

基于光纤传感的光固化材料临界曝光量测试

洪小芹, 赵志敏, 李 鹏, 王田虎

(南京航空航天大学 理学院, 江苏 南京 210016)

摘 要:采用自制的光固化材料制作了光导纤维作为传感段, 两端分别与光纤耦合后埋入光固化材料中, 构成光纤折射率传感器。以 He-Ne 激光输入光纤, 输出端采用光电探测器接收光功率, 固化过程中, 传输光的衰减程度表征了光固化材料的固化情况。实验测得该光固化材料的临界曝光量为 $193.8 \text{ s} \cdot \text{mw}/\text{cm}^2$ 。实验结果表明, 采用该方法能够较精确测量光固化材料固化一定深度的曝光时间, 简单易行, 为实时监测光固化材料的固化程度提供一种新方法。

关键词:光固化材料; 临界曝光量; 曝光时间; 光纤传感

中图分类号: TQ 050.4⁺25; O 644.1 **文献标识码:** A

0 引言

光固化材料是指在特定波长照射下能发生光固化反应交联成固体的材料。光固化材料自 70 年代在国外商品化以来, 一直保持 8% ~ 10% 的高速增长, 特别是它的高效、优质、环保、节能等特性, 使光固化产品的应用日益广泛, 目前已应用于化工、机械、电子、轻工、通讯等领域^[1-4]。

光固化材料的品种繁多, 性能各异。其中临界曝光量是直接反映光固化材料固化性能的基本参数^[5], 而对于某种特定的光固化材料因辐射光源的不同, 这个参数也有所不同, 因此给测试及应用带来了不便。笔者提出了一种基于光纤传感的临界曝光量测试新方法, 它是基于光固化材料固化前后折射率的变化, 制作光纤传感元件, 用于感知固化过程中折射率的变化, 从而反映固化程度的变化, 并以输入输出元件构成光纤折射率传感器, 采用该传感器能精确测量一定厚度的光固化材料所需的曝光时间, 避免过度固化, 以实时监控固化程度, 并根据固化厚度和曝光量的关系可计算出光固化材料的临界曝光量。

1 理论分析

自制的光固化材料主要由光引发剂、活性稀

释剂和预聚物组成, 当光固化材料受特定光波照射时, 光引发剂吸收光波产生自由基引发预聚物和活性稀释剂发生聚合和交联反应形成固状^[6-7]。一般情况下分子处于基态, 当分子受光激发时能量较原子轨道低的成键轨道上的一个电子跳到能量较原子轨道高的反键轨道上, 从而进入激发态, 其能量为分子所吸收而产生外层电子由基态到激发态的跃迁, 即

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

式中: ΔE 为分子激发态和基态的能级差; h 为 Planck 常数; ν 为光频率。

由式(1)知, 光固化光源能谱对固化有一定影响。光源能谱中频率为 ν 的光子数多则激发分子的概率就较大, 光固化材料的固化反应越易发生。因此, 对于同样的光固化材料, 所选固化光源不同, 求得的临界曝光量亦略有不同。

光作用于物体时一部分可透射, 一部分被反射, 一部分被吸收, 只有被物体吸收的光可引起光化学反应^[8]。而光引发剂分子吸收光子由基态跃迁至激发态后, 一部分通过各种途径湮灭, 另一部分分解成可引发聚合反应的自由基。光的吸收服从光吸收定律(Beer-Lambert 定律), 即

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (2)$$

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10172043); 航空科学基金资助项目(05G52047); 教育部博士点专项基金资助项目(20040287012)

作者简介: 洪小芹(1984-), 女, 湖北潜江人, 南京航空航天大学博士研究生, 主要从事光固化材料研究。E-mail: hongxiaolin@nuaa.edu.cn; 通讯作者: 赵志敏(1955-), 南京航空航天大学教授, E-mail: zhaozhimin@nuaa.edu.cn

