

# nmSiO<sub>2</sub> 对聚合物光纤光栅封装材料的改性研究\*

周 红 乔学光 王洪亮 贾振安 罗 俊 李 兰 赵大壮

(西安石油大学光纤传感实验室, 西安 710065)

**摘 要** 分析了刚性纳米粒子改性聚合物的原理, 重点分析了 nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷(硅橡胶)复合材料的改性机理. 采用 120 号溶剂性汽油为分散剂, 通过共混法制得 nmSiO<sub>2</sub>-乙烯基硅氧烷、含氢硅氧烷硫化而成的复合材料. 用 AJ-III 型原子力显微镜分析研究了该材料的组团结构并测试了其力学性能. 结果表明, 硅氧烷橡胶改性后, 材料的弹性模量增加了 15.4%; 拉伸强度增加了 19.4%; 扯断伸长率增加了 30%. 用改性后的硅氧烷聚合物材料封装光纤 Bragg 光栅(FBG)压力传感器, 可有效改善封装材料与光纤光栅的耦联性能; 通过粒子含量控制可以增韧增强硅氧烷, 从而可制作变量程压力传感器, 同时可以延长传感器的使用寿命.

**关键词** 改性聚合物; 光纤 Bragg 光栅(FBG); 耦联; 增韧增强

**中图分类号** TN253 **文献标识码** A

## 0 引言

光纤 Bragg 光栅(FBG)传感器作为一种新型的光无源器件, 因其具有抗电磁干扰、体积小、易于采用波分复用、时分复用和空间复用技术构成光纤光栅智能传感网络等特点, 受到研究人员越来越多的关注<sup>[1~5]</sup>. 但是, FBG 非常纤细, 而传感器的工作环境又往往比较恶劣, 所以, 必须选择高质量的封装材料对 FBG 进行有效封装, 才能成为满足工程实际要求的传感器.

硅橡胶是一种弹性好, 对温度敏感极小, 耐高温的聚合物材料. 以此作为罐封材料制作的 FBG 压力传感器, 具有体积小、重量轻、结构简单、抗电磁干扰等诸多优点. 但是还存在一些不足, 其一, 硅橡胶与光纤光栅的直接耦联性能欠佳; 其二, 硅橡胶的弹性模量较小, 因而封装后的压力传感器的量程较小<sup>[6]</sup>. 本文采用 nmSiO<sub>2</sub> 刚性粒子对硅氧烷橡胶进行掺杂, 目的是用改性后的硅氧烷材料封装光纤 Bragg 光栅压力传感器, 改善聚合物材料与光纤光栅的耦联性能, 增韧增强硅氧烷聚合物材料, 从而可实现变量程光纤光栅压力传感器. 实验表明: 用 nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料封装 FBG, 一方面, 提高了封装材料与 FBG 的耦合刚性, 实现待测参量与 FBG 的有效传递. 另一方面, 通过控制纳米粒子的含量可以使硅橡胶增加韧性、强度. 弹性模量增加, 实现了 FBG 压力传感器量程的扩展.

## 1 聚合物中掺杂纳米粒子的改性机理

### 1.1 刚性纳米粒子在聚合物中的微观结构

刚性无机粒子制备成纳米材料后, 能够充分发挥其表面效应、体积效应和量子效应. 当粒子加入到聚合物中, 经过螺杆或机械剪切力的作用, 可能形成以下三种无机粒子分散的微观结构<sup>[7]</sup> 参见图 1: ①无机粒子不规则分散结构; ②无机粒子第二聚集态结构; ③无机粒子均匀分散结构. 根据量子理论, 对以上三种结构分析并由实验结果表明: 第一种, 无机粒子以不规则的分散状态存在, 有的聚集成团, 有的以个别分散形式存在, 这种结构不能使聚合物增韧; 第二种, 无机粒子在聚合物中形成第二聚集态结构, 在无机粒子的粒径小至纳米级并且界面结合良好的情况下, 无机粒子如同刚性链条一样对聚合物起着增强作用; 第三种, 无机粒子均匀而个别地分散在基体中, 随着粒径尺寸的减小, 其比表面积增大, 表面的原子数、自由能和张力急剧增大, 使聚合物产生明显的增韧增强效果.

