

Využití metod automatického řízení k identifikaci procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic

Bc. Zuzana Mikušová

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky
Ústav automatizace a řídicí techniky

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Mikušová**
Osobní číslo: **A19386**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Využití metod automatického řízení k identifikaci procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic**
Téma práce anglicky: **The Use of Automatic Control Methods to Identify Epoxy Resins' Curing Processes**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Na základě naměřených dat navrhněte vhodné metody identifikace kinetiky studovaného procesu.
3. Aplikujte vybrané metody identifikace na naměřená data a proveďte diskuzi získaných výsledků.
4. Pokuste se dát získaným matematickým parametrům fyzikálně chemický obsah.
5. Popište možný způsob řízení studovaného chemického procesu a uveďte jeho výhody a nevýhody.
6. Diskutujte další postup výzkumu v dané oblasti.

Forma zpracování diplomové práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

VYAZOVKIN, Sergey, Alan K. BURNHAM, José M. CRIADO, Luis A. PÉREZ-MAQUEDA, Crisan POPESCU a Nicolas SBIRRAZZUOLI. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* [online]. 2011, 520(1-2), 1-19 [cit. 2020-11-10]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2011.03.034

KŘESÁLEK, Vojtěch a Michaela MIKULIČOVÁ. Luminescence spectroscopy as a tool for testing of cure kinetics of epoxy resins. *Polymer Testing* [online]. 2020, 86 [cit. 2020-11-10]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106496

LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, c2006. ISBN 978-0-387-31278-1.

BOBÁL, Vladimír. *Identifikace systémů*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009. ISBN 978-80-7318-888-7.

SOUKUP, Jan a Růžena PETROVÁ. *Identifikace soustav*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004, 93 s. ISBN 800103044X.

NOSKIEVIČ, Petr. *Modelování a identifikace systémů*. Ostrava: Montanex, 1999, 276 s. ISBN 8072250302.

Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.**
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce: **15. ledna 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2021**

doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D. v.r.
děkan



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 15. ledna 2021

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové/bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

Zuzana Mikušová v.r.

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na identifikaci procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic a vytvoření matematického popisu kinetiky vytvrzování pomocí fotoluminiscenčního záření. Experimentálně naměřená intenzita záření pomocí spektrofluorimetru je využita pro vyhodnocení stavu vytvrzovaného materiálu. V další části práce jsou na upravená data aplikovány dvě identifikační metody. Výsledky identifikace jsou porovnány a využity pro sestavení matematického modelu fotoluminiscence. Při vytvrzování pryskyřic za nízkých teplot vykazovalo chování intenzity fotoluminiscenčního záření jisté anomálie, které jsou v této práci objasněny. Na závěr je uveden možný návrh řízení daného chemického procesu. Veškeré skripty jsou vytvořeny v programovém prostředí MATLAB.

Klíčová slova: epoxidové pryskyřice, kinetika vytvrzování, identifikace, fotoluminiscence, systémy s neminimální fází

ABSTRACT

The aim of this thesis is to identify the curing process of epoxy resins and to create a mathematical description of kinetics in curing process with photoluminescent radiation. The radiation intensity, that was experimentally measured by spectrofluorometer, is used to evaluate the state of the cured material. Two identification methods are applied on the modified data. The results of identification are compared to each other and used to create mathematical model of photoluminescence. The behaviour of the intensity of photoluminescent radiation during the curing process at low temperatures showed certain anomalies, which are clarified in this thesis. Possible design control of chemical process is mentioned at the end. All scripts are created in MATLAB.

