

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ing. Robert THOMAS**  
Osobní číslo: **E10N0034K**  
Studijní program: **N2644 Aplikovaná elektrotechnika**  
Studijní obor: **Aplikovaná elektrotechnika**  
Název tématu: **Sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů**  
Zadávající katedra: **Katedra elektroenergetiky a ekologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů.
2. Vytvořte přehled možností na základě využívaných principů.
3. Zpracujte přehled komerčně dostupných systémů.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Mulligan, D. : Cure monitoring for composites and adhesives, Rapra, 2003
2. Kulshreshtha, A.K., Vasile, C. : Handbook of Polymer Blends and Composites, Rapra, 2002
3. Internet

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Robert Vik**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **17. října 2011**  
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2012**

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



Doc. Ing. Karel Noháč, Ph.D.

vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

## **Anotace**

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů, které zlepší jak samotnou kvalitu tohoto procesu, tak i jeho hospodárnost. Díky možnosti sledování tohoto procesu dostáváme vlastní kontrolu nad tímto procesem a jsme proto schopni opakovaně zajišťovat a garantovat požadované výsledné vlastnosti vytvrzovaného materiálu. To dohromady zlepšuje hospodárnost v případech nesprávného poměrování tvrdící složky, nesprávné chemické reakce nebo nedodržení procesních podmínek.

## **Klíčová slova**

sledování vytvrzovacího procesu, polymer, tepelná vodivost, spektroskopie, dielektrické senzory, monomer, ultrazvuk, kompozit, optické vlastnosti

**Abstract**

Cure monitoring of polymer materials can improve both the quality and efficiency of cure processing of these materials. Cure monitoring can be used to ensure the quality of products manufactured using curing material as it can confirm that the cure reaction has proceeded as expected. This can prevent wastage due to eventualities such as using incorrect proportions of resin components, failure of resin to react, poor mixing of resin or incorrect processing conditions.

**Key words**

Cure monitoring, polymer, thermal conductivity, spectroscopy, dielectric sensors, monomer, ultrasonic, composite material, optical properties

## **Prohlášení**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou/bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské/diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 7.5.2012

Jméno příjmení

.....

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Vikovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

# Obsah

<b>OBSAH .....</b>	<b>8</b>
<b>ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>10</b>
<b>1 POLYMERY .....</b>	<b>11</b>
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ.....	11
1.1.1 Elastomery .....	11
1.1.2 Plasty .....	11
1.2 SYNTÉZA POLYMERŮ .....	12
1.2.1 Polymerace .....	12
1.2.2 Polykondenzace.....	13
1.2.3 Polyadice .....	14
1.3 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY POLYMERŮ .....	14
<b>2 POLYMERNÍ MATRICE A KOMPOZITY .....</b>	<b>16</b>
2.1 MATRICE .....	16
2.1.1 Termosety.....	16
2.1.2 Termoplasty .....	17
2.2 VÝZTUŽE .....	18
2.3 KOMPOZIT .....	20
<b>3 SLEDOVÁNÍ VYTVRZOVACÍHO PROCESU .....</b>	<b>23</b>
3.1 TECHNOLOGIE VYTVRZOVÁNÍ.....	23
3.2 TEPLOTNÍ MONITORING .....	24
3.3 MONITORING ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	27
3.4 ULTRAZVUKOVÝ MONITORING .....	29
3.5 OPTICKÝ MONITORING.....	31
<b>4 KOMERČNĚ DOSTUPNÉ SYSTÉMY.....</b>	<b>37</b>
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>43</b>
<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ .....</b>	<b>44</b>



## Úvod

Možnost sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů zlepšuje jak samotnou kvalitu tohoto procesu, tak i jeho hospodárnost. Díky možnosti jeho sledování, získáváme nad tímto procesem vlastní kontrolu, dokážeme se v něm lépe časově orientovat a jsme proto schopni opakovaně zajišťovat a garantovat požadované výsledné vlastnosti vytvrzovaného polymerního materiálu. Proces dokážeme v čas zastavit nebo ovlivnit v případech nepřesného poměrování tvrdící složky, nebo nedodržení procesních podmínek. Výrobci, kteří začali využívat technologie sledování vytvrzovacího procesu v reálném čase, tzv. on-line monitoringu, reportují urychlení celého vytvrzovacího procesu a zvýšení produktivity o celkových 30 až 40 % [1].

Vytvrzování polymerních materiálů se využívá především při výrobě kompozitních materiálů, kde kompozitem se rozumí materiál skládající se ze dvou, nebo více substancí s rozdílnými vlastnostmi, které dohromady dávají výslednému výrobku nové vlastnosti, které nemá sama o sobě žádná z jeho součástí. Celosvětová produkce kompozitů se v současnosti odhaduje přes 4 miliony tun za rok. Podle celosvětových statistik se nejvíce kompozitů využívá v automobilovém průmyslu a ve stavebnictví, ale své nepostradatelné uplatnění má rovněž ve vojenské, letecké a kosmické technice a v posledních letech s tím, jak i menší výrobci lépe zvládají technologii výroby a zpracování kompozitů, si kompozit našel nezanedbatelné uplatnění i při výrobě sportovního nářadí.

Výrobci často díky počáteční komplexnosti problematiky a finančním nákladům spojených se zavedením monitoringu v reálném čase, se ho snaží obcházet. Mají tendence opírat se o zkušenosti získané během provozu a snaží se jen nastavovat počáteční podmínky a stavy co nejlépe těm, pro které byl výsledek z jejich historie nejlepší. V současnosti se ale monitoring, díky rozvoji automatizace, stává dostupnější a konkurenceschopnost nutí výrobce on line monitoring do své výroby zavádět. Jsou pak schopni produkovat materiál s užší tolerancí výstupních vlastností, zároveň urychlením výrobního procesu snižují své výrobní náklady a minimalizují procento zmetkovosti.

## Seznam symbolů a zkratek

UP.....	Nenasycené polyestery
H.....	Vodík
C.....	Uhlík
PEEK.....	Polyetheretherketon
PEI.....	Polyeterimid
PPS.....	Polyfenylsulfid
PEKK.....	Polyeterketonketo
PP.....	Polypropylen
HDPE.....	Vysokohustotní polyethylen
VE.....	Vinylesterové pryskyřice
PA.....	Polyamidy
PAN.....	Polyakrylonitril
IR.....	Infračervené záření
DSC.....	Diferenciální snímací kalorimetrie
DEA.....	Dielektrický monitoring
$\lambda$ .....	Vlnová délka
UV.....	Ultrafialové záření
LDPE.....	Nízkohustotní polyethylen
NIR.....	Near Infra Red

# 1 Polymery

Polymer [polys (mnoho)+meros (část)] je přírodní nebo syntetická organická látka v jejíž velké molekule-makromolekule se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní stavební jednotka vytvořená z monomeru. K rozšíření výroby a zpracovávání polymerů se uskutečnilo především z důvodu jejich výhodných vlastností. Polymery mohou nahrazovat klasické výrobní materiály a vyrábí se z relativně levných a dostupných surovin. Lze je snadno zpracovávat tvářením z taveniny nebo roztoku, a proto umožňují rychlou a levnou výrobu předmětů hromadné spotřeby. Mají nízkou hustotu, často dobré elektroizolační vlastnosti, mají zpravidla nízkou hmotnost a jsou odolné proti korozi. Mezi nedostatky polymerů lze řadit jejich omezenou recyklovatelnost, nízkou tepelnou odolnost, sklon k elektrostatickému nabíjení a obtížnost eventuálních oprav výrobků.

## 1.1 Rozdělení polymerů

Podle základních technických vlastností se polymery dělí na elastomery a plasty.

### 1.1.1 Elastomery

vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez jeho porušení. Tato deformace je převážně vratná. Jedná se buď o kaučuky-z nich vulkanizací vznikne pryž (guma), nebo o termoplastické elastomery a ty nevyžadují vulkanizaci.

### 1.1.2 Plasty

polymery které jsou v běžných podmínkách většinou tvrdé, často i křehké. Při vyšších teplotách se stávají plastickými a tvarovatelnými.

Plasty se dále dělí podle toho, jak se chovají při zahřívání na:

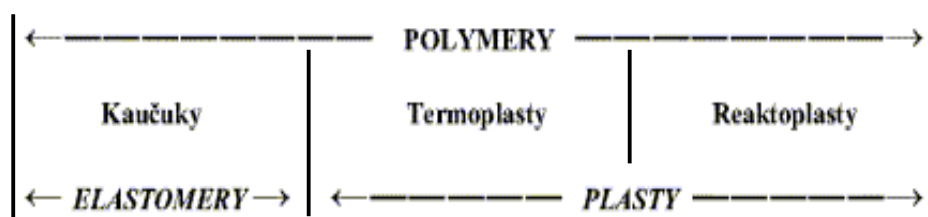
➤ **termoplasty**

působením tepla měknou a lze je opakovaně roztavit a ochlazením převést zpět do tuhého stavu. Jejich nadmolekulární struktura je buď amorfní nebo krystalická (přesněji semikrystalická).

➤ **termosety (reaktoplasty)**

změna z plastického do tuhého stavu je u nich nevratná. Vytváří pouze amorfní (neuspořádanou) nadmolekulární strukturu. Chemickou reakcí, účinkem tepla, UV zářením nebo pomocí síťovacích činidel se vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou

původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Termoset je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný.



Obr. 1.1 Rozdělení polymerů [2]

## 1.2 Syntéza polymerů

Syntéza polymerů je uskutečnitelná třemi chemickými polyreakcemi a to polymerací, polykondenzací nebo polyadicí.

### 1.2.1 Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce při níž se molekuly nízkomolekulární sloučeniny monomeru spojují kovalentní vazbou a mnohonásobným opakováním vytváří dlouhé makromolekulární řetězce tj. polymer.

Monomer musí obsahovat nenasycenou vazbu (dvojnou nebo trojnou mezi uhlíky). Při reakci se jedna z násobných vazeb rozštěpí a vzniknou tak dvě funkční místa schopná vytvářet kovalentní chemickou vazbu a tím vznikají lineární polymery.

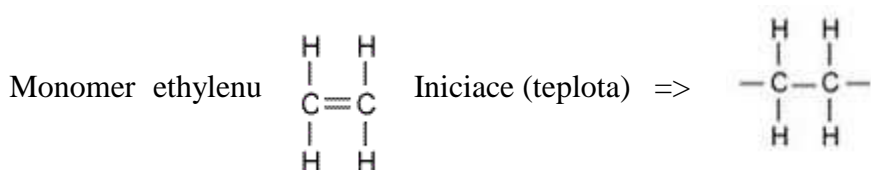
Při složitějších reakcích mohou z molekul monomeru vznikat mery i s větším počtem funkčních míst tj. mohou vznikat rozvětvené polymery nebo prostorově zesíťované polymery.

