

Preparation of a Thermally Conductive Adhesive for Fiber Optic Coils and Its Impact on the Coil's Temperature Characteristics

Xu Xiong Yanhong Ding* Shuicheng Xiong

School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan, 412000, China

Abstract

This paper addresses the issue of Shupe error in fiber optic gyroscopes caused by temperature variations. By synergistically modifying boron nitride (BN) with tannic acid (TA) and copper sulfate (CuSO_4), BN@TACu filler was prepared and incorporated into a polyurethane acrylate (PUA) matrix, successfully developing a BN@TACu/PUA thermally conductive and UV-curable adhesive. The effects of filler content on the thermal conductivity, thermal stability, mechanical properties, and UV-curing behavior of the composite were systematically investigated. The results indicate that at a BN@TACu filler content of 6 wt%, the thermal conductivity of the composite reaches $0.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, representing a 129% improvement compared to pure PUA. The composite also exhibits excellent thermal stability, a 6.90% increase in elongation at break, and achieves complete UV curing. When applied to the encapsulation of fiber optic coils, temperature cycling tests demonstrate that the compensated bias stability reaches $0.0184^\circ/\text{h}$, a 23.9% enhancement over the pure PUA system, significantly improving the temperature performance of the fiber optic coil.

Keywords

Fiber optic coil; thermally conductive adhesive; boron nitride; surface modification

光纤环圈导热固化胶的制备及其对环圈温度特性的影响

熊旭 丁燕鸿* 熊水城

湖南工业大学材料科学与工程学院, 中国·湖南 株洲 412000

摘要

本文针对光纤陀螺中温度变化引起的Shupe误差问题,通过单宁酸(TA)与硫酸铜(CuSO_4)协同改性氮化硼(BN),制备了BN@TACu填料,并将其与聚氨酯丙烯酸酯(PUA)基体复合,成功研制出BN@TACu/PUA导热固化胶。系统研究了填料含量对复合材料导热性能、热稳定性、力学性能及光固化行为的影响。结果表明,当BN@TACu填料含量为6 wt%时,复合材料的导热系数达 $0.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,较纯PUA提升129%,热稳定性优异,断裂伸长率提高6.90%,且可实现完全光固化。将其应用于光纤环圈封装,温度循环实验显示,补偿后的零偏稳定性为 $0.0184^\circ/\text{h}$,较纯PUA体系提升23.9%,显著改善了光纤环圈的温度特性。

关键词

光纤环圈; 导热固化胶; 氮化硼; 表面改性

1 引言

光纤环圈是光纤陀螺的核心部件,由保偏光纤和固化胶构成,其性能直接影响陀螺的整体性能^[1]。环境温度变化会引发Shupe误差,导致陀螺输出产生零偏漂移^[2]。尽管对称绕制法在一定程度上可以抑制该误差,但光纤环圈内部热应力与温度分布不均问题仍存在。传统固化胶在受热不均时

易开裂,从而影响光纤环圈的结构稳定性和光学性能。本文从固化胶材料入手,通过添加导热填料以改善环圈温度场分布。本文系统研究了填料含量对复合材料的导热性、热稳定性、力学性能及光固化行为的影响规律,并探讨了其对光纤环圈温度特性的改善效果。

2 导热固化胶的制备

2.1 单宁酸络合铜离子改性氮化硼(BN@TACu)的制备

将0.054g TA和6g BN分散于200mL去离子水中,超声处理30min后,磁力搅拌8h。将1.12g的 CuSO_4 溶于另一份200mL去离子水中,所得溶液倒入上述混合液,充分混合。用2mol/L NaOH调节pH至7.4,于50℃下搅拌反应