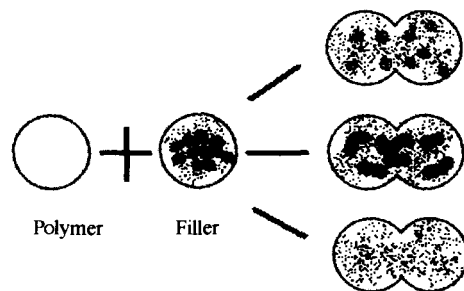


图 1 无机粒子在聚合物中的微观结构

Fig. 1 Microstructure of inorganic particles in the polymer

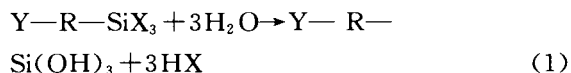
### 1.2 聚合物掺杂 nmSiO<sub>2</sub> 改性机理

nmSiO<sub>2</sub> 在水解反应中, 表面产生官能团, 如 (-OH) 该官能团与双组分硅橡胶中的乙烯基硅氧

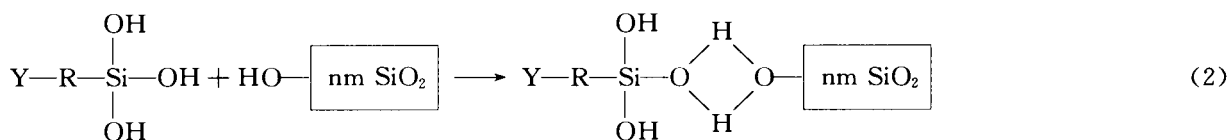
\*国家自然科学基金(69877025)和国家“863 计划”(2002AA313150)资助项目  
Tel: 029-88382745 Email: zhouhong\_teacher@sina.com  
收稿日期: 2004-11-17

烷和含氢硅氧烷相遇后产生很强的吸附包裹特性, 即它们之间除范德华力、氢键或配位键相互作用外, 还能吸附很多均聚物或共聚物产生离子或共价结合. 另一方面, nmSiO<sub>2</sub> 在硅烷偶联剂 ( Y-R-SiX<sub>3</sub> ) 的作用下产生接枝聚合, 根据化学键理论的解释<sup>[8,9]</sup> 可知, 硅烷偶联剂的 X 基团先进行水解, 其反应如

下<sup>[10]</sup>



偶联剂水解后产生的羟基与 nmSiO<sub>2</sub> 上的不饱和羟基发生氢键作用, 使得偶联剂与 nmSiO<sub>2</sub> 联接起来. 即



在硅烷偶联剂分子中同时具有亲有机和亲无机的两种官能团, 因此可以将无机的 nmSiO<sub>2</sub> 和有机的硅氧烷界面牢固地耦联起来. 由于 nmSiO<sub>2</sub> 表面的官能团数量较多, 通过吸附产生离子或共价结合的同时, nmSiO<sub>2</sub> 又与硅氧烷的长链链接, 随着反应的进行, 硅氧烷的分子链自行增长, 形成上述链式的第二聚集态.

## 2 实验及结果分析

### 2.1 SiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料的制备

采用共混法以复合方式将纳米微粒掺入 A B 双组分硅氧烷中, 成份为: nmSiO<sub>2</sub> (比表面积为 200 m<sup>2</sup>/g, 平均粒度 φ=30 nm)、硅烷偶联剂 (WD-70, 分子量 1800 左右) 及 120 号溶剂性汽油或纯酒精. 组合前, 将烘干脱水的 nmSiO<sub>2</sub> 加入到分散剂 120 号汽油中, 滴入适量硅烷偶联剂, 用 40 kHz 的超声波震荡仪震荡约 20 min, 将分散后的超微纳米粒子分别混入 A、B 组分的硅氧烷中, 充分搅拌后再将两组分混合均匀, 抽空脱气后放入加热箱, 温度控制在 85℃ 下硫化 4-5h 后即可制成.