Základní stavební jednotka mer, vzniká rozštěpením vazby v molekule monomeru a určuje chemickou strukturu polymeru a zásadně ovlivňuje jeho chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Mer není u všech druhů polymerů totožný s chemickou strukturou monomeru, např. při kopolymeraci může vzniknout mer ze sloučených dvou nebo více různých monomerů, které se zúčastní polymerace. Polymerace již se zúčastňuje alespoň dva různé druhy monomerů se nazývá kopolymerace.

Produktem polymerace je makromolekulární řetězec, který narůstá ve velmi krátké době (sekundy, minuty) z jednotlivých molekul monomeru do délky 1000 až 100 000 násobku délky molekuly monomeru. V reakční směsi tak vedle sebe existují nezreagované molekuly monomeru a makromolekuly polymeru a to až do vyčerpání všech nezreagovaných molekul monomeru, kdy makromolekuly polymeru dosáhnou své konečné délky. Polymerace probíhá

bez vzniku vedlejších produktů, které by se musely během procesu nebo po ukončení procesu odstraňovat.

Příklad polymerace ethylenu:



Iniciací tj. nastartováním polymerace např. zvýšenou teplotou, UV zářením nebo reakcí katalyzátoru v chemickém reaktoru, který obsahuje dané množství molekul monomeru, dojde u několika málo molekul monomeru k posunutí valenčních elektronů uhlíků tak, že okolí jednoho C se projevuje jako kladný náboj, okolí druhého C jako záporný náboj, což vede k zániku, rozštěpení dvojně vazby molekuly monomeru, v tomto případě molekuly ethylenu. Vznikne tak stavební jednotka mer s dvěma funkčními místy s kladným a záporným nábojem. Stavební jednotka s kladným a záporným nábojem stejným způsobem ovlivní sousední molekulu monomeru a rovněž rozštěpí její dvojnou vazbu. Tento proces se neustále opakuje a makromolekuly polymeru neustále narůstají až do vyčerpání všech molekul monomeru.

Proces růstu je označován jako propagace a ukončení procesu jako terminace. Chemická reakce polymerace sestává tedy ze tří fází: iniciace, propagace a terminace. Podle způsobu iniciace tj. způsobu nastartování reakce se rozlišuje polymerizace radikálová, aniontová, kationtová a kopolymerace. Konečný polymer je vyjádřen svým strukturním vzorcem nebo chemickým vzorcem stavební jednotky, která se n-krát opakuje. Obvykle se nachází v intervalu  $n = 1\,000$  až  $1\,000\,000$  (polymerační stupeň) [2].

### 1.2.2 Polykondenzace

Polykondenzace je stupňovitá reakce (přes meziprodukty) při níž spolu reagují monomery různého druhu. Vzniklé stavební jednotky obsahují i více funkčních míst, kromě žádaného polymeru vznikají i vedlejší produkty (odštěpují se nízkomolekulární sloučeniny jako voda, amoniak, alkohol, chlorovodík), které je nutno odstraňovat. Reakce je pomalá a trvá i několik hodin. Polykondenzací se připravují polyamidy, polyestery a některé reaktoplasty [2].

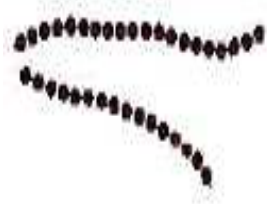
### 1.2.3 Polyadice

U polyadice postupnou adicí vzniká požadovaný polymer bez tvorby vedlejšího produktu. Stavební jednotka je obvykle s počtem funkčních míst větším než 2. Struktura vzniklého polymeru se liší od struktury monomeru. Reakce je obvykle komplikovaná přes mezistupně (meziprodukty) a je pomalá. Polyadicí se připravují polyuretany a epoxidové pryskyřice [2].

### 1.3 Molekulární struktury polymerů

#### ➤ *Lineární makromolekuly*

Obsahují stavební jednotky (se dvěma funkčními místy), které se řadí vedle sebe. Mohou tak vyplnit kompaktnější prostor a utvořit tzv. vysokohustotní polyethylen (HDPE). Vykazují vyšší stupně krystalinity. Jsou dobře rozpustné, tavitelné a zpracovatelné (lisování, vstřikování). Patří sem termoplasty a nevulkanizovatelné termoplastické elastomery.



Obr. 1.2 Lineární makromolekuly [2]

#### ➤ *Rozvětvené makromolekuly*

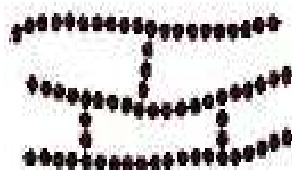
Mají na základním řetězci boční větve, které způsobují nižší hustoty těchto polymerů (LDPE-nízkohustotní polyethylen). Vlivem rozvětvení je uspořádanost do shluků nízká a hůře tak krystalizují, tj. mají nižší stupně krystalinity. Rozvětvení zhoršuje pohyblivost makromolekul a snižuje tak tekutost v roztaveném stavu, což má za následek horší zpracovatelnost. Boční řetězce způsobují oddálení sousedních makromolekul, což vede ke snížení mezimolekulárních sil a k zhoršení většiny mechanických vlastností (pevnost). Patří sem termosety, vulkanizovatelné elastomery, termoplasty a nevulkanizovatelné termoplastické elastomery [2].



Obr. 1.3 Rozvětvené makromolekuly [2]

➤ **Zesíťované makromolekuly**

Mají přímé nebo rozvětvené makromolekulární řetězce, které jsou mezi sebou propojeny vazbami, takže vytvářejí jednu nekonečnou makromolekulu-prostorovou trojrozměrnou síť, která znemožňuje tavitelnost a rozpustnost polymeru, dále způsobuje vysokou tvrdost, tuhost, odolnost proti zvýšené teplotě a křehkost. Síť je řídká, zkřížená u elastomerních vulkanizovaných kaučukových polymerů a hustá, prostorově zesíťovaná u vytvrzených termosetů. Patří sem termosety a vulkanizovatelné elastomery [2].



Obr. 1.4 Makromolekuly se zkříženými články [2]



Obr. 1.5 Prostorově zesíťovaná makromolekula [2]

## 2 Polymerní matrice a kompozity

### 2.1 Matrice

Rozlišujeme dva základní typy polymerních matric a to termosety a termoplasty. Polymerní matrice v kombinaci s vhodnou výztuží se používá především pro výrobu kompozitních materiálů.

#### 2.1.1 Termosety

U termosetu (užívá se i název reaktoplast) je změna z plastického do tuhého stavu nevratná.

Chemickou reakcí, účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel se vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Termoset je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný.

Termosety, jakými jsou například epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd, jsou obvykle dodávány ve formě viskózních tekutin. Vytvrzení termosetu probíhá buď za pokojové teploty nebo za zvýšených teplot. Způsob, kterým vytvrzování probíhá do značné míry ovlivňuje vlastnosti výsledného termosetu. Při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami. Vytvrzený termoset zůstává v tuhé fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti vysokým teplotám. Na druhé straně to ale zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost.

Termosety mají už dobře zavedené výrobní technologie, dobrou únavovou životnost a dielektrické vlastnosti.

Kompozity s termosetovými matricemi mají mezi konstrukčními aplikacemi vláknových kompozitů velkou převahu. Do skupiny polymerních termosetů užívaných jako matrice pro výrobu kompozit patří především nenasycené polyestery, epoxidy, vinylestery a fenoly.

#### ➤ *Nenasycené polyestery*

Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP) jsou nejčastěji používanou matricí pro vyztužené plasty zvláště v kombinaci se skelnou výztuží. Polyesterové pryskyřice mají dobré mechanické, chemické a elektrické vlastnosti. Polyestery jsou vhodné do mírně kyselého prostředí [2].



➤ **Methyl-methakryláty**

Modifikované methyl-methakrylátové pryskyřice mají vynikající vlastnosti a jsou nejčastěji používány v kombinaci s vysoce kvalitní výztuží, jako jsou karbonová vlákna, pro aplikace kde je požadována ohnivzdornost výrobku.

➤ **Epoxidy**

Epoxidy mají dobré mechanické vlastnosti. Jsou běžně používány s kvalitními výztužemi z uhlíkových nebo skelných vláken. Mají dobré elektroizolační vlastnosti v široké oblasti teplot. Použitím vhodných tvrdidel lze získat i vyšší teplotní odolnost až do 180 °C. Cenná je i jejich značná odolnost proti vodě, roztokům alkálií i kyselin a některým rozpouštědlům. Neobsahují škodlivý styren. Epoxidové pryskyřice se většinou vytvrzují polyadiční reakcí s lineárními, aromatickými nebo cykloalifatickými aminy. Pro dosažení vyšší teplotní odolnosti se k vytvrzování užívají anhydridy organických kyselin nebo vhodné amidy [2].

➤ **Vinylestery**

Vinylesterové pryskyřice (VE) kombinují nejlepší charakteristiky polyesterových a epoxidových pryskyřic. Vinylestery mají dobrou odolnost v kyselém i alkalickém prostředí, zvláště ve vysokých teplotách. Skelným vláknem vyztužené vinylesterové profily mají dobrou elektrickou a tepelnou izolaci. Na epoxidech založené vinylesterové pryskyřice mají dobrou chemickou odolnost ve zvýšených teplotách. Maximální doporučená provozní teplota je 90-150 °C [2].

### 2.1.2 Termoplasty

U termoplastu je změna z plastického do tuhého stavu vratná. Teprve v posledním desetiletí se intenzivně rozšířilo použití i termoplastové matrice, především do náročnějších kompozitních dílů. Umožnil to pokrok ve vývoji plastů vhodného typu.

Termoplasty jsou tuhé látky, které měknou a tekou při zvýšení teploty. Přesnou teplotu tání nelze určit, protože se jejich polymer skládá z makromolekul různé délky. Teplotní rozsah tání se pohybuje mezi 100 °C a 130 °C. Po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství. Matrice z termoplastů se obvykle zpevňují vlákny o délkách od 0,2 mm až po filamenty (kontinuální vlákna).

Jednotlivé makromolekuly termoplastu nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, které zaručují kohezní pevnost polymerního tělesa jsou většinou slabé. Řetězce jsou drženy u sebe pouze mezimolekulárními interakcemi [2].

Termoplasty jsou tvárné a dají se odlévat nebo lisovat. Disponují opakovatelným výrobním procesem, za normálních podmínek mají neomezený čas skladování, mají dobrou pevnost v tlaku, únavovou životnost, velmi krátkou dobu zpracování a výborné dielektrické vlastnosti. Absorbují vodu jen do 0,1 %. Tlak při jejich zpracování se pohybuje do 2 MPa. Spojují se lepením, mechanicky nebo svařováním.

Mezi nejvíce používané termoplasty patří pro běžné výrobky polypropylen (PP) a pro konstrukční plasty polyamidy (PA). Dále uvádím příklady některých vysoce jakostních termoplastů, užívaných především pro letecké komponenty. Mezi které se řadí [3]:

➤ ***Polyetheretherketon (PEEK)***

Byl první termoplast s vyššími termomechanickými charakteristikami, který začal být používán jako matrice. To bylo v 80tých letech, kdy se hledala náhrada za termosetová pojiva s tehdy velmi nízkou rázovou odolností. Technologie zpracování PEEK je však velmi obtížná a materiál je relativně drahý. Určité aplikace byly v té době pouze na vojenských letounech.