【作者简介】熊旭(2000-),男,中国湖南浏阳人,硕士,从事冶金物理化学及能源材料研究。

【通讯作者】丁燕鸿(1968-),女,中国湖南攸县人,博士,副教授,从事新能源材料研究。

4h。反应结束后，用去离子水和无水乙醇各清洗三次，60℃干燥 24h，即可得到 BN@TACu。

2.2 BN@TACu/ 聚氨酯丙烯酸酯复合材料 (BN@TACu/PUA) 的制备

将 PUA 树脂用甲基丙烯酸异冰片酯稀释，60℃预热 15min 后，加入不同质量分数 (2wt%、6wt%、10wt%) 的 BN@TACu 填料混合均匀，再加入光引发剂 184 和 4265，搅拌至分散均匀。混合物经真空脱泡 30min 后注入模具，紫外固化制得样品，分别记为 PUA-A1、PUA-A2 和 PUA-A3。另以未改性 BN 按相同步骤制备对照样品，制备了不同填料含量的 BN/PUA (分别为 2wt%、6wt% 和 10wt%)，记为 PUA-B1、PUA-B2 和 PUA-B3。

3 结果与讨论

3.1 BN@TACu 填料的 XRD 和 FTIR 分析

BN 和 BN@TACu 的 XRD 谱图如图 1 (a) 所示。BN@TACu 在 26.8°、41.6°、55.1° 和 75.9° 处出现衍射峰，分别对应 BN 的 (002)、(100)、(004) 和 (110) 晶面，未出现新相峰且峰位无显著偏移，表明 TA 通过非共价作用修饰 BN 表面，未改变其晶体结构。图 1 (b) 为 BN、TA 和 BN@TACu 的 FTIR 谱图。BN 在 806cm⁻¹ 和 1383cm⁻¹ 处的峰分别对应 B-N 键的面外弯曲振动和面内伸缩振动^[3]。BN@TACu 在 805cm⁻¹ 和 1385cm⁻¹ 处仍保留 B-N 键特征振动峰。此外，O-H 键的伸缩振动从 3395cm⁻¹ (TA) 蓝移至 3406cm⁻¹ (BN@TACu)^[4]，表明 TA 和 BN 之间发生了非共价功能化。

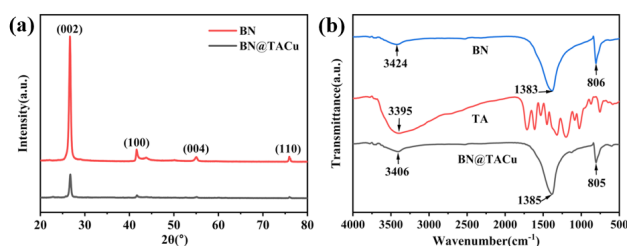


图 1 (a) BN 和 BN@TACu 的 XRD 图；(b) BN、TA 和 BN@TACu 的 FTIR 图

3.2 BN@TACu 填料和 BN@TACu/PUA 复合材料的微观结构

SEM 图像显示，BN 呈二维片状结构，表面光滑平整，粒径约 10 μm (图 2a)。BN@TACu 表面可见明显片状附着物 (图 2b)，结合 EDS 中 O 和 Cu 元素分布与附着区域基本一致，表明 TACu 成功修饰于 BN 表面。纯 PUA 的断裂面比较光滑 (图 2f)。随着 BN@TACu 填料含量增加，断面逐渐粗糙，填料分布趋于连续。低含量时填料被基体包裹，呈“海岛结构”^[5]；含量提高后，填料相互接触形成局部导热网络 (图 2h)。图 2 (i) 可见 TACu 纳米片附着在 BN 表面。

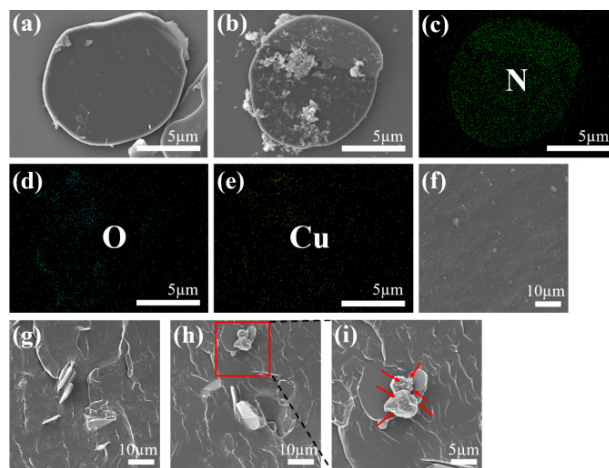


图 2 (a) BN 和 (b) BN@TACu 的 SEM 图像；(c) (d) (e) BN@TACu 填料的 N 元素、O 元素、Cu 元素的元素图谱；(f) PUA 断裂面的 SEM 图；(g) PUA-A1 断裂面的 SEM 图；(h, i) PUA-A3 断裂面的 SEM 图