### 2.2 复合材料结构分析

采取轻敲模式, 扫描范围为 7358.39 nm, 采样数为 256, 用 AJ-III<sub>a</sub> 型原子力显微镜探测到 nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料的表面起伏的三维视图及任选剖面的形貌分布图象, 并得到颗粒分析结果. 图 2、图 3 分别为纯硅氧烷橡胶和 nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料的三维视图, 图 4(a) 为 nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料截面, 图 4(b) 为上述截面任选三个剖面的分析, 图 5(a) 为颗粒分布, 图 5(b) 为颗粒分析.

由图 2 和图 3 可看出, nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料的断面比纯硅氧烷橡胶粗糙, 并有明显的起伏, 说明前者是大片撕裂呈典型的脆性断裂, 而后者断面非常粗糙呈韧性断裂. 图 4(a), (b) 是从三个任选的截面分析了复合材料的结构, 进一步显示了断面

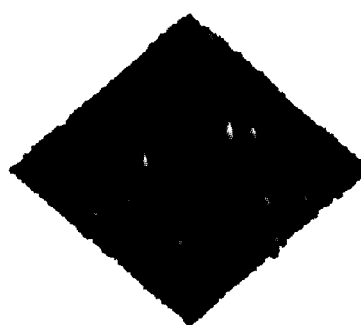


图 2 纯硅氧烷橡胶三维视图  
Fig. 2 Three-dimensional view of pure siloxane rubber

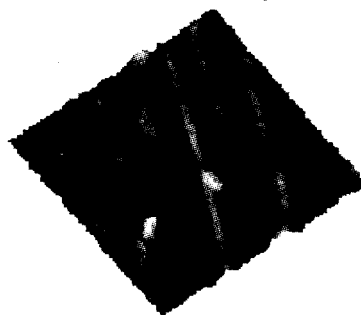


图 3 nm SiO<sub>2</sub>/硅氧烷橡胶三维视图  
Fig. 3 Three-dimensional view of nmSiO<sub>2</sub>/siloxane rubber

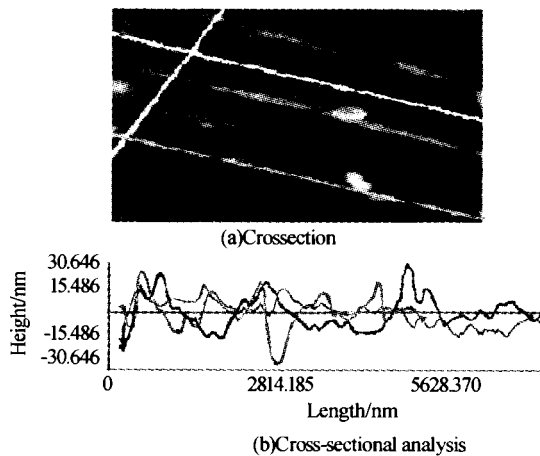


图 4 硅氧烷截面及分析  
Fig. 4 Crossection and cross-sectional analysis of nmSiO<sub>2</sub>/siloxane

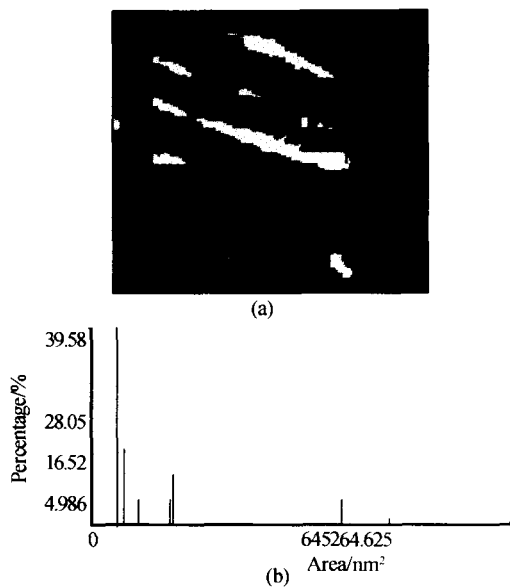


图5 (a)颗粒分布;(b)nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷颗粒分析  
Fig. 5 (a) Distribution of the particles;(b) Particle analysis of nmSiO<sub>2</sub>/siloxane

的起伏,表明基体已发生屈服形变. 图5(a),(b)是对nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷颗粒进行了分析,其结果是,颗粒的平均面积为5680.146 nm<sup>2</sup>,颗粒平均直径为83.397 nm,直径标准差为16.645 nm,最大颗粒直径为1.108 μm,最小颗粒直径为64.868 nm. 说明无机nmSiO<sub>2</sub>与体材料结合牢固,形成了纳米级复合材料.