Keywords: epoxy resins, curing kinetics, identification, photoluminescence, nonminimum-phase systems

Mé poděkování patří panu doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc., za odborné vedení práce a za podporu a trpělivost při jejím vytváření. Děkuji také za poskytnutí literatury a konzultací k tomuto zajímavému tématu se vztahujících. Dále bych ráda poděkovala mé rodině za důvěru a neutuchající podporu při mém studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 PROCES VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	11
1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	11
1.2 PROCES VYTVRZOVÁNÍ.....	11
1.3 KINETIKA VYTVRZOVÁNÍ	12
1.3.1 Model fotoluminiscence.....	13
1.4 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	17
1.4.1 Spektrofluorimetr	18
1.4.2 Diferenční skenovací kalorimetrie	19
2 AUTOMATICKÉ ŘÍZENÍ	21
2.1 ZÁKLADNÍ POJMY	21
2.1.1 Řízení a regulační obvod.....	21
2.1.2 Systém a model	22
2.1.3 Analytická a experimentální identifikace.....	22
2.1.4 Klasifikace systémů	23
2.1.5 Typy modelů	24
2.1.6 Laplaceova a Z-transformace	27
2.2 POPIS DYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ SYSTÉMU	29
2.2.1 Lineární diferenciální rovnice	30
2.2.2 Přenos systému.....	31
2.2.3 Poloha nul a pólů přenosu	31
2.2.4 Přechodová funkce a přechodová charakteristika systému	32
2.3 REGULOVANÉ SOUSTAVY	33
2.3.1 Soustavy s neminimální fází	33
3 EXPERIMENTÁLNÍ IDENTIFIKACE	38
3.1 KRITÉRIUM KVALITY IDENTIFIKACE	38
3.1.1 Chyba modelování v identifikačním algoritmu.....	40
3.2 IDENTIFIKACE SYSTÉMU ODHADEM PARAMETRŮ MODELU	41
3.2.1 Metoda nejmenších čtverců.....	41
3.2.2 Nelderova-Meadova metoda	44
II PRAKTICKÁ ČÁST	45
4 IDENTIFIKACE SOUSTAVY	46
4.1 NAMĚŘENÁ DATA.....	46
4.2 IDENTIFIKACE.....	48
4.2.1 Výsledky identifikace parametrů metodou nejmenších čtverců	49
4.2.2 Výsledky identifikace parametrů pomocí fminsearch.....	51

4.3	FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÝ ROZMĚR MATEMATICKÝCH PARAMETRŮ.....	56
4.3.1	Matematický model.....	57
4.3.2	Význam nestabilní nuly přenosu.....	59
4.3.3	Význam reflektance v měření intenzity	62
4.4	NÁVRH ŘÍZENÍ.....	63
4.4.1	Prediktivní řízení.....	63
4.5	DALŠÍ VÝZKUM V OBLASTI.....	65
	ZÁVĚR	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	69
	SEZNAM OBRÁZKŮ	71
	SEZNAM TABULEK.....	73
	SEZNAM PŘÍLOH.....	74

ÚVOD

Epoxidové pryskyřice jsou syntetické polymery, které při správném vytvrzení vykazují vlastnosti, které jsou žádoucí v řadě aplikací. Největší využití pryskyřic je v oblasti průmyslu nátěrových hmot, lepidel nebo jako pojiv do kompozitních materiálů. Výborné mechanické vlastnosti umožňují jejich uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, příkladem může být letecký a lodní průmysl. Právě při výrobě velkých dílů, jako je křídlo letadla, trup lodi nebo rotorový list větrné elektrárny, je rovnoměrné vytvrzování klíčem k vysoké kvalitě výsledného materiálu. K vyhodnocení aktuálního stavu materiálu při vytvrzovací reakci je zde využita luminiscenční spektroskopie. Tato bezkontaktní metoda měří změnu intenzity fotoluminiscenčního záření velmi rychle a s vysokou přesností. Její jednoduchost umožňuje získání technologických dat potřebných pro testování nebo kontinuální měření ve výrobě. Nicméně chování intenzity fotoluminiscenčního záření při vytvrzování za nízkých teplot vykazuje jisté anomálie, jejichž původ zatím není znám. V této práci se pokusíme na základě empirického pozorování tento jev meditativně popsat.