➤ ***Polyeterimid (PEI)***

Začal se používat v roce 1989. Jeho výhodou jsou výborné mechanické vlastnosti a nehořlavost, ale nevýhoda je v nižší chemické odolnosti.

➤ ***Polyfenylensulfid (PPS)***

Začal se používat v roce 1997. Vyznačuje se dobrou zpracovatelností.

➤ ***Polyeterketonketon (PEKK)***

Začal se používat v roce 2003. Přináší výborné termomechanické charakteristiky při dobré zpracovatelnosti.

## 2.2 Výztuže

➤ ***Skleněná vlákna***

Jsou nejvíce používaná. Vyrábí se tavením sklářského kmene, což je směs křemenného písku, vápence, potaše a collemanitu. Chemické složení sklářského kmene se liší podle typu skla. Pro polymerní kompozity se používá bezalkalické sklo typu E, druhé hydrolytické třídy. Sklářský kmen se taví přibližně při 1400 °C a z taveniny se přímo vytahují elementární vlákna o průměru 5 až 25 nanometru. Ihned za horka se nanáší na monovlákna přímá apretace, která obsahuje vazební prostředky zvyšující adhezi mezi vlákny a maticí a obsahuje lubrikační složku, která vlákna maže pro snadnější textilní zpracování a zároveň chrání jejich povrch

před mechanickým poškozením. Vlákna se druží do pramenů, které se navíjejí na kokony, které jsou pak výchozím polotovarem pro další zpracování buď na pramence (roving), které se užívají pro technologii stříkání, tažení, navíjení, výrobu pramencových tkanin, vícesměrných výztuží a nebo na zpracovávání jako příze používané při výrobě tenkých tkanin a speciálních hustých tkanin pro elektroizolační účely. Část pramenců se zpracovává sekáním na délku 50 mm a výrobu pramencových rohoží, což je plošný útvar s náhodně orientovanými vlákny. Další část pramenců se seká na délku 2-6 mm pro výrobu premixů a vyztužování termoplastů [4].

➤ **Aramidy (Kevlar)**

Jedná se o výztuže na bázi aromatických polyamidů. Používají se ve formě rovingu o různé jemnosti nebo tkanin a to samostatně nebo jako hybridní v kombinaci se skleněnými nebo uhlíkovými vlákny. Oproti skleněným vláknům jsou aramidy mnohem lehčí, pevnější a mají schopnost absorbovat energii. Kompozity vyztužené aramidovými vlákny se proto používají pro dynamicky namáhané aplikace zejména v dopravních prostředcích, dále jako ochranná vrstva proti střelám ve vojenské či bezpečnostní technice [4].

➤ **Uhlíková vlákna**

Uhlíková vlákna se vyrábí buď z polyakrylonitrilových (PAN) vláken nebo z pyrolyzních olejů a smol vznikajících při destilaci ropy. V případě PAN vláken je již výchozí materiál ve formě vláken, která se v kontinuálním procesu preoxidují a následně karbonizují při teplotách 1200-1400 °C v inertní atmosféře u vysokopevných typů nebo podstupují další operaci při teplotách 2200-3000 °C za vzniku grafitické struktury u vysokomodulových typů. U smol jako výchozího materiálu je třeba tuto surovinu nejprve zvláknit a další postup karbonizace nebo grafitizace je už podobný jako u (PAN). Uhlíková vlákna se používají ve formě pramenců o různé jemnosti. Vzhledem k jejich vysoké pevnosti, nízké váze a vysoké ceně se uhlíková vlákna používají pro špičkové aplikace, převážně v kombinaci s epoxidovými pryskyřicemi jako maticí pro výrobu sportovních potřeb, lodí, závodních automobilů a výrobků pro leteckou a kosmickou techniku [4].

➤ **Přírodní vlákna**

Jedná se o vlákna z obnovitelných zdrojů, zejména na bázi celulózy, len, konopí, bavlna, juta. Nalézají uplatnění jako levnější alternativa skleněných vláken při výrobě pevnostně méně náročných a přitom lehkých dílců např. v interiérech automobilů. Používají se ve formě pramenců a nití, netkaných materiálů-rohoží nebo tkanin. K přírodním vláknům lze zařadit i

minerální vlákna, kde se nejvíce rozšířila čedičová (bazaltová) vlákna, která se vyznačují vysokými mechanickými pevnostmi, chemickou a teplotní odolností [4].

## 2.3 Kompozit

Kompozit je materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více složek o výrazně se lišících fyzikálních a chemických vlastnostech.

Vyztužené plasty mají ve srovnání s jednotlivými komponentami, tj. vlákny (výztuhou) a pryskyřicí (polymerní matrice-pojivo), podstatně odlišné unikátní vlastnosti. Nevyztužená pryskyřice má nízkou hustotu a je snadno zpracovatelná, ale má nízké pevnostní charakteristiky. Vlákna mají sice požadovanou tuhost a pevnost, jsou však velmi křehká a náchylná k poškození, navíc je velmi obtížné udržet je v požadovaném prostorovém uspořádání. Jestliže však vyrobíme kompozitní materiál tím, že prostorově vhodně umístíme skleněná, uhlíková či organická vlákna v pryskyřici (polyesterové, vinylesterové, epoxidové), dostaneme zcela nový materiál s vlastnostmi nedosažitelnými samotnými těmito komponentami.

Použitím kompozitu místo tradičního materiálu, jako je například ocel, dochází k značnému snížení hmotnosti. To je dáno nízkou hmotností vlastního kompozitu, specifickými vlastnostmi jednotlivých složek a možností vytvořit kompozit přímo pro daný účel. Protože jde o kombinaci materiálů, můžou se kompozity navrhovat s ohledem na požadované specifické vlastnosti, což může přinášet řadu výhod v porovnání s tradičními materiály, např. odolnost proti chemikáliím, elektrické, teplotní a izolační vlastnosti. Obecně tyto vlastnosti závisí na typu použité pryskyřice. Další výhodou je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost změnou prostorového uspořádání výztuže, jejího druhu, poměru mezi obsahem výztuže a pojiva a technologií výroby.

Použitím tedy stejných základních komponent, tj. vlákna a pryskyřice, můžeme vyrobit velkou řadu odlišných materiálů s širokým rozsahem pevností, která se pohybuje většinou mezi 250-900 MPa. Kompozitní materiály všeobecně vykazují dobré tepelné a elektrické charakteristiky při zachování elektromagnetické propustnosti [4]

Základ kompozitu tvoří:

➤ **matrice (pojivo)**

udržuje vyztužující vlákna v požadované poloze, zajišťuje přenos sil mezi všemi vyztužnými vlákny, dává materiálu potřebné fyzikální a chemické vlastnosti (elektroizolační a tepelné vlastnosti, chemickou odolnost). Jako matrice pro kompozity se nejčastěji používají

nenасыенé polyestery (UP-*unsaturated polyesters*), vinylestery (VE), epoxidy a fenolické pryskyřice pro kompozity s výrazně sníženou hořlavostí. Z celkového objemu pryskyřic světově zpracovávaných při výrobě vláknových kompozitů připadá 75 % na nenасыенé polyestery, 20 % tvoří vinylestery a 5 % tvoří speciální pryskyřice (fenolické, epoxidy, vysokoteplotní pryskyřice). Z hlediska klasifikace polymerních matric užívaných v kompozitních materiálech rozlišujeme dva jejich základní typy a to termosety a termoplasty.

#### ➤ *vyztužující vlákna*

doávají kompozitu pevnost, tuhost, blokují vznik nebo růst trhlin ve struktuře kompozitu

Principem vlastního vláknového vyztužení je skutečnost, že vyztužující vlákna mají o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s pojivem (polymerní matricí) a při vnějším namáhání se deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní mezi vláknem a polymerem, které v případě adheze mezi oběma komponentami umožňují přenos veškerého napětí z nepevné matrice do vláken. Ta jsou pak schopna nést veškerá napětí působící na kompozitní díl, takže nepevné ale deformovatelné pojivo je prakticky bez napětí [4].

Vláknové polymerní kompozitní materiály jsou ceněny a používány pro svou lehkost při zachování svých vysokých hodnot pevnosti a tuhosti. Obecně platí, že mechanické vlastnosti kompozitu stoupají se zvyšujícím se obsahem vyztužující složky až do podílu 80 % [4].

Aby se dobře využily pevnosti vláken, musí se zabezpečit dobrá adheze mezi vlákny a matricí a tím i dokonalý přenos síly z matrice na výztuž, a proto musí být všechna vlákna dokonale smočena v pojivu. Vlákna se proto na povrchu chemicky upravují, aby se na rozhraní mezi matricí a vláknem vytvořily pevné chemické vazby. Přidávají se proto v malém množství aditiva, tj. látky, které příznivě upravují některé vlastnosti pojiv, tj. zlepšují smáčení vláken pryskyřicí a ulehčují odvzdušnění pryskyřic, dále se mohou přidat antioxidanty a UV absorbery, které zpomalují stárnutí a degradaci polymerů. Dále se mohou přidávat plniva, což jsou malé, pevné částice inertních materiálů, které se přidávají do pojiva s cílem zvýšit pevnost, tvrdost, tvarovou stálost, zlepšit zpracovatelnost, snížit hořlavost a smrštění a také pro celkové zlevnění vlastního produktu. Nejužívanějšími plnivy jsou uhlíčan vápenatý, mastek, kaolin, křemenná moučka. Musím rovněž zmínit při produkci kompozitů používání tzv. separátorů, kteří usnadňují vyjímání vytvrzených kompozitních výrobků z forem nebo se používají jako oddělovací vrstvy v kontinuálních procesech.

Charakteristickým rysem kompozitů oproti homogenním materiálům je také jejich anizotropie, tj. vlastnosti kompozitu silně závisí na směru uložení a orientaci výztužných vláken. Tuto vlastnost ilustruje polární diagram pevnosti v tahu pro daný kompozit.

Slabší stránkou kompozitů je jejich recyklace. Kompozity jsou směsné materiály, jejichž třídění a dělení na jednotlivé složky je velmi nákladné, a proto dosud jediné možné použití opotřebovaných kompozitních dílů je jejich spalování a tedy použití jako topivo.