3.3 BN@TACu/PUA 复合材料的热重分析和导热性能分析

图 3 (a)、(b) 和表 1 展示了三种复合材料的热重分析结果，其中 T5%、T10% 分别为失重 5% 和 10% 时所对应的温度。三者均呈现两个主要的热分解阶段，第一阶段主要是聚丙烯酸酯链热解，第二阶段主要是残余的聚氨酯分子链的分解。PUA-A1、PUA-A2 和 PUA-A3 失重 5wt% 的温度分别为 257.5℃、260.2℃ 和 250.1℃。其中 PUA-A2 的初始分解温度最高，热稳定性最优。800℃ 时残炭率分别为 2.0wt%、6.3wt% 和 10.6wt%，与填料含量呈正相关。DTG 曲线显示 (图 3b)，第一阶段 PUA-A3 的最大分解速率温度 (286.4℃) 明显低于 PUA-A1 和 PUA-A2，进一步表明其热稳定性相对较差。第二阶段中三者的最大分解速率温度接近，表明在经历了初始分解后剩余的聚合物骨架相似，分解行为也趋于一致。

纯 PUA 的导热系数仅为 0.21 W/(m·K)。随着填料含量的增加，两类复合材料导热性能均显著提升，且 BN@TACu 填料体系始终优于未改性 BN 体系 (图 3c)。含 6wt% BN@TACu 填料的 PUA-A2 导热系数达到 0.48 W/(m·K)，较纯 PUA 提升了 129%，是 PUA-B2 (0.40 W/(m·K)) 的 1.2 倍。含 10wt% 填料的 PUA-A3 的导热系数为 0.78 W/(m·K)，较纯 PUA 提升了 271%。

3.4 BN@TACu/PUA 复合材料的力学性能和光固化速度

力学性能测试表明 (图 4)，随着填料含量增加，复合材料的拉伸强度呈下降趋势。然而，其断裂伸长率均高于纯 PUA (5.65%)，可见 BN@TACu/PUA 复合材料显示出较好的柔韧性。含 6wt% 填料的 PUA-A2 的断裂伸长率达 6.04%，较纯 PUA 提升了 6.90%。

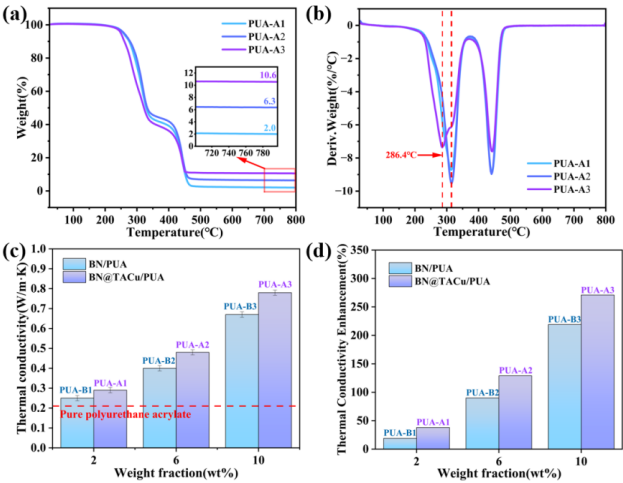


图 3 三种复合材料的 (a) TG 曲线和 (b) DTG 曲线; 不同填料添加量下的 BN/PUA 和 BN@TACu/PUA 复合材料的 (c) 导热系数和 (d) 导热系数增量

表 1 三种复合材料的热失重数据

样品	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	800°C 剩余质量 (wt%)
PUA-A1	257.5	274.1	2.0
PUA-A2	260.2	278.2	6.3
PUA-A3	250.1	260.3	10.6