První část práce je věnována teoretickému popisu kinetiky vytvrzování pomocí fotoluminiscence, základům automatického řízení a off-line identifikačním metodám, které byly použity v její praktické části. První off-line metodou je metoda nejmenších čtverců. Druhá identifikační metoda je založena na funkci „fminsearch“, která je součástí optimalizačního toolboxu v programu MATLAB.

Praktická část práce je věnována experimentálnímu naměření a zpracování dat. Na upravená data jsou aplikovány již zmíněné identifikační metody. Výsledky identifikace jsou využity pro popis základních charakteristik chování fotoluminiscence v procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic z hlediska automatizace a vytvoření odpovídajícího matematického modelu. V závěru práce se nachází teoretický návrh řízení daného chemického procesu a další možnosti výzkumu v této oblasti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PROCES VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

1.1 Základní charakteristika epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice jsou syntetické polymery obsahující v řetězci více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato funkční skupina je složena ze dvou atomů uhlíku a jednoho atomu kyslíku. Valenční úhly mezi těmito atomy jsou silně deformované, tvoří tzv. oxiranový kruh, což je hlavním důvodem vysoké reaktivity s mnoha látkami.

Následné zesíťování umožňuje široké spektrum využití epoxidových pryskyřic v lepidlech, lisovacích, nátěrových a podlahových hmotách, jako pojivo do kompozitů nebo při výrobě prototypů. Proto se s nimi setkáme v leteckém, automobilovém, lodním průmyslu, ale i v elektrotechnice a optoelektronice. Důležitou vlastností pryskyřic je, že při vytvrzování neodštěpují žádné vedlejší produkty a mají minimální celkové smrštění. Díky své chemické odolnosti se nerozpouštějí ve vodě a odolají i kyselinám, zásadám a některým rozpouštědlům. Mají výborné elektroizolační a mechanické vlastnosti v široké škále teplot a velkou přilnavost k většině materiálů jako jsou např. kovy, keramika, sklo, dřevo aj. [1][2]

1.2 Proces vytvrzování

Epoxidové pryskyřice v nevytvrzeném stavu jsou technicky nepoužitelné, protože obsahují větší podíl hydroxylových skupin, které zapříčiní jejich navlhavost a rozpustnost v organických rozpouštědlech. Vytvrzením pryskyřic se dosáhne několika nových vlastností např. mechanické pevnosti, tepelné odolnosti nebo kaučukovité elasticity, které jsou potřebné pro většinu aplikací.

Vytvrzování neboli síťování je proces, při kterém pomocí chemických reakcí vzniká z nízkomolekulárních monomerů a oligomerů trojrozměrná síť nerozpustných a netavitelných epoxidových polymerů. Během vytvrzování prochází pryskyřice z kapalného stavu bodem gelace, kdy se v systému objeví nekonečná struktura a dochází ke zvýšení elasticity. Poté následuje bod vitifikace (zeskelnění) pryskyřice. Celý proces vytvrzování je exotermní reakcí a má zásadní vliv na kvalitu výsledného materiálu.

Vytvrzování se provádí vhodnými tvrdidly - polyaminy, polyuretany a anhydridy polykarboxylových kyselin. Tvrdidla jsou látky, které iniciují reakci s epoxidovými pryskyřicemi několika způsoby. Prvním z nich je polyadice probíhající na epoxidových

skupinách, druhým je polykondenzace na hydroxylových skupinách a třetí je polymerace epoxidových skupin. [1][2][3]

1.3 Kinetika vytvrzování

V průběhu vytvrzování dochází k zániku dvojných vazeb na nízkomolekulárním předpolymeru a monomeru, což je doprovázeno uvolňováním tepla. Tento úbytek vazeb charakterizuje každou síťovací reakci, můžeme tedy zavést pojmy rychlost reakce (konverze) a stupeň konverze. [4]

Stupeň konverze α je stanoven experimentálně jako poměr celkové změny fyzikálních vlastností. Může představovat koncentraci látky nebo stupeň zesíťování, pohybuje se v intervalu $(0,1)$, od zahájení po dokončení procesu.