Níže uvádím tabulku pro porovnání některých vlastností:

	<b>Kompozity</b>	<b>Ocel</b>	<b>Hliník</b>
Pevnost v tahu [MPa]	250-900	480-600	290
Modul pružnosti [GPa]	17-45	206	69-75
Tepel.vodivost [W/K.m]	0,0-0,7	52-63	84-170
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,6-2,0	7,85	2,7
Prodloužení při lomu [%]	~ 2		
Pevnost v ohybu [MPa]	~ 750		
Pevnost v tlaku [MPa]	~ 400		
Specifický odpor [Ohm/m]	10 <sup>12</sup>		
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,6–2,0		
Barcolova tvrdost	40–55		

*Tab. 2.1 Porovnání některých vlastností kompozitů [4].*

### 3 Sledování vytvrzovacího procesu

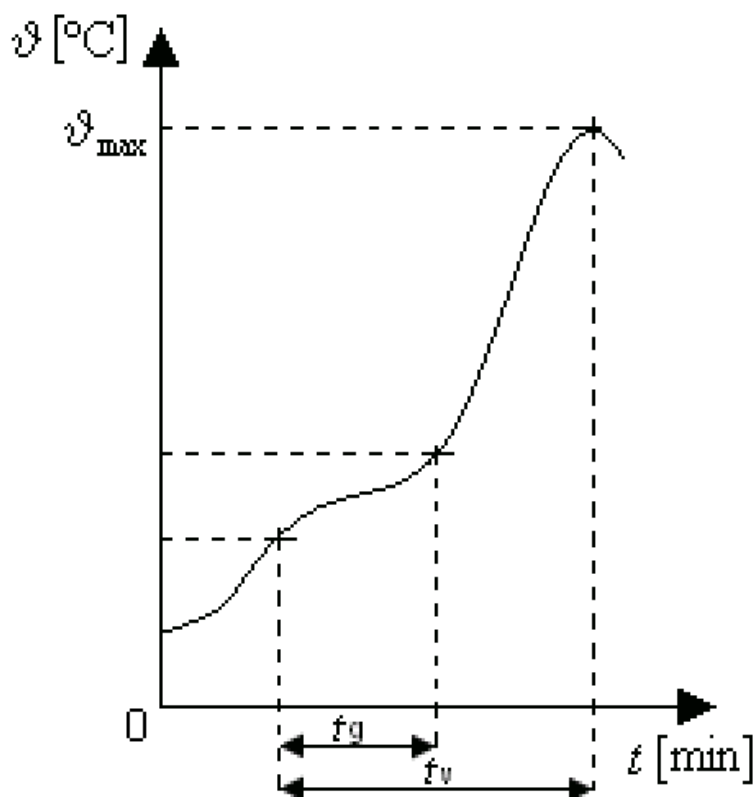
Jak už bylo v úvodu uvedeno, možnost sledování (monitoringu) vytvrzovacího procesu polymerních materiálů zlepšuje výslednou kvalitu tohoto procesu. Sledováním získáváme nad tímto procesem kontrolu, speciálně v případě on-line monitoringu, tzn. monitoringu v reálném čase. V celém procesu se pak dokážeme časově lépe orientovat a známe tak neustále momentální stav vytvrzovaného materiálu. Víme o všech důležitých změnách fyzikálního nebo chemického charakteru, které se na sledovaném polymeru vyskytují v průběhu jeho vytvrzování a jsou pro nás důležitým mezníkem v průběhu tohoto procesu, pro možnost jeho ovlivnění (gelace, vitrifikace, stupeň vytvrzení, degradace atd.). Jsme proto následně schopni opakovaně zajišťovat požadované výsledné vlastnosti vytvrzovaného materiálu. Nejznámější techniky monitoringu v současné době rozdělujeme na tepelné (sledování teploty a tepelného toku), elektrické, ultrazvukové a optické.

#### 3.1 Technologie vytvrzování

Vytvrzovací proces se skládá pro výrobce ze dvou důležitých časových intervalů. Nejdříve je to interval, kdy polymer začíná během procesu houstnout tzv. gelovatí a je ho možné v této fázi ještě tvarově ovlivňovat, např. plnit ho do formy. Druhý interval je časový úsek, kdy s polymerem již není možná další manipulace, nabývá na tvrdosti a je potřeba v tomto intervalu ve správném čase proces zastavit tak, aby výsledný polymer nebyl přetvrzen a zároveň ani nedotvrzen a měl požadované vlastnosti.

Nenasycené polyesterové pryskyřice a vinylestery, kde je síťujícím monomerem styren, se vytvrzují exotermní radikálovou kopolymerací za využití dvojných vazeb v řetězci polyesterových jednotek a styrenu. Doba mezi přidáním iniciátoru v případě polyesterů a tužidla v případě epoxidů a počátkem vytvrzovací reakce tj. počínajícím vzrůstem viskozity systému se nazývá dobou zpracovatelnosti směsi. Může se volbou iniciátoru, urychlovače a jejich množství resp. volbou tužidla pohybovat od několika minut do několika hodin (u epoxidů). Doba zpracovatelnosti směsi je pro danou technologii jedním z určujících faktorů. V některých případech, zejména u polyesterových pryskyřic, je třeba vytvrzovací reakci z technologických důvodů v náběhové nebo vytvrzovací fázi zpomalit. K tomuto účelu slouží inhibitory. Při vytvrzování pryskyřic dochází k reakčnímu smrštění, se kterým je třeba při konstrukci kompozitních dílů počítat. U čisté polyesterové pryskyřice se jedná až o 7 % objemového smrštění, u epoxidu 4 %. Tyto hodnoty se snižují u kompozitů se zvyšujícím se

obsahem výztuže. Velikost smrštění lze rovněž snížit pomalejším vytvrzováním a nižším uvolňováním reakčního tepla.



Obr. 3.1 Vytvrzovací charakteristika

$T_g$  – doba zgelovatění,  $T_v$  – vytvrzovací doba,  $T_{max}$  - maximální teplota

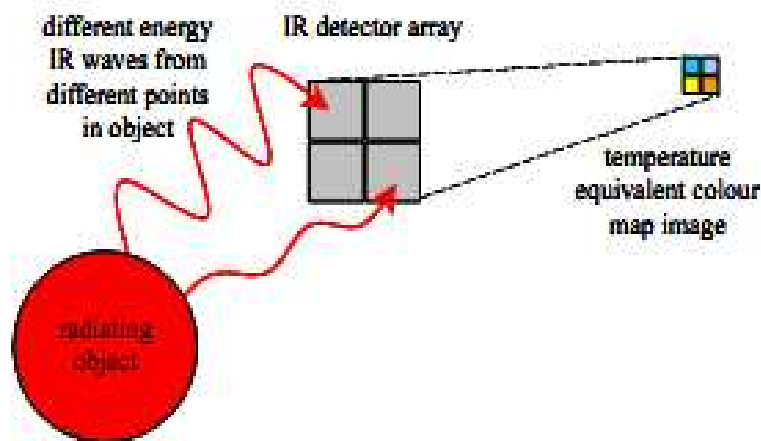
### 3.2 Teplotní monitoring

Teplota je nejjednodušší a nejzákladnější vlastnost, která se měří v průběhu vytvrzování materiálu. Technologie jejího měření je dobře zavedena s dostupnou širokou škálou senzorů a metod pro její stanovení v potřebném rozsahu citlivostí. Změření nejvyšší teploty a času potřebného k jejímu dosažení může být použito k ověření správného průběhu vytvrzování. Monitorovací proces porovnává naměřenou teplotu se zadanou vytvrzovací teplotou materiálu. Pokud je teplota příliš nízká nebo vysoká polymer bude buď nedotvrzen nebo přetvrzen. Optimální teploty materiálu v průběhu celého procesu vytvrzování proto musí být známy předem. Tato technika je závislá na dobré shodě podmínek mezi referenčním a aktuálním měřením [5]. Dále uvádím některé z nejčastěji používaných metod měření teploty.



➤ **Termovizní měření teploty**

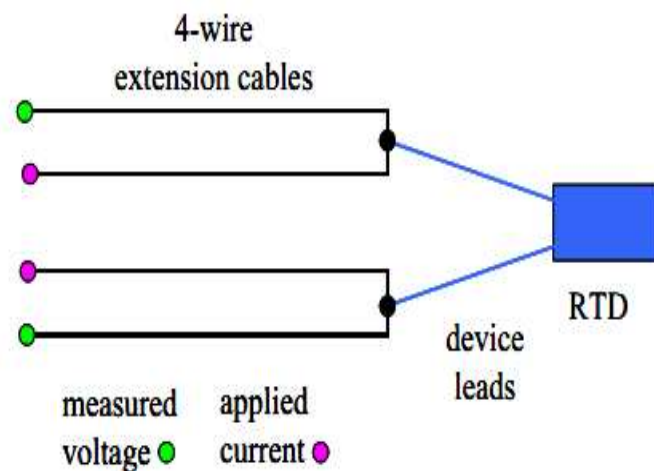
Je to bezkontaktní metoda, kde infračervené záření (IR) vycházející z vytvrzovaného polymeru je zobrazováno na 2D poli s IR detektory záření a převádí tyto zjištěné energetické hladiny do teplotního obrazu pomocí barevné škály. Používané detektory pro správnou funkci často vyžadují kryogenní chlazení.



Obr. 3.2 Termovizní měření teploty [5]

➤ **Měření teploty teplotně závislým odporem**

Je metoda založena na měření odporu článku, jehož odpor se mění v závislosti na teplotě a my předem hodnotně známe tuto závislost. V obvyklém případě odpor článku v širokém rozsahu s rostoucí teplotou lineárně narůstá. Tato metoda nabízí dobrou opakovatelnost, stabilitu a nízké náklady. Pro dobrou teplotní kompenzaci přívodních vodičů, které by mohly ovlivňovat přesnost měření, se využívá čtyřvodičové zapojení.



Obr. 3.3 Měření teploty teplotně závislým odporovým článkem [5]

➤ **Měření teploty termochromatickými přípravky**

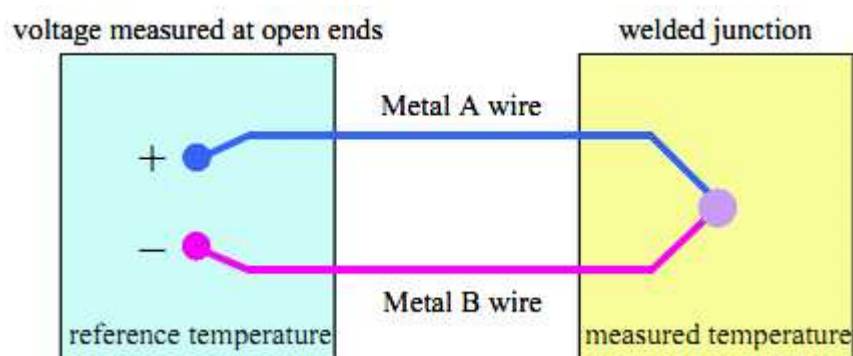
Tato metoda měření teploty přípravku používá pro zjištění teploty buď termochromních nálepek, které po dosažení předem známé teploty změni svou barvu nebo termochromních nálepek z tekutých krystalů, které mění svou barvu s teplotou průběžně a jsou použitelné opakovaně. Jedná se o jednoduchou a levnou metodu.