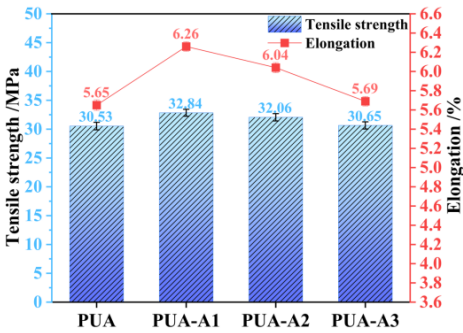


图 4 纯 PUA 和三种复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

导热填料对胶液的固化程度、透光性以及固化后的性能均会造成一定的影响。制备 7 组不同胶液各 3 份,脱泡后固化,观察胶液的固化状态,结果如表 2 所示。当填料含量 $\leq 6\text{wt}\%$ 时, BN@TACu 体系仍可实现完全固化,而同等含量下的未改性 BN 体系 (PUA-B2) 已出现底部未固化现象。这归因于 TA 对 BN 的表面修饰有效抑制了其团聚,提升了填料在基体中的分散性,从而降低了其对紫外光的散射与阻碍。

3.5 复合材料对光纤环圈温度特性的影响

尽管 PUA-A3 在这六组复合材料中导热性能最优,但其成膜难、固化慢限制了实际应用。因此,选择在导热率、热稳定性、力学性能及光固化速度间取得最佳平衡的 PUA-A2 进行后续研究。分别使用纯 PUA 胶和 PUA-A2 胶绕制成光纤环,对比两组光纤环在温度循环 ($-45^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$) 过程中的零偏变化趋势,观察其输出表现,结果如表 3 所示。

实验结果表明, PUA-A2 胶所制光纤环的常温零偏和补偿后的零偏稳定性及极差均优于纯 PUA 胶绕制的光纤环,归因于 PUA-A2 胶具有更高的导热率和热稳定性,能够更好地匹配光纤的热特性,减少热应力引起的双折射变化。

表 2 填充不同填料的胶液 20min 后的光固化状态

编号	填料	4mm 厚度胶液光固化状态
PUA	None	全固
PUA-B1	2wt% BN	全固
PUA-B2	6wt% BN	底部少量未固
PUA-B3	10wt% BN	底部少量未固
PUA-A1	2wt% BN@TACu	全固
PUA-A2	6wt% BN@TACu	全固
PUA-A3	10wt% BN@TACu	底部少量未固

表 3 两组光纤环的温度性能

编号	常温零偏 ($^{\circ}/\text{h}$)	补后极差 ($^{\circ}/\text{h}$)	补后零偏 ($^{\circ}/\text{h}$)
PUA-A2 环	0.0461	0.0501	0.0184
纯 PUA 环	0.0527	0.0611	0.0242

4 结论

为抑制光纤陀螺中的 Shupe 误差,本文成功制备了 BN@TACu/PUA 导热固化胶。通过 TA 与 Cu^{2+} 的协同改性 BN,显著增强了其与 PUA 基体的界面相容性。当 BN@TACu 填料含量为 6wt% 时,复合材料的导热系数达到 $0.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,较纯 PUA 提升了 129%,并兼具良好的热稳定性和力学性能。光纤环温度循环实验表明,采用 PUA-A2 胶封装的光纤环补偿后零偏稳定性为 $0.0184^{\circ}/\text{h}$,较纯 PUA 胶体系提升了 23.9%。

参考文献

- [1] Dranitsyna E V, Egorov D A, Untilov A A. Current State and Development Prospects of Fiber-Optic Gyroscopes[J]. Gyroscopy and Navigation, 2024, 14(4): 277-289.
- [2] 谭泓, 刘俊成, 刘伟, 等. 光纤陀螺 Shupe 效应温度补偿模型研究[J]. 舰船电子工程, 2024, 44(07): 56-62.
- [3] Jin X, Li W, Liu Y, et al. Self-constructing thermal conductive filler network via reaction-induced phase separation in BNNs/epoxy/polyetherimide composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 130: 105727.
- [4] Zhao L, Yan L, Wei C, et al. Aqueous Phase Exfoliation and Functionalization of Boron Nitride Nanosheets Using Tannic Acid for Thermal Management Applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(37): 16273-16282.
- [5] Suh D, Moon C M, Kim D, et al. Ultrahigh Thermal Conductivity of Interface Materials by Silver-Functionalized Carbon Nanotube Phonon Conduits[J]. Advanced materials, 2016, 28(33): 7220-7227.