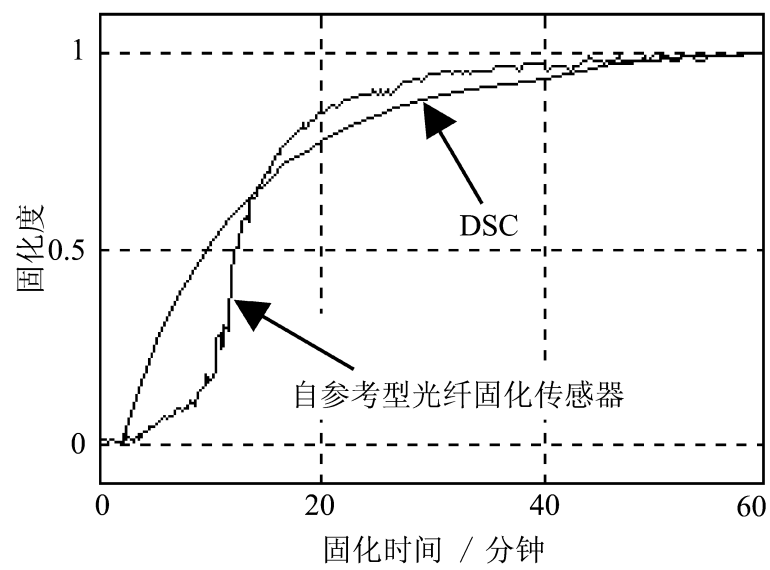

图 5　自参考型光纤固化传感器与 DSC 固化度测量结果的比较

Fig. 5　Comparison of the data of the fiberoptic cure sensor with the DSC data

固化度曲线的差异, 可能是由于两个实验中所用样品的体积显著不同造成的。在 DSC 实验中, 样品的体积远远小于光纤固化传感器实验中的样品。因而在 DSC 实验中, 向样品传热以及样品散热的速度相对高于光纤固化传感器实验中。在固化过程的初始阶段, 由于 DSC 实验中样品从室温上升到固化温度(50 ℃)的速度快于光纤固化传感器实验中的样品, 因此 DSC 实验中样品的固化速率要相对高于光纤固化传感器实验中样品的固化速率。然而, 在固化过程的后一阶段, 由于光纤固化传感器实验中样品的体积较大, 固化反应产生的热量散出样品的速度相对较慢, 致使样品中心的温度高于样品表面的温度, 因而样品中心的固化速率快于 DSC 实验中样

品的固化速率, 以致于比 DSC 中的样品先到达固化终点。

光纤固化传感器测量的固化度曲线与 DSC 测量的固化度曲线的差异也说明, 在结构复杂的树脂基复合材料的工艺制定和生产流程控制中, 仅仅依赖复合材料基体树脂的 DSC 等实验室分析数据是远远不够的, 必需使用埋入式的固化传感器对复合材料构件不同部位的固化过程进行实时监测, 才能切实了解复合材料构件内部的固化过程, 制定合适的固化工艺, 确保得到高质量的、性能稳定的复合材料产品。

4　结　论

提出了一种新型的自参考型光纤固化传感器, 用于环氧树脂固化过程的实时监测。用菲涅耳定律, 建立了自参考型光纤固化传感器的输入输出特性的理论模型, 介绍了传感器自参考地标定敏感系数和零点偏移的工作原理。对 E51 环氧树脂的恒温固化过程进行了实时监测实验, 验证了传感器自参考功能的可行性。自参考型光纤固化传感器的测量结果与差示扫描量热法的测量结果的对比表明, 环氧树脂的几何形状和体积对固化反应有显著的影响, 对于几何形状复杂的复合材料构件, 用埋入式的固化传感器对构件不同部位的固化过程进行实时监测具有实际意义。

参考文献:

[1] Dang Wenbin, Sung Nak-Ho. In-situ cure monitoring of diamine cured epoxy by fiber-optic fluorimetry using extrinsic reactive fluorophore[J]. Polymer Engineering and Science, 1994, 34(9): 707- 714.

[2] Robert S S J, Davidson R. Cure and fabrication monitoring of composite materials with fiber-optic sensors[J]. Composites Science and Technology, 1993, 49: 265- 276.

[3] Woerdman, Dara L. Cure monitoring of the liquid composite molding process using fiber optic sensors[J]. Polymer Composites, 1997, 18(1): 133- 149.

[4] Cossins S L, ConnellM E, Cross W M, et al. Evanescent wave spectroscopy for in-situ cure monitoring[J]. SPIE, 1996, 2836: 147- 156.

[5] Lam KaiYuen, Afromowitz, Martin A. Fiber-optic epoxy composite cure sensor, I. Dependence of refractive index of an autocatalytic reaction epoxy system at 850nm on temperature and extent of cure[J]. Applied Optics, 1995, 34(25): 5639- 5644.

[6] Lam Kai-Yuen, Afromowitz, Martin A. Fiber-optic epoxy composite cure sensor, II. Performance characteristics[J]. Applied Optics, 1995, 34(25): 5645- 5649.

[7] Afromowitz, Martin A. Lam Kai-Yuen. Fiber optic cure sensor for thermoset composites[J]. SPIE, 1988, 986: 135- 139.

[8] Martin A. Afromowitz Fiber optic polymer cure sensor[J]. J of Lightwave Technology, 1988, 6(10): 1591- 1594.

[9] Martin A. Afromowitz, Lam Kai-Yuen. The optical properties of curing epoxies and cure sensor[J]. Sensors and Actuators, 1990, A21-A23: 1107- 1110.

[10] 杨　春, 骆　飞, 马乃兵, 等. 用于环氧树脂固化过程实时监测的光纤折射率传感器[J]. 复合材料学报, 1999, 16(2): 1- 5.

[11] Powell G P, Crosby P A, Fernando G F, et al. In-situ cure monitoring of advanced fiber reinforced composites[J]. SPIE, 1995, 2444: 86- 395.

[12] Powell G R, Crosby D A. Optical fiber evanescent wave cure monitoring of epoxy resins, SPIE, 1996, 2718: 80- 92.

[13] Crosby P A, Powell G R, Fernando G F, et al. A comparative study of optical fiber cure monitoring method[J]. SPIE, 1997, 3042: 141- 153.