### 2.3 复合材料的力学性能分析

用弹性模量测试仪,对材料的弹性模量进行了测试,用电子万能试验机(CMT6000)对材料的拉伸强度和扯断伸长率进行了测试,测试结果见表1.

表1 材料性能测试

性能	纯硅氧烷橡胶	nm SiO <sub>2</sub> /硅氧烷复合橡胶
弹性模量(N/m <sup>2</sup> )	1.3×10 <sup>6</sup>	1.6×10 <sup>6</sup>
拉伸强度/MPa	3.1	3.7
扯断伸长率/(%)	200	260

从表中数据可以看出,nmSiO<sub>2</sub>的硅氧烷复合材料,其弹性模量、拉伸强度、扯断伸长率均高于纯硅氧烷橡胶. 弹性模量增加了15.4%,按文献[6]中的封装工艺封装压力传感器,在耦合不变的情况下,传感器的量程可由200 kPa增至230 kPa.

复合材料的拉伸强度和扯断伸长率分别增加了19.4%和30%,这是因为nmSiO<sub>2</sub>经硅烷偶联剂处理后,降低了纳米粒子的高表面能,使粒子能够均匀地分散在基体中,由于纳米尺度的微粒与周围物质作用的平均自由程变短使刚性微粒与基体之间出现较高的结合牢度. 另外,大的比表面积充分与基体接触大大降低了界面应力,使界面不易被破坏,因而nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷复合材料的强度得到了提高.

根据 Mises 屈服判据

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 = 6k^2 \quad (3)$$

式中 $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$ 、 $\sigma_z$ 是沿三维直角坐标系中的三个轴向的应力; $k$ 为材料系数,若Z轴为受力方向,由于轴对称,式(3)可改写为

$$(\sigma_z - \sigma_x)^2 = 3k^2 \quad (4)$$

式(4)说明当有机粒子受体系的应力 $(\sigma_z - \sigma_x)^2$ 大于某一定值 $\sigma_c$ 后就能产生增韧作用. 实验中由于硅氧烷的高粘特性导致nmSiO<sub>2</sub>在基体中的分散并非完全呈单个微粒,每个孤立的粒子被硅氧烷包围可以等效看作有机刚性粒子. 当基体对粒子团的作用大于 $\sigma_c$ 时,粒子团屈服变形,并形成特殊的梳状断裂表面. 此表面的成因是由于nmSiO<sub>2</sub>粒子与基体结合牢固,内应力分布与纯硅氧烷橡胶相比趋于均匀化,加上粒子的“钉扎”效应和钝化纹尖端的作用,使基体内应力易于集聚到更高的程度. 这种非常高的压缩内应力造成非常粗糙的断裂表面即梳状断裂面. 此过程吸收了大量的破坏能,使复合材料具有较高的初始破坏能,从而大幅度提高了材料的韧性. 与实验结果是吻合的.

### 3 结论

nmSiO<sub>2</sub>掺入硅氧烷中,可以使其复合结构具有与原硅氧烷完全不同的某些力学特性. 用改性后的nmSiO<sub>2</sub>/硅氧烷作为封装材料封装光纤光栅,可有效改善封装材料与光纤光栅的耦联性能,实现待测参量的有效传递,通过粒子含量的控制,可以改变复合材料的韧性、强度及改变材料的弹性模量,使得用同种聚合物复合材料封装的压力传感器可以根据测量对象的不同而改变量程,由于nmSiO<sub>2</sub>粒子的增韧增强作用,可以改善传感器抗冲击和抗疲劳的性能,从而延长传感器的使用寿命.