式中: I 为透射光强; I_0 为入射光强; k 为吸收系数; d 为透射深度。

光固化材料的临界曝光量定义为使光固化材料发生固化反应的最低能量^[9-10]。曝光量定义为

$$E = I \times t \quad (3)$$

$$E_d = E_0 e^{-kd} \quad (4)$$

$$d = \frac{1}{k} (\ln E_0 - \ln E_d) \quad (5)$$

式中: E_0 是光固化材料表面的曝光量; E_d 是距离光固化材料表面为 d 处的曝光量。

随着透射深度的增加,光固化材料在相应深度的曝光量成指数衰减,当曝光量小于一定的阈值即临界曝光量时,光固化材料达到了在相应光源下可固化的最大深度。假设可固化深度为 d_m , 此处的曝光量即为临界曝光量 E_{d_m} , d_m 和 E_{d_m} 满足式(5),则

$$d_m = \frac{1}{k} (\ln E_0 - \ln E_{d_m}) \quad (6)$$

$$d_m = \frac{1}{k} [\ln(I_0 t) - \ln E_{d_m}] \quad (7)$$

结合式(5)和式(7),当光源一定时,由 $d-t$ 图即可求出临界曝光量。

2 测试方法

光固化材料固化过程中,发生一系列复杂的化学反应,从微观上看都是小分子通过交联反应聚合成网状结构的大分子的过程。聚合物中的每一种共价键都有一定的键折射系数,在固化期间,分子键发生重组,导致材料的折射率产生变化。这样即可以通过跟踪折射率的变化获得材料固化的信息。图1是用于测试所设计的光纤传感系统示意图。对于光固化材料,一般来说,固化后的折射率略大于固化前的折射率,根据这一点,笔者利用光固化材料固化拉丝制作了一段光导纤维作为传感段,两端分别与光纤耦合后埋入光固化材料中,构成光纤折射率传感器。以 He-Ne 激光输入光纤一端,在另一端采用光电探测器接收光功率。

图1中光纤传感部分为一段裸光纤,其折射率 $n_1 = 1.58$, 略大于其周围的液态光固化材料的折射率 $n_2 = 1.56$ 。He-Ne 激光耦合进入光纤传感器,当光固化材料未受固化光源照射时,液态光固化材料相当于光纤传感器的包层,激光能在光纤传感器中稳定地传输。当用固化光源照射时,随着照射时间的增加,光固化材料逐渐固化,折射率也逐渐上升,引起该段光纤的数值孔径减小,激光

通过光纤传感器时,泄漏光增加,输出光功率也逐渐减小。当光固化材料达到最大可固化厚度时,不再受固化光源的影响,整个系统达到稳定状态,光电探测器接收的光功率也即达到稳定值。因此,光功率的变化即反映了折射率的变化,根据输出光功率的衰减变化,就可以感知光固化材料的固化情况。

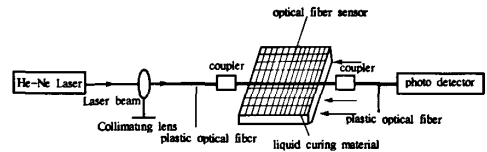


图1 光纤传感系统示意图

Fig.1 Sketch map of the optical fiber sensor system

3 实验与结果分析

光固化材料固化厚度的测量方法是:将光固化材料样品在固化光源下曝光一定的时间,然后用丙酮清洗掉未固化的部分,再用游标卡尺测量固化部分的厚度。

实验时首先按照前述测试方法设计构造一光纤传感系统,用于监测光固化材料的固化情况,传感系统中的光固化材料样品编号为6号;然后,另外制作五个相同的光固化材料样品,编号分别为1号到5号,用于测量固化过程中光固化材料的固化厚度。将这五个样品与传感系统中的样品6同时放在固化光源下照射,保证照射条件相同。每隔30s记录一次光电探测器输出光功率,绘制出光电探测器输出光功率归一化与曝光时间的关系,如图2所示,图中平滑曲线是拟合曲线。同时每间隔1min或2min依次取样品1到样品5测量相应的固化厚度,得到图3,固化厚度与曝光时间的关系,图3中平滑曲线是拟合后的曲线。