Kinetiku chemické reakce můžeme popsat následující rovnicí, kde T je teplota, t je čas a α je stupeň konverze.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Druhý člen rovnice lze formulovat

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

kde n je řád reakce a m je řád autokatalytické reakce.

První člen rovnice lze formulovat

$$f(T) = Z \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \quad (3)$$

kde Z je frekvenční faktor, který představuje součin počtu srážek reagujících molekul za jednotku času a pravděpodobnost, že ke srážce dojde. w_0 je energie bariéry, kterou musí molekula překonat, aby vstoupila do síťovací reakce a $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmanova konstanta. Jedná se o Arrheniův popis kinetiky, který vyjadřuje vliv teploty na rychlost vytvrzovací reakce. Tyto empirické vztahy se často využívají pro modelové chování tepelných vlastností materiálů, např. u diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), detailně v podkapitole 1.4.2. [1]

Výše uvedené funkce pro popis kinetiky vytvrzování jsou dostatečně obecné, takže je lze využít i k vytvoření matematického modelu fotoluminiscence.

1.3.1 Model fotoluminiscence

Luminiscence neboli studené záření je kvantový jev, při kterém dochází k spontánnímu vyzařování fotonů kapalnými nebo pevnými látkami. Vnější vlivem dojde k vybuzení atomů do excitovaného stavu (přesunu do vyšší energetické hladiny), jejich následným návratem zpět do základního (rovnovážného) stavu pak může dojít dvěma způsoby – zářivými a nezářivými přechody. U zářivého přechodu dochází k vyzařování fotonů do okolí, u nezářivého přechodu k přeměně energie na teplo, vnitřní konverzi aj.

Fotoluminiscence je děj, při kterém je excitace atomů vyvolána elektromagnetickým zářením z oblasti ultrafialového nebo viditelného světla. Na základě Stokesova zákona má luminiscence při fotoluminiscenci vždy vyšší nebo stejnou vlnovou délku než jakou má zdroj záření, $\lambda_{ex} \leq \lambda_{em}$. Nastává-li uvolnění fotonu ihned po absorpci záření (řádově 10^8 s) jedná se o tzv. fluorescenci. [6][7]

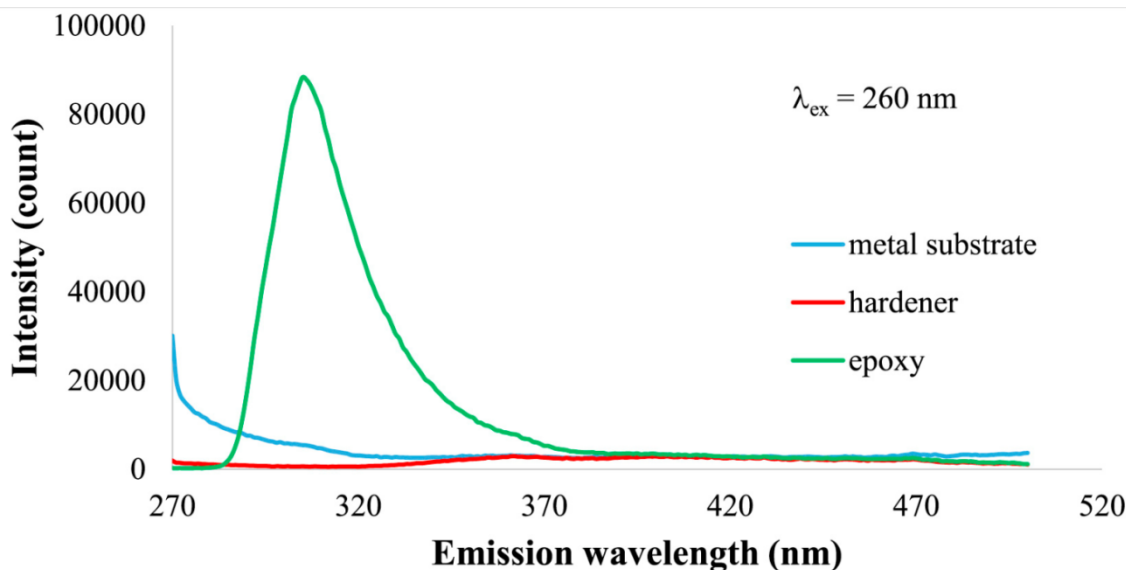
Kinetiku vytvrzování lze popsat pomocí fotoluminiscenčního záření následující rovnicí za uplatnění dvou předpokladů