#### 参考文献

- 1 Lee Byoung-ho. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, 2003, **9**(2): 57~79
- 2 Spirin V V, Shlyagin M G, Mirdonov S B, et al. Fiber Bragg grating sensor for petroleum hydrocarbon lake detection. *Opt Lasers Eng.* 2000, **32**(5): 497~503
- 3 傅海威, 乔学光, 傅君眉. 基于平面膜片的光纤光栅传感研究. *光子学报*, 2004, **33**(9): 1119~1122  
Fu H W, Qiao X G, Fu J M. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(9): 1119~1122
- 4 贾振安, 乔学光, 李明, 等. 光纤光栅温度传感的非线性现象. *光子学报*, 2003, **32**(7): 844~846  
Jia Z A, Qiao X G, Li M, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 844~846

- 5 郭团, 乔学光, 贾振安, 等. 基于光纤 Bragg 光栅反射波带宽展宽的压力传感研究. 光子学报, 2004, **33**(3): 288~290  
Guo T, Qiao X G, Jia Z A, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(3): 288~290
- 6 周红, 乔学光, 王宏亮, 等. 光纤光栅封装耦合对应变传感增敏的实验研究. 西北大学学报, 2004, **34**(4): 409~412  
Zhou H, Qiao X G, Wang H L, et al. *Journal of Northwest University*, 2004, **34**(4): 409~412
- 7 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构. 高分子材料科学与工程, 1998, **14**(2): 12~15  
Ou Y C. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1998, **14**(2): 12~15
- 8 DE Haan J W, Van Den Bogaert H M, Ponjee J J, et al. Characterization of modified silica powders by fourier transform infrared spectroscopy and cross-polarization magic angle spinning NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, **110**(2): 591~600
- 9 Daniel M W, Francis L F. Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypolytrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **205**(1): 191~200
- 10 顾元松, 陈莉, 陈苏. 纳米二氧化硅复合材料的研究进展. 南京工业大学学报, 2003, **25**(4): 107~110  
Gu Y S, Chen L, Chen S. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2003, **25**(4): 107~110

## Study on Property Improvement of Polymer Coated Material for Optical fibre Bragg Gratings by Using nmSiO<sub>2</sub>

Zhou Hong, Qiao Xueguang, Wang Hongliang, Jia Zhen'an, Luo Jun, Li Lan, Zhao Dazhuang  
*Optical Fiber Sensing Laboratory, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065*

Received date: 2004-11-17

**Abstract** The principle of property improvement for polymer by using rigid nanometric particles has been presented, and analysis of property-improving mechanism for polymer material by using nmSiO<sub>2</sub>/siloxane (silicone rubber) has been emphasized. Taking solvent gasoline No. 120 as dispersing agent, a kind of compounded material has been made through co-mixing method to obtain nmSiO<sub>2</sub>-vinyl siloxane with addition of hydrogen-containing siloxane for vulcanizing reaction. The agglomerative structure of the said material has been analyzed and studied by using AJ-III<sub>a</sub> atom-powered microscope, and its mechanical property has been tested. Results show that the elastic modulus of material has been enhanced by 15.4%, the tensile strength increased by 19.4%, and the specific elongation of breaking increased by 30% after improving property with siloxane rubber. Adopting property-improved siloxane polymer material to coat the optical fibre Bragg grating pressure sensor, the coupling behavior between coated material and optical fibre Bragg grating can be effectively upgraded. Through controlling the content of particles, the stiffness and strength of siloxane are increased, hence range-varying pressure sensor can be manufactured, at the same time service life of the sensor can also be lengthened.

**Keywords** Property-improved polymer; Optical fibre Bragg grating; Coupling; Stiffness and strength being increased



**Zhou Hong** was born in 1958, in Chaozhou, Guangdong Province. She is now working as a teacher in the College of Science of Xi'an Shiyou University, and as a senior engineer in the Optical Fiber Sensing Laboratory of Said University to carry out the research work. Her main research interests include optical fiber bragg gratings sensors, detection and measurement in engineering.