Obr. 3.4 Měření teploty termochromatickými přípravky [5]

➤ **Měření teploty termočlánky**

Termočlánky patří mezi nejrozšířenější teplotní senzory. Skládají se ze dvou různých kovových vodičů spojených v místě měřeného místa teploty. V závislosti pak na velikosti rozdílu teplot mezi místem jejich spojení a místem jejich volných konců, kde udržujeme referenční teplotu, se v nich vytváří termoelektrické napětí. I přes nelinearity výstupu jsou převody dobře známy a často už vestavěné do údajů záznamového zařízení. Metoda je levná, s rychlou odezvou, nevyžaduje externí napájení a může se využít i pro měření vysokých teplot.



Obr. 3.5 Měření teploty termočlánky [5]

### ➤ *DSC monitoring*

DSC monitoring neboli diferenciální snímací kalorimetrie je termoanalytická metoda, založena na sledování rozdílu tepelného toku mezi referenčním a sledovaným vzorkem, který vzniká z důvodu změn entalpie ve sledovaném vzorku v průběhu jeho vytvrzování. Referenční vzorek má požadovaný stupeň vytvrzení, kterého chceme dosáhnout i u sledovaného vzorku. Naměřené DSC křivky pak poskytují informaci o absorbovaném teple sledovaného vzorku jako funkce času nebo teploty, z čehož jsou pak získány potřebné informace o správném stupni jeho vytvrzení. Nedotvrzený vzorek absorbuje více tepla než vzorek referenční a naopak přetvrzený méně. Výhodou DSC metody je její rychlost a přesnost. Jedná se ovšem o off-line metodu, tzn. měření se provádí, až po vytvrzení daného vzorku. U této metody jsou rozeznávány dva teplotní programy a to izotermní scan, který spočívá v udržování konstantní teploty během celého měření a zaznamenávání rozdílu tepelného toku pro vzorek a referenční vzorek potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu a dále dynamický scan, kdy je teplota během měření lineárně zvyšována [6].

## 3.3 Monitoring elektrických vlastností

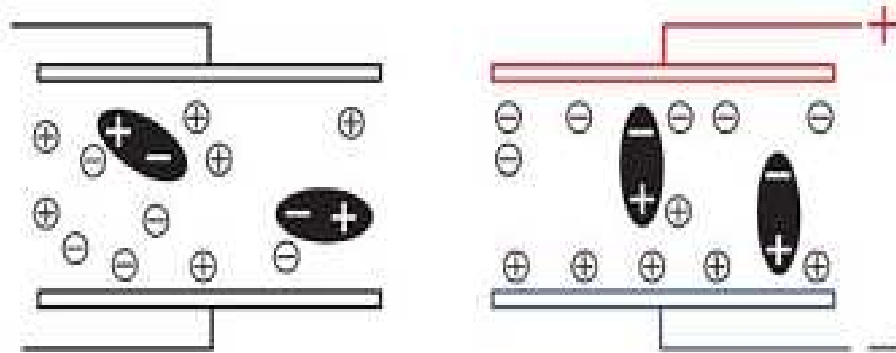
### ➤ *Dielektrický monitoring*

Dielektrický monitoring (DEA) se používá hlavně pro monitoring fáze gelace materiálu. U této metody se většinou měří iontová vodivost tvrzeného materiálu. Ionty, které jsou obsaženy většinou jen v malém množství v materiálu se snaží migrovat k elektrodě s opačnou polaritou, ale rychlost jejich migrace je zpomalována narůstající viskozitou (gelováním), která brání jejich pohybu a z tohoto důvodu úměrně k tomu klesá iontová vodivost v materiálu, respektive narůstá impedance. Tato závislost je vyjádřena obecně známým vzorcem  $\eta = A \cdot \sigma^{-B}$  kde  $\eta$  je viskozita,  $\sigma$  je iontová vodivost a A a B jsou konstanty závislé na typu tvrzeného materiálu a teplotě.

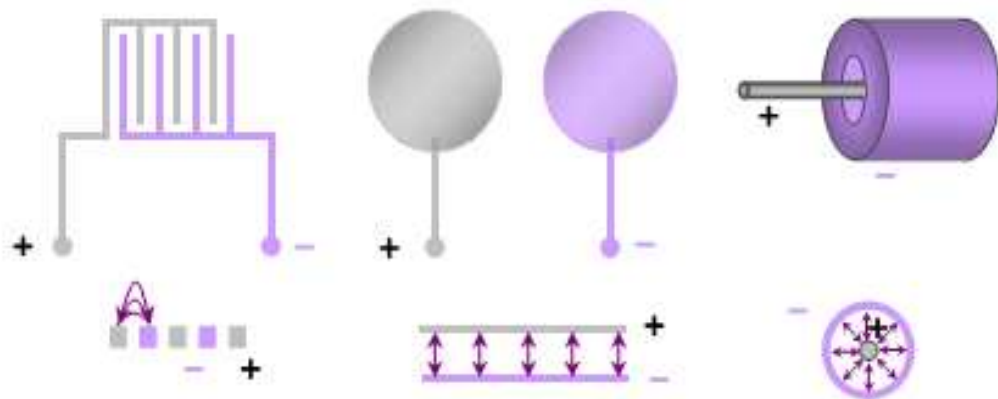
Pro měření se používá střídavé napětí o frekvencích v rozsahu 0,1 Hz až 100 kHz. Z postupných změn v amplitudě a fázovém posunutí mezi proudem a napětím a dále změn v hodnotách ztrátového činitele  $\tan \delta$ , což je poměr imaginární a reálné části komplexní permitivity materiálu, je možné odvodit korespondující stupeň viskozity tvrzeného materiálu.

Pro monitoring se většinou používá dvou typů senzorů. Kapacitní, kde všechen sledovaný materiál je umístěn mezi dvě vodivé desky (elektrody) a my následně dostáváme průměrnou hodnotu dielektrika (stupeň vytvrzení) pro celý tvrzený materiál a dále senzory interdigitální, které se umísťují individuálně do různých míst v materiálu podle potřeby a my pak dostáváme

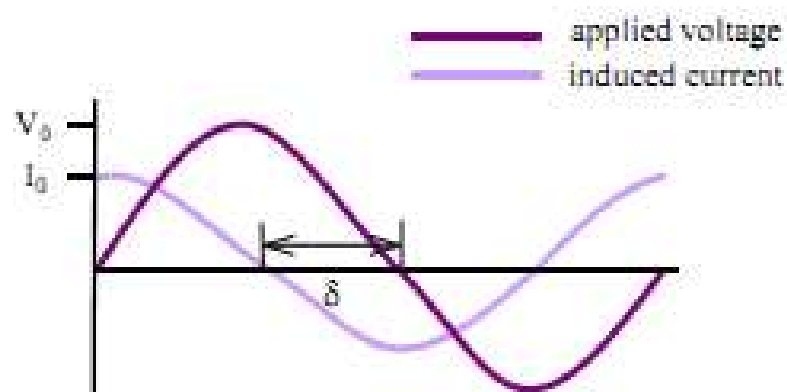
hodnotu vytvrzení přímo pro dané místo v případech, kdy tvrzení neprobíhá v celém materiálu stejně.



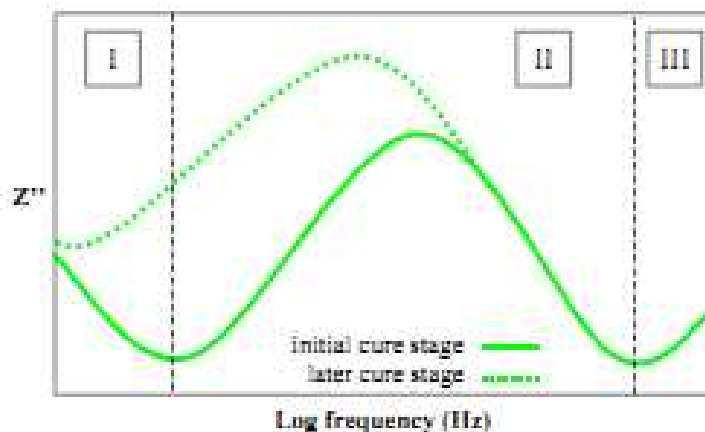
Obr. 3.6 Chování iontů a dipólů (dipólových molekul) v dielektriku [5]



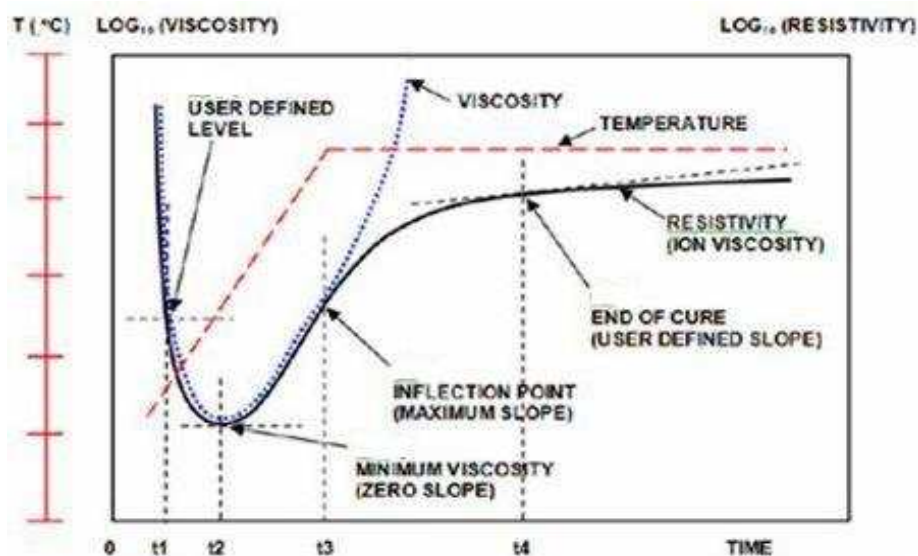
Obr. 3.7 Druhy používaných dielektrických senzorů –hřebenový, -deskový, -koaxiální. U hřebenového senzoru je, na rozdíl od deskového senzoru, garantovaná stejná vzdálenost elektrod, i při působení vnějších tlaků a sil na tvrzený materiál [5]



Obr. 3.8 Fázový posun mezi napětím a proudem závislý na stupni viskozity materiálu [5].



Obr. 3.9 Závislost impedance na frekvenci a stupni viskozity [5].



Obr. 3.10 Proces tvrzení a jeho monitoring dielektrickou metodou [7]

### 3.4 Ultrazvukový monitoring

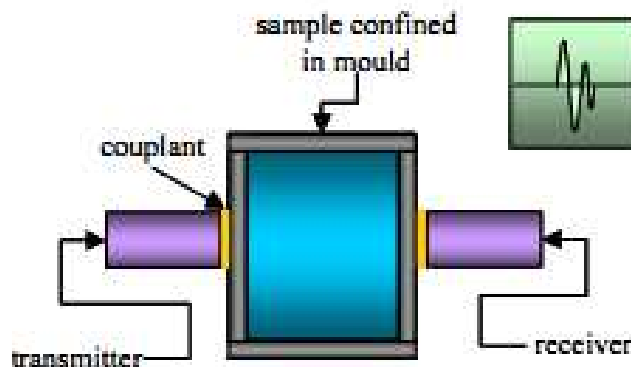
Je to preferovaná metoda monitoringu. Dosahuje velmi dobrých výsledků. Tato metoda je založena na měření rychlosti ultrazvukové vlny procházející přes sledovaný vytvrzovaný materiál. Vychází z fyzikálního zákona, který definuje, že rychlost šíření zvukové vlny ( $v$ ) v materiálu je závislá na hustotě ( $\rho$ ) a modulu pružnosti ( $E$ ) daného materiálu.