$$dI = -Ik(t)dt, \quad (4)$$

kde dI je změna fotoluminiscenčního záření, I je hustota toku fotonů (počet detekovaných fotonů za sekundu) a $k(t)$ je rychlostní konstanta probíhající reakce.

Prvním předpokladem je, že každý oxiranový kruh je luminiscenční centrum, které nezávisle na svém okolí reaguje s excitačním tokem fotonů a vyzařuje odpovídající emisní spektrum. Počet oxiranových kruhů se v průběhu síťovací reakce snižuje, což se přímo projeví snížením toku fotoluminiscenčního záření.

Potvrzení předpokladu, že fotoluminiscenční odezva je dána právě epoxidovou složkou, je patrné z následujícího obrázku, kde byla měřena emisní spektra jednotlivých složek vzorku. [1]



Obrázek 1. Fotoluminiscenční spektra epoxidové pryskyřice, vytvrzovacího činidla a kovového substrátu. [1]

Detekovaný radiační tok je primárně složen z epoxidové pryskyřice a nikoli z tvrdidla nebo kovového substrátu. Kovový substrát (ocelový plech) byl vybrán z důvodu dobré tepelné vodivosti a tedy schopnosti vyrovnat teplotu v probíhající exotermní reakci. Kovy také nevykazují luminiscenci díky kovové vazbě mezi atomy, což tvoří nevhodnou strukturu pro vytváření zářivých přechodů. Fotoluminiscenční spektra materiálů byla měřena při excitační vlnové délce 260 nm a emisní spektra v rozsahu od 270 do 490 nm. Detekovaná emisní vlnová délka 307 nm odpovídá konkrétnímu složení epoxidové pryskyřice. Detailní popis je uveden v [1].

Druhý předpoklad je, že se rychlostní konstanta $k(t)$ nemění s časem a reakce probíhá bez katalyzátorů. Tento předpoklad nelze využít k popisu vytvrzování, jelikož v průběhu reakce dochází k významnému zvýšení viskozity epoxidové pryskyřice. V čase dochází k postupnému vytváření trojrozměrné struktury v celém objemu vzorku, což působí proti pohybu molekul a zabraňuje přístupu a správné rotaci molekuly tvrdidla směrem k oxiranovému kruhu. Podstatný pokles difúzních koeficientů je způsoben právě změnou viskozity zkoumaného materiálu.

Do rychlostní konstanty byl tedy přidán odhadovací člen $\exp(-bt)$, který charakterizuje pokles difúzního koeficientu s časem a umožní tak vhodnější popis celého procesu.

$$k(t) = k_0 \exp(-bt) \quad (5)$$

$$b = 1/\tau,$$

kde τ je časová konstanta procesu.