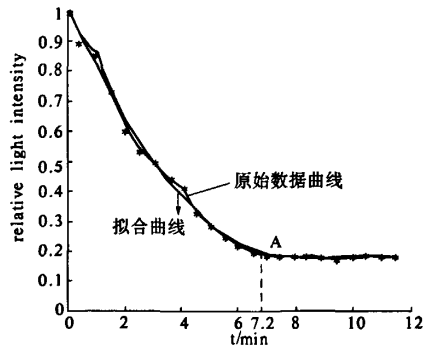


图2 输出光功率归一化与曝光时间的关系

Fig.2 Relationship between the relative light intensity and the exposure time

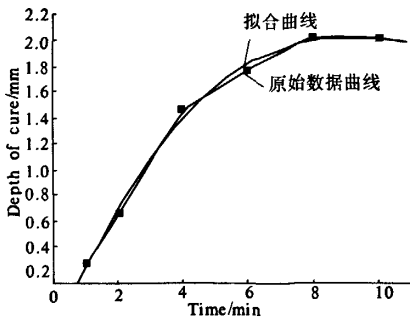


图3 固化深度与曝光时间的关系

Fig.3 Relationship between the depth of cure and the exposure time

根据图3,固化时间超过8 min后,光固化材料的厚度不再增加,说明在实验所用固化条件下,光固化材料已经达到最大固化厚度。而根据图2,在固化光源照射下,输出光功率随曝光时间的增加而减少,当曝光7.2 min时,输出光功率基本达到一稳定值,继续增加曝光时间,光功率不再变化,说明在实验所用固化光源照射下,光固化材料的最佳曝光时间为7.2 min,继续曝光,将产生过度固化造成能源浪费。图2所得结果与图3所得固化时间8 min相比更加精确,而且避免了不断测量固化厚度的繁琐工作。根据固化过程中光纤输出光功率的稳定时间,即可知达到最大固化厚度的时间,然后测量光固化材料样品的固化厚度,即得到最大可固化厚度,该系统方便可行,作者测得样品的最大固化厚度为2.1 mm。

将曝光时间7.2 min,最大可固化厚度2.1 mm,固化光源照射至光固化材料表面的光强 $I_0 = 40 \text{ mW/cm}^2$,代入(7)式即可算出临界曝光量为 $193.8 \text{ s} \cdot \text{mW/cm}^2$ 。

由图2和图3有望得到固化深度 d 和输出光功率 I 的关系,这样,如果测得输出光功率就可知道光固化材料的固化厚度,这就为测试固化厚度提供了一种简便的方法,避免了用丙酮清洗的繁琐,并可以实时测量,而且在一定程度上提高了测量精度。另外,固化结束后,光纤传感器虽传输衰减较大但仍然能够传输光波,可以监测光固化材料固化后在使用中的形变、温度变化等。而且光纤传感器与周围介质材料相同,其埋入对光固化材料性能的影响不大。

4 结论

作者结合光化学反应理论分析了在一定固化条件下,光固化材料的固化厚度和曝光时间的关系;考虑到光固化材料固化后的折射率略大于固化前的折射率,基于光纤传感器技术,提出了一种新的测试方法,并用此方法测量了最大固化厚度的固化时间,在一定程度上提高了测量精度,为避免过度固化,可监控固化程度;并根据测量结果给出了在一定固化光源照射下光固化材料的临界曝光量。该方法主要基于光纤传输和传感原理,利用传输光功率的衰减感知纤芯和包层折射率差值的变化,传输光使用单色性好的He-Ne激光,使光固化材料参数测试更加方便准确。本文研究,为光固化材料的进一步研究提供了有用的依据。