Platí pak, že  $E = \rho \cdot v^2$ . V průběhu vytvrzování se tyto hodnoty v materiálu mění a v závislosti s tím i rychlost šíření ultrazvukové vlny. Ze vzorce plyne, že pro určení modulu pružnosti je potřeba znát hustotu materiálu, alespoň její hrubý odhad. Hlavní aspekt pro správný výsledek má ale přesné odměřování rychlosti, která je ve vzorci uplatněna v druhé mocnině. Rychlost šíření se zvyšuje s nárůstem stupně vytvrzení a my tím dostáváme

okamžitý údaj o mechanické pevnosti materiálu a nepřímo tak i o stupni jeho vytvrzení.

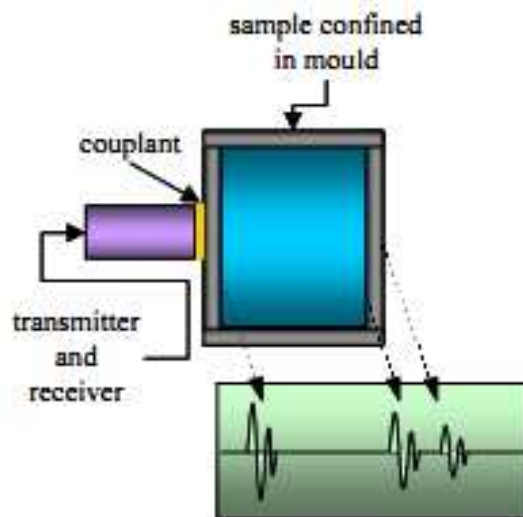
Výhodou ultrazvukového monitoringu je jeho neinvazivnost, tzn. nemusíme zavádět žádné senzory přímo do sledovaného vzorku a tím narušovat jeho strukturu. Je to jeden z hlavních důvodů, proč je tato metoda monitoringu často upřednostňována před jinými metodami. Další výhodou je přijatelná cena a možnost on-line monitoringu, tzn. použití přímo při samotném vytvrzování.

Používá se většinou metoda s odděleným vysílačem a přijímačem (through-transmission method), kde vysílač vysílá v pravidelných časových intervalech ultrazvukový puls, který je přijímán v synchronizaci s ultrazvukovým přijímačem umístěným v ose s vysílačem za tvrzeným materiálem. Pro uspokojivou věrohodnost monitoringu je zapotřebí, aby se časová rozlišitelnost synchronizace dat mezi vysílačem a přijímačem pohybovala zhruba kolem jedné nanosekundy.



Obr. 3.11 Ultrazvukový monitoring [5]

V případě nemožnosti umístění přijímače s osou vysílače za vytvrzovaný materiál se používá tzv. ozvěnová metoda (pulse-echo), při které je vysílač i přijímač umístěn ve stejném pouzdře. Nastavení tohoto uspořádání je ale obtížnější. Vyslaný ultrazvukový signál je potřeba, aby se alespoň částečně odrazil od rozhraní materiál-vzduch na opačné straně materiálu a putoval zpět do přijímače. Při větší tloušce materiálu může ovšem už útlum signálu znemožnit použití této metody. Rovněž v silně nehomogéním materiálu (např. kompozit se skelnými vlákny) je obtížné zohledňovat několikanásobné falešné ultrazvukové odrazy, vznikající od nehomogenit v materiálu. Signál je obecně v těchto případech potřeba podrobněji analyzovat, případně filtrovat pro dosažení věrohodných výsledků [5].



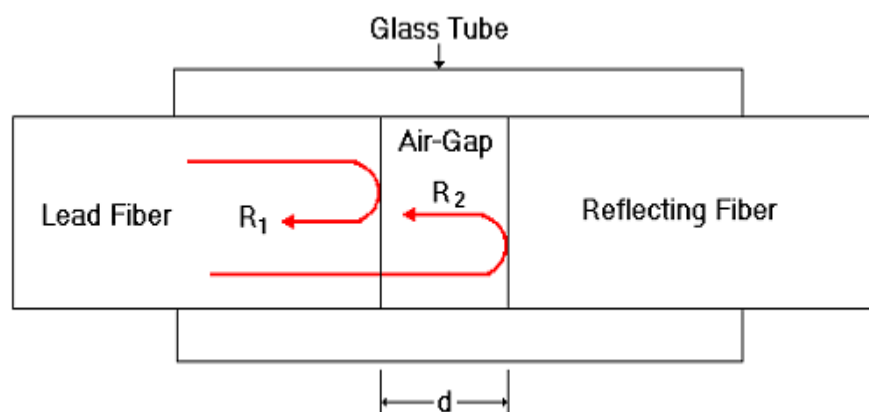
Obr. 3.12 Ultrazvukový monitoring - ozvěnová metoda [5]

### 3.5 Optický monitoring

Do metod optického monitoringu, které se doposud osvědčily se svými výsledky při sledování vytvrzovacího procesu, spadá metoda měření refrakčního indexu, spektroskopická metoda a metoda měření silového stresu působící na optická vlákna vložená do vytvrzovaného materiálu.

#### ➤ Metoda měření silového stresu

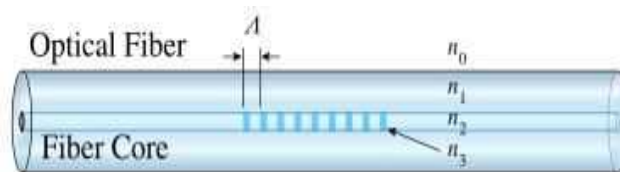
Metoda měření silového stresu používá dva typy optického senzoru a to buď tzv. Extrinsic Fabry-Perot senzor na obr. 3.13 nebo senzor s Braggovou mřížkou na obr. 3.14.



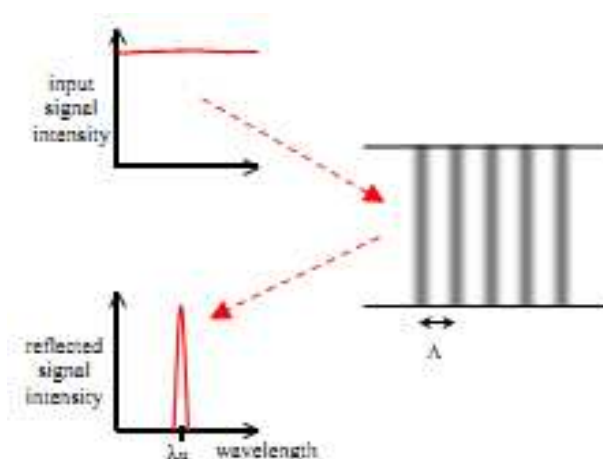
Obr. 3.13 Extrinsic Fabry-Perot senzor [8]

Světlo z širokopásmového světelného zdroje je vedeno optickým vláknem, kde na jeho konci se jeho část (zhruba 4 %) odrazí (tj. část R1) a putuje zpět, zbylá část tohoto světla (část R2) ovšem prochází do vzduchové mezery a odrazí se až od reflektivního vlákna za touto vzduchovou mezerou. Paprsek R2 tedy oproti paprsku R1 putuje delší vzdálenost a to o dvojnásobek délky vzduchové mezery ( $d$ ) a z tohoto důvodu vzniká mezi paprsky R1 a R2 fázový posun, který měříme. Vzhledem k tomu, že optické vlákno je umístěno ve vytvrzovaném materiálu, který mění fyzicky svojí strukturu, působí z tohoto důvodu na něho síly, díky kterým se délka vzduchové mezery úměrně mění a tím i fázový posun mezi paprsky R1 a R2. Z okamžité velikosti vzduchové mezery jsme pak schopni se časově orientovat během vytvrzovacího procesu. Metoda je velice citlivá, rozliší změny v délce 0.1 nm. Optické vlákno je zhotoveno tak, aby velikost vzduchové mezery byla teplotně nezávislá (zhruba do 180 °C) a měření tak nebylo zatěžováno teplotní chybou.

Naproti tomu druhý typ senzoru pro měření silového stresu v materiálech, využívající princip Braggovi mřížky umístěné v optickém vlákně na obr. 3.14, je silně teplotně citlivý a proto se jeho výstupní informace musí kompenzovat.



Obr. 3.14 Braggova mřížka v optickém vlákně [5]

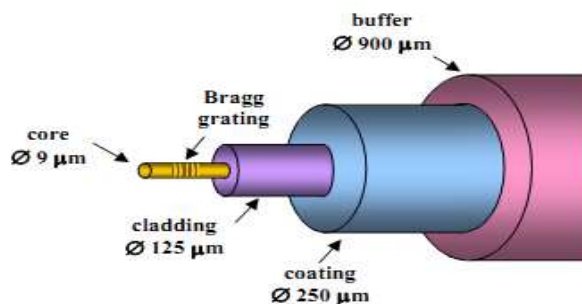


Obr. 3.15 Princip senzoru s Braggovou mřížkou [5]



Světlo je i v tomto případě vedeno z širokopásmového světelného zdroje optickým vláknem, uvnitř kterého je umístěna mřížka tvořena úzkými proužky, od kterých se vstupující světlo odráží zpět. Zpět se ovšem vrací jen určitá jeho spektrální část a o určité vlnové délce, která závisí na vzájemné vzdálenosti uvedených proužků ( $\Lambda$ ) a indexu lomu samotného optického vlákna  $\eta_{\text{eff}}$ . Pak vlnová délka vracejícího světla je  $\lambda_B = 2\eta_{\text{eff}} \cdot \Lambda$ . Proužky vlastně působí na vstupující světlo jako filtr. Pokud optické vlákno následně vystavíme silovému stresu, ovlivníme tím vzdálenost proužků a tím i vlnovou délku vracejícího se světla, jak je vidět na obr. 3.15.

Platí pak, že  $\Delta\lambda_B = \lambda_B(K \cdot \Delta\epsilon + \beta \cdot \Delta T)$ , kde  $K$  je vlnově-stresový citlivostní koeficient (bývá kolem 1 pm/mikrostres) a  $T$  je vlnově-teplotní citlivostní koeficient, který se pohybuje kolem 10 pm/°C). Z této informace jsme pak schopni určit stupeň vytvrzení sledovaného materiálu. Typická realizace senzoru s Braggovou mřížkou je zobrazena na obr. 3.16.



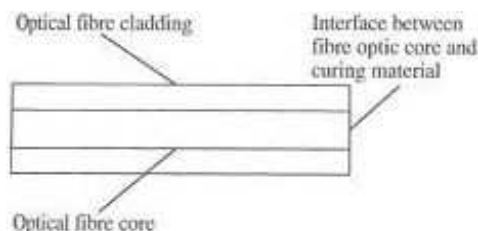
Obr. 3.16 Realizace senzoru s Braggovou mřížkou [5]

### ➤ *Metoda měření refrakčního indexu*

Další optická metoda monitoringu spočívá v měření refrakčního indexu vytvrzovaného materiálu. Používá se pro sledování posledního stadia tvrzení, tj. v době kdy už proběhly veškeré chemické reakce v materiálu spojené s vytvrzovacím procesem a materiál je už tak všude chemicky stejnorodý a nabývá na konečné tvrdosti. Refrakční index vytvrzovaného materiálu narůstá úměrně s postupujícím stupněm jeho vytvrzení. Pro měření se opět využívá optického vlákna a to v podobě reflektivního senzoru obr. 3.17 nebo evanescentního senzoru obr. 3.18.

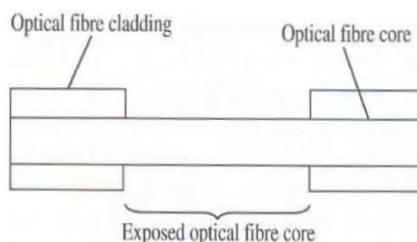
Reflektivní senzor, který je známý i pod jménem Fresnelův senzor, je vlastně optické vlákno, kde jeden z jeho konců je vnořen do vytvrzovaného materiálu. Zde pak vzniká optické rozhraní mezi vláknem a materiálem o různém refrakčním indexu. Vyslaný světelný puls do optického vlákna se pak od tohoto rozhraní více nebo méně odráží zpět ke zdroji v závislosti na momentální velikosti refrakčního indexu vytvrzovaného materiálu a jeho rozdílu od

refrakčního indexu optického vlákna. Z míry odrazu světelného pulsu lze pak odvodit míru vytvrzení.



Obr. 3.17 Reflektivní senzor (Fresnelův senzor) [1]

Stejný princip používá i evanescentní senzor na obr. 3.18, kde ale materiál je v kontaktu s optickým vláknem v celé délce jeho obnažení (bývá to 15 až 20 cm). Evanescentní senzory využívají interakci detekovaných veličin se světlem, které prochází tímto optickým pláštěm vlnovodu. Obalem standardních vláken se šíří zhruba 1 % celkového šířeného výkonu a evanescentní vlna proniká do obalu na vzdálenost řádově několik  $\mu\text{m}$ . Intenzita odraženého a evanescentního světla je pak opět závislá na rozdílu refrakčních indexů mezi materiálem a optickým vláknem.



Obr. 3.18 Evanescentní senzor [1]

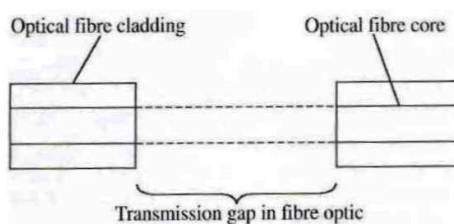
### ➤ Spektroskopická metoda

Spektroskopická metoda, která také patří do optických metod, se používá především pro monitoring počáteční fáze vytvrzovacího procesu, v době kdy v materiálu ještě probíhají chemické reakce spojené s vlastním průběhem vytvrzování. Pomocí této metody se pak ověřuje správnost průběhu těchto reakcí a zdali nastaly v celém rozsahu tvrzeného materiálu.

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Jde vlastně o spektrální analýzu sledovaného materiálu, v časové nebo frekvenční oblasti, sleduje se tak zastoupení energetických hladin pro jednotlivé frekvence a tím obsah jim odpovídajících chemických prvků.

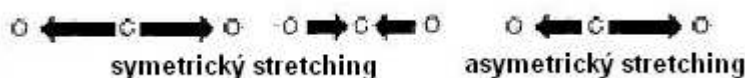
V poslední době se prosazuje i monitoring infračerveného záření v blízkosti viditelného spektra, tzv. **NIR** monitoring. Jedná se o spektrum o vlnových délkách 800 až 2500 nm. Důvod je ten, že mnoho rezonančních a harmonických frekvencí pro CH, NH, OH molekuly leží právě v tomto pásmu a proto je snaha o jeho detailnější analýzu.

Pro monitoring spektroskopickou metodou se používají ve většině případů opět optická vlákna, buď už zmiňovaný evanescentní senzor na obr. 3.18 nebo přenosový senzor na obr. 3.19, u kterého je ovšem nutné zajistit, aby oba jeho konce ležely v ose.

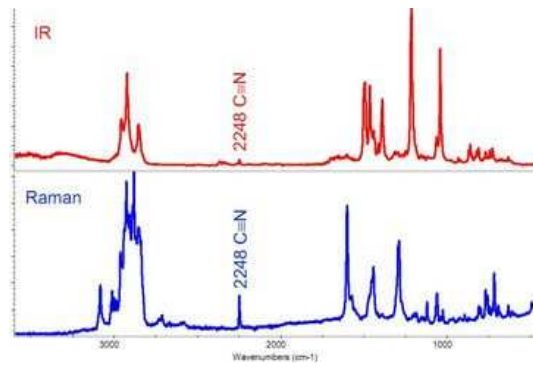
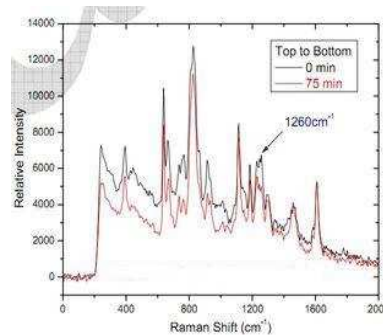


Obr. 3.19 Přenosový senzor [1]

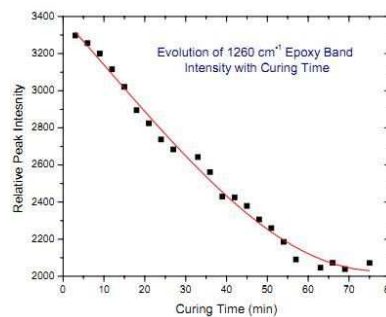
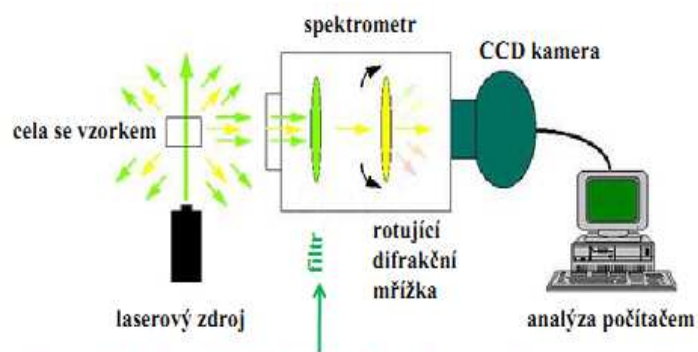
Optický monitoring doplňuje i tzv. **Ramanova spektroskopie**, která využívá neelastický rozptyl monochromatického záření. Během tohoto děje se vyměňuje energie mezi fotony a molekulou tak, že rozptýlený foton má vyšší nebo nižší energii, než foton původní. Rozdíl v energiích je způsoben změnami v rotačních a vibračních energiích molekuly a poskytuje informaci o jejich energiích. Ramanova stejně jako infračervená spektroskopie měří vibrační energii molekul. Vibrační frekvence molekul jsou nezávislé na tom, zda je studujeme infračervenou nebo Ramanovou spektroskopií, avšak intenzity spektrálních linií budou pro obě spektroskopické techniky odlišné. To co je v jedné spektroskopii vidět, může být v druhé nedostupné. V Ramanově spektru je intenzita pásů během vibračního pohybu úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti, zatímco v infračerveném spektru je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu. Z teorie plyne, že vibrační pohyb se promítne do IR spekter, je-li při něm měněn dipólový moment, neboli dochází k asymetrickému stretchingu. Symetrický stretching se v IR spektru neprojeví, ale v Ramanově ano, pokud je doprovázen změnou polarizace dipólového momentu [9].



Obr. 3.20 U symetrického stretchingu se dipólový moment nemění

Obr. 3.21 Porovnání IR a Raman spekter pro  $C\equiv N$  molekulu [9]

Obr. 3.22 Ramanovo spektrum před a po vytvrzení [9]

Obr. 3.23 Závislost energetické intenzity pro  $\lambda = 1260 \text{ cm}^{-1}$  na době tvrzení [9]

Vlnové délky odpovídající Rayleighově rozptylu jsou při experimentu odfiltrovány

Obr. 3.24 Realizace Ramanovi spektroskopie [9]

## 4 Komerčně dostupné systémy

Mezi výrobce a dodavatele, kteří dodávají v současné době monitorovací zařízení pro sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů, bych rád uvedl firmy:

NETZSCH - vyrábí a dodává zařízení pro ultrazvukový, DEA a DSC monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software. Zajišťuje servis a kalibraci svých zařízení. Poskytuje i technické zaškolení; původ: Německo

Pro ultrazvukový monitoring firma nabízí systém *USMS-200*, spolu s kompletní elektronikou, sensorikou, kabeláží a softwarem *LabView* pracujícím na platformě Windows. Pro DSC monitoring polymerních látek firma dodává model *DSC 200 F3 Maia*, který disponuje velmi dobrou stabilitou, rozlišením, rychlostí, citlivostí, robustností a jednoduchostí ovládání. Je dodáván společně s licencovaným softwarem Proteus (Windows).



Obr. 4.1 Netzsch - DSC 200 F3Maia [6]

Teplotní rozsah	-170 °C...600 °C
Regulace rychlost oteplení	0.001 K/min...100 K/min
Regulace rychlosti ochlazování	0.001 K/min...100 K/min
Měřicí rozsah	0 mW...± 600 mW
Teplotní přesnost	0.1 K
Entalpická přesnost	< 1%
Automatický měnič vzorků	Ano (až 20 kusů)
Interface	USB

Tab. 4.1 Parametry zařízení DSC 200 F3Maia [6]

LAMBIENT TECHNOLOGIES - vyrábí a dodává zařízení pro DEA monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software; původ: USA

Tato firma se specializuje na DEA monitoring. Jako vhodný pro monitoring polymerních látek disponuje modelem *LT-451*, který je vhodný svými parametry pro použití jak do výrobních, tak i laboratorních prostředí pro výzkum a vývoj.

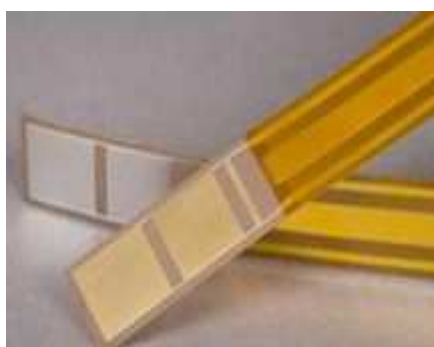


Obr. 4.2 Lambient Technologies – model LT451 pro DEA monitoring [7]

Přístroj disponuje jedním až čtyřmi nezávislými DEA vstupy, dle požadavku zákazníka, každý s frekvenčním rozsahem 0.001 Hz až 100 kHz. Každý vstup navíc obsahuje vstup pro termočlánek, pro korelační porovnání teplotního a DEA monitoringu. Vstupy lze specifikovat podle vodivosti měřeného dielektrika do dvou tříd. Je dodáván spolu s DEA senzory pro jednorázové i opakovatelné měření, ale je možné použít senzorů i od výrobců jiných. Komunikační rozhraní je řešeno pomocí RS232C a USB.

Pro frekvence od 0.001 Hz do 10 kHz	0.1 dB zisk, 0.1° fáze
Pro frekvence od 15 kHz do 100 kHz	0.5 dB zisk, 2.0° fáze

Tab. 4.2 Udávaná základní přesnost přístroje [7]



Obr. 4.3 Dielektrický senzor pro jednorázové použití [7]

PERKIN ELMER - vyrábí a dodává zařízení pro DSC a spektroskopický monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software, poskytuje kalibraci a servis svých zařízení. Nabízí i technické zaškolení; původ: USA.

Pro spektroskopický monitoring metodami FIR, IR, NIR tato firma uvedla na trh modelovou řadu *Frontier*, která je velmi flexibilní, s možností specifikací pro potřeby konkrétního zákazníka.

Pro DSC monitoring nabízí modely DSC 4000 a DSC 6000.

Teplotní rozsah	-100 °C až 450 °C (od -180 °C pro DSC 6000)
Teplotní přesnost	±0.1 °C
Teplotních dat za vteřinu	10
Regulace rychlosti oteplení	0.1 to 100 °C/min
Regulace rychlost ochlazení	0.1 to 100 °C/min
DSC dynamický rozsah	±175 mW
DSC přesnost	±2%

Tab. 4.3 Základní parametry pro modely DSC 4000 a DSC 6000 [10]



Obr. 4.4 Perkin Elmer - DSC 4000 [10]



Obr. 4.5 Perkin Elmer - Frontier IR/FIR (IR/NIR) Spectrometer [10]

B&W Tek - vyrábí a dodává zařízení pro spektroskopický monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software, poskytuje kalibraci a servis svých zařízení; původ: USA.

Tato firma má k dispozici několik modelů specificky určených pro monitoring Ramanovou metodou, dodává i veškeré další potřebné součásti pro použití této metody, tj. CCD kamery, lasery, filtry, software.



Obr. 4.6 Modelová řada i-Raman od B&W Tek [11]

Lasers		
532nm Excitation		< 50 mW
785 Excitation		< 300 mW
830nm Excitation		< 300 mW
Laser Power Control		532nm, 785nm, 830nm
Spectrometer	Range	Resolution
i-Raman-532S	175cm <sup>-1</sup> - 4000cm <sup>-1</sup>	~ 4.0cm <sup>-1</sup> @ 614nm
i-Raman-532H	175cm <sup>-1</sup> - 3300cm <sup>-1</sup>	~ 3.0cm <sup>-1</sup> @ 614nm
i-Raman-785S	175cm <sup>-1</sup> - 3200cm <sup>-1</sup>	~ 4.5cm <sup>-1</sup> @ 912nm
i-Raman-785H	175cm <sup>-1</sup> - 2700cm <sup>-1</sup>	~ 3.5cm <sup>-1</sup> @ 912nm
i-Raman-830	200cm <sup>-1</sup> - 2300cm <sup>-1</sup>	~ 4.0cm <sup>-1</sup> @ 912nm
Electronics		
Computer Interface		USB 2.0 / 1.1
Trigger Mode		5V TTL
Power Options		
AC (Optional)		100 - 240VAC, 50 - 60Hz
DC (Standard)		5V DC @ 8 Amps
Battery		Optional w/ DC only
Detector		
Detector Type		TE Cooled Linear Array
Pixel Number		2048
Pixel Size		14µm x 200µm
TE Cooling Temperature		10°C
Digitization Resolution		16-bit or 65,535:1
Readout Speed		500KHz
Integration Time		5ms - 65,535ms

Tab. 4.4 Technické parametry modelové řady i-Raman od B&W Tek [11]



Dále uvádím výrobce a dodavatele, kteří volně neuvádí bližší technické parametry ke svým zařízením, nicméně je ve většině případech poskytují na vyžádání.

SPECTRA GROUP LIMITED - dodává zařízení pro spektroskopický monitoring; původ: USA



*Obr. 4.7 Mattson FTIR*

RHEOLUTION - vyrábí a dodává zařízení pro viskoelasticko-spektroskopický monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software; původ: USA



*Obr. 4.8 Rheolution - Rheospectris C400*

THERMO SCIENTIFIC - vyrábí a dodává zařízení Antaris II pro spektroskopický FT-NIR monitoring. Zajišťuje i kompletní instalaci, servis, kalibraci a technické zaškolení; původ: USA.



*Obr. 4.9 Antaris II FT-NIR Analyzer*

KRAUTKRAMER s GENERAL ELECTRIC vyrábí a dodává zařízení pro ultrazvukový monitoring;



Obr. 4.10 Modulární ultrazvuková platforma UTxx

SYNTHESITES - vyrábí a dodává zařízení *Optimold* pro on line monitoring, který vychází z DEA principu monitorování elektrické vodivosti, při současném teplotním monitoringu, dodává i potřebnou sensoriku a software, poskytuje kalibraci a servis svých zařízení; původ: USA.



Obr. 4.11 Optimold od Synthesites

CRAIC TECHNOLOGIES - vyrábí a dodává zařízení *Apollo* pro Ramanův spektroskopický monitoring, dodává i potřebnou sensoriku a software, poskytuje kalibraci a servis svých zařízení; původ: USA.

STELLARNET - dodává zařízení pro optický monitoring silového stresu a pro spektroskopický IR, NIR a Ramanův monitoring; původ: USA.

Další firmy, které vyrábí spektrometry pro monitoring a jejichž modely je možné získat přes českého dodavatele *spektrometry.cz* :

OLYMPUS INNOV-X SYSTEMS, USA

BRUKER, Německo

BELEC, Německo

TELEDYNE LEEMAN LABS, USA

XENOMETRIX, USA

GNR, Itálie

## Závěr

Přes veškerý pokrok kterého bylo v technologii a v principech sledování vytvrzovacího procesu polymerních materiálů dosaženo, nedá se říci, že je využíván v současnosti ve velké míře. Mnoho výrobců stále pohlíží na sledování vytvrzování, především na sledování v reálném čase, jako na důležitý a přínosný ovšem nadstandartní krok ve výrobě, který by snížil jejich poměr nákladů k výnosům. Výrobci se stále v hojné míře raději snaží opírat o empiricky nabitě zkušenosti během výroby a snaží se vždy pouze nastavovat výrobní podmínky co nejbližší těm, pro které byl výsledek nejoptimálnější. Nicméně počáteční podmínky a vlastní průběh tvrzení neprobíhá nikdy exaktně stejně a bez kvalitního monitoringu výrobce není zcela schopen garantovat žádané vlastnosti finálního materiálu, alespoň ne v úzké toleranci. Výrobci samohřejně provádí výstupní kontroly svých výrobků alespoň formou off-line monitoringu, tzn. v době už po vytvrzení např. mechanickými zkouškami, vizuálně a podobně, ale oproti výrobcům s on-line monitoringem mají širší interval přijatelných tolerancí a to nemusí být v akordu s požadavky zákazníka. Právě konkurence schopnost pomalu nutí výrobce následovat ty výrobce, kteří technologii monitoringu, speciálně on-line monitoringu, do svého výrobního procesu zařadily a jsou tak schopni produkovat materiál s velmi úzkou tolerancí definovaných výstupních vlastností tvrzeného materiálu a to současně se s krácením doby celého procesu a snížením počtu zmetkovosti.

Monitoring se stále vyvíjí, hledají se nové, nebo se zdokonalují stávající metody monitoringu, ve kterých není dosahována požadovaná jednoznačnost v naměřených datech. Provádí se proto testy, kdy na daný vytvrzovací proces je použito několik monitorovacích metod současně a jejich výsledky se porovnávají a analyzují. Testy se většinou provádí několikrát za sebou a na jejich základě se pak určí nejvhodnější a nejstabilnější metoda.

V současnosti je zejména snaha o snížení nákladovosti a zjednodušení vlastní implementace monitoringu a tím jeho masovějšímu zpřístupnění a rozšíření mezi výrobci. Současný rozvoj v automatizační technice, především v oblasti výpočetní techniky, sensoriky a rychlosti přenosu dat za současného snížení jejich cen, je tomu velmi nápomocen.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MULLIGAN,D.: *Cure monitoring for composites and adhesives*. Rapra, 2003
- [2] Polymer. Skriptum. [online]. [cit. 15.3.2012]. Dostupné z:  
[www.fch.vutbr.cz/~klucakova](http://www.fch.vutbr.cz/~klucakova)
- [3] KŘENA,J.: Termoplastové kompozity. *Transfer*. 2011
- [4] Kompozitní materiály. Product Documentation. [online]. [cit. 17.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.modding.cz>
- [5] MULLIGAN,D.: *Good practise guide to cure monitoring*. Crown, 2005
- [6] Netzsch. Product Documentation. [online]. [cit. 25.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>
- [7] Lambient Technologies. Product Documentation. [online]. [cit. 26.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.Lambient.com>
- [8] GEIB,D.: *Extrinsic Fabry-Perot Optical Fiber Sensors for Strain Measurements*.
- [9] Ramanova spektroskopie. Skriptum. [online]. [cit. 25.4.2012]. Dostupné z:  
<http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>
- [10] Perkin Elmer. Product Documentation. [online]. [cit. 10.4.2012]. Dostupné z:  
<http://www.perkinelmer.com/products/instruments/default.xhtml>
- [11] Spectrometers. Product Documentation. [online]. [cit. 23.4.2012]. Dostupné z:  
<http://www.bwtek.com>
- [12] JANČAŘ,J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno, 2003
- [13] PROKOPOVÁ,I.: *Makromolekulární chemie*. Brno, 2004
- [14] ČERMÁK,V.: *Makromolekulární chemie II*. Praha, 1985
- [15] DUCHÁČEK,V.: *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha, 1995
- [16] Dielectric monitoring. Product Documentation. [online]. [cit. 15.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.compositesworld.com>
- [17] Polymers. Documentation. [online]. [cit. 6.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.plasticstoday.com>
- [18] MLEŽIVA,J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, 2000
- [19] VODICKA,R.: *Cure Monitoring Techniques Using Embedded Sensors*
- [20] Polymers. Documentation. [online]. [cit. 7.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.Azom.com>
- [21] Adhesives. Documentation. [online]. [cit. 10.3.2012]. Dostupné z:  
<http://www.adhesivestoolkit.com>