Rovnice (4) byla integrována a upravena:

$$\int_{I(0)}^{I(t)} \frac{dI}{I} = \int_0^t -k_0 \exp(-bt) dt \quad (6)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(-bt)] \quad (7)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\ln \frac{I(0)}{I(t)} \right) = \frac{k_0}{b} \quad (8)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} \left[1 - \left(1 - bt + \frac{1}{2} b^2 t^2 - \dots \right) \right] \quad (9)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = k_0 t - \frac{1}{2} k_0 b t^2 + \dots \quad (10)$$

Úplné vytvrzení epoxidové pryskyřice může trvat i několik dní a závisí podstatně na teplotě vytvrzování, koncentraci tvrdidla, technologických podmínkách míchání a obsahu přísad a plniv. Lze tedy vypočítat teplotu, při které dojde k zastavení chemické reakce. Z rovnice (4) vyplývá, že změna záření na velmi malém časovém intervalu nastane buď při $I = 0$ nebo při $k(t) = 0$. Z rovnice (5) vyplývá, že tento případ nastane pro velké t (při ukončení síťování) nebo pro $k_0 = 0$ s tím, že k_0 závisí významně na termodynamické teplotě T . Bylo tedy zjištěno, že k zastavení vytvrzovací reakce je potřeba teplota $T = -0,7^\circ\text{C}$. [1]

Pro pokračování chemické reakce musí molekuly tvrdidla dosáhnout správné rotace a vhodné polohy směrem k oxiranovému kruhu. Všechny molekuly vibrují, a proto je třeba, aby molekula tvrdidla překonala určitou potenciální bariéru w_0 a vstoupila tak do síťovací reakce, což lze vyjádřit pomocí Arrheniova popisu:

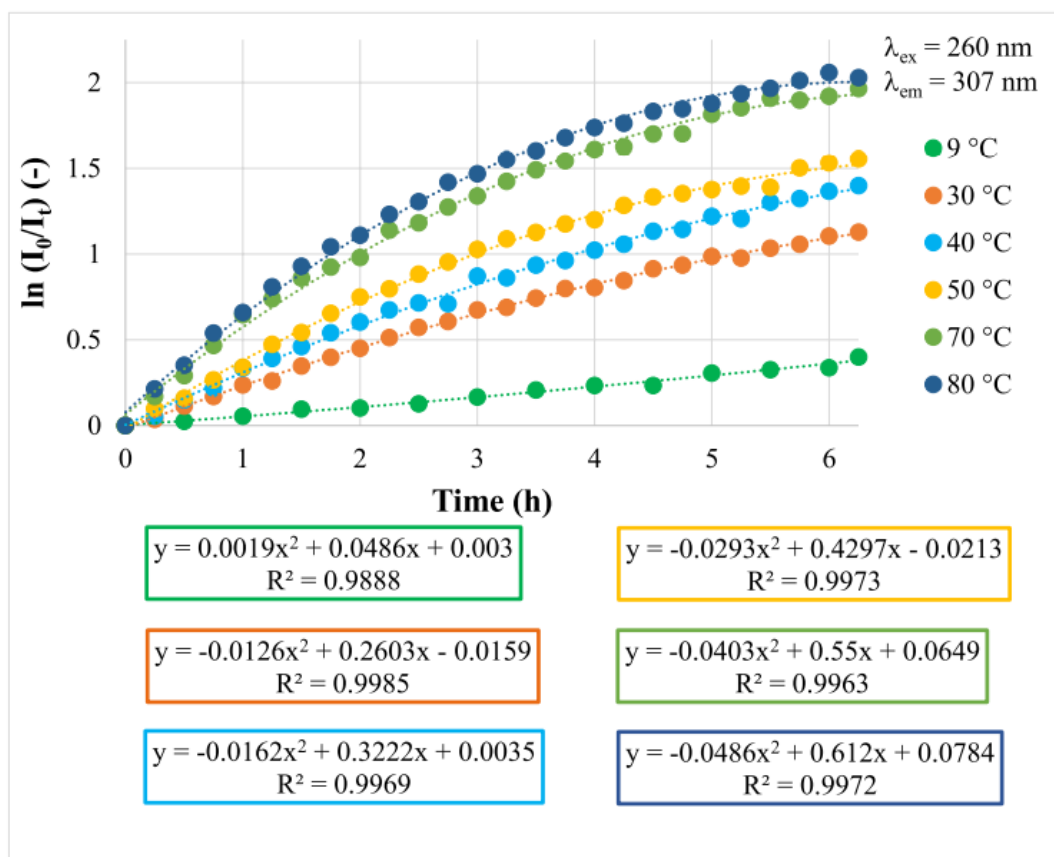
$$k_0 = A \exp \left(- \frac{w_0}{k_B T} \right) \quad (11)$$