参考文献:

- [1] PAUL E. Growth and Use of UV/EB Technology in the American Markets[A]. Conference Proceeding Radtech Asia[C]. Yokohama, Japan, 2003;1-5.
- [2] Zhao Z, Chen Y M, Yu X L, et al. The new technology of composite materials repairing by light wave[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2004, 19(2):41-43.
- [3] Choa J D, Hanb S T, Hong J W. A novel in situ relative-conductivity-based technique for monitoring the cure process of UV-curable polymers[J]. Polymer Testing, 2007, 26:71-76.
- [4] 李 鹏, 赵志敏, 洪小芹, 等. 基于光固化材料的自修复光纤微弯传感器[J]. 有色金属学报, 2007, 17(Z1):190-193.
- [5] 马德盛, 王 翔, 邹昶畅, 等. 光成型的光固化理论分析与实验研究[J]. 中国机械工程, 2004, 15(18):1650-1653.
- [6] 范华良, 曹向群. 光敏树脂固化机理研究[J]. 光子学报, 1994, 23(2):168-173.
- [7] 王乐新, 赵志敏. 光修复对复合材料振动性能的影响[J]. 应用激光, 2005, 25(4):248-250.
- [8] 魏 杰, 金养智. 光固化涂料[M]. 北京: 科学工业出版社, 2005, 14-16.
- [9] 黄笔武, 黄伯芬, 谌伟庆, 等. 光固化快速成形光敏树脂临界曝光量和透射深度的测试研究[J]. 信息记录材料, 2007, 8(1):59-62.
- [10] 王军杰, 刘延章, 王素琴, 等. 激光快速成型加工中光敏树脂固化深度实验研究[J]. 化学工程, 1997, 25(2):44-49.

Method of Measuring the Critical Exposure of the Light Curing Material Based on Optical Fiber Sensor

HONG Xiao - qin, ZHAO Zhi - min, LI Peng, WANG Tian - hu

(College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The critical exposure is one of the basic parameters of the performance of the light curing material. A new measurement method was designed and used to measure the critical exposure of the light curing material that was made by ourselves. The refractive index of the light curing material that has been cured is slightly bigger than that of the light curing material which is uncured. So a section of optical fiber was made by the cured light curing material and immersed in the uncured material, which constituted an optical fiber sensitive component. The ends of the optical fiber were coupled with the plastic optical fiber, and the He - Ne laser was transmitted in these optical fibers. In the process of curing, the intensity of the laser transmitting would be attenuated, and the attenuation can show the curing state. The critical exposure of the light curing material is $193.8 \text{ s} \cdot \text{mw}/\text{cm}^2$. The experimental results indicate that the optical fiber sensor can monitor the end of the curing and give out the optimal time of exposure. The system has simple configuration, good reliability and application prospect.

Key words: light curing material; critical exposure; exposure time; optical fiber sensor

(上接第 77 页)

[11] DAI Y J, ZHANG X W, ZHOU G Y. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ ceramics

[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(26): 262903 - 1 - 3.

Nano-sized Powders of $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ Synthesized by a Novel Sol-Gel Method

WANG Chao, HOU Yu - dong, WU Ning - ning, ZHU Man - kang, YAN Hui

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of China Education Ministry, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ (LNKN) nanocrystalline powders have been prepared by a novel sol - gel process, in which Nb_2O_5 was changed into a water - soluble species through the chemical chelation as the Nb source to replace the high price niobium alkoxides. The phase formation, structure and morphological analyses of LNKN powders were investigated by XRD, Raman and TEM. The experimental results show that pure tetragonal phase LNKN powders, which have the average size of about 20 nm, are obtained when the calcination temperature is 500°C by this novel sol - gel process, which is more than 350°C lower than that by solid - state reaction.

Key words: $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$; sol - gel method; soluble niobate; nano powder