$$\ln k_0 = \ln A - \frac{w_0}{k_B T} \quad (12)$$

Z rovnic (10), (12) a dat uvedených v [1] byla vypočítána aktivační energie $w_0 = 158$ meV (15,24 kJ/mol), která odpovídá pouze energii potřebné pro otevření oxiranových

kruhů. Aktivační energie všech reakcí při vytvrzování lze určit pomocí DSC (1.4.2) a je mnohem vyšší (50 – 80 kJ/mol). Hodnota $k_B T$ je přibližně rovna 25 meV (2,41 kJ/mol) při teplotě 20°C. [1]

Pro vyčíslení rychlostní konstanty procesu (5) využijeme rovnice (10) a naměřených dat z následujícího obrázku.



Obrázek 2. Závislost logaritmu poměru intenzit na čase pro různé teploty vytvrzování.[1] Naměřená data byla aproximována polynomem druhého řádu s ohledem na rovnici (10), čímž jsme dostali hodnoty k_0 a τ . Časové konstanty τ pro vytvrzování pryskyřic za různých teplot jsou uvedeny v následující tabulce.

T (°C)	9	30	40	50	70	80
τ (h)	12.8	10.3	9.9	7.3	6.8	6.3

Tabulka 1. Závislost časové konstanty na vytvrzovací teplotě. [1]

Časová konstanta τ představuje čas, za který intenzita záření e -krát klesá, což je zásadní pro vyhodnocení stavu vytvrzování ($q \times 100$)%.

Rovnice (7) dává podmínku

$$q \frac{k_0}{b} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(bt_q)] \quad (13)$$

z které po algebraických úpravách dostaneme

$$t_q = -\ln(1 - q) \tau \quad (14)$$

Časová konstanta τ představuje čas, při kterém proces vytvrzování dosáhne 63%. Pro zesíťování na 98% dostaneme hodnotu 4τ , pro 99% poté 5τ , což je technologicky významný rozdíl. Pro vyčíslení rychlostní konstanty $k(t)$ stačí změřit pouze počáteční průběh křivek, nicméně s kratším intervalem měření stoupá nejistota odhadu veličin k_0 , τ a t_q . [1]

Chování intenzity fotoluminiscenčního záření vykazuje při nižších teplotách jisté anomálie, jejichž popis bude předmětem praktické části této práce.

1.4 Luminiscenční spektroskopie

Luminiscenční spektroskopie je optická metoda, která patří mezi fyzikální analytické metody, při kterých se využívá jevů vznikajících při působení elektromagnetického záření na analyzovaný systém. Tuto bezkontaktní technologii můžeme využít i pro analýzu procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic, kde lze díky luminiscenci oxiranových kruhů indikovat stav vytvrzování materiálu jako celku, podrobněji v podkapitole 1.3.

Pro popis kinetiky vytvrzování lze použít i řadu jiných kontaktních a bezkontaktních metod, mezi které patří diferenční skenovací kalorimetrie (1.4.2), dielektrická spektroskopie nebo ultrazvukové techniky aj. Některé metody již byly dříve společně s absorpcí a fluorescencí použity k analýze vlastností v závislosti na složení pryskyřic, ke zkoumání epoxidových nanočástic nebo při studiu mechanochemických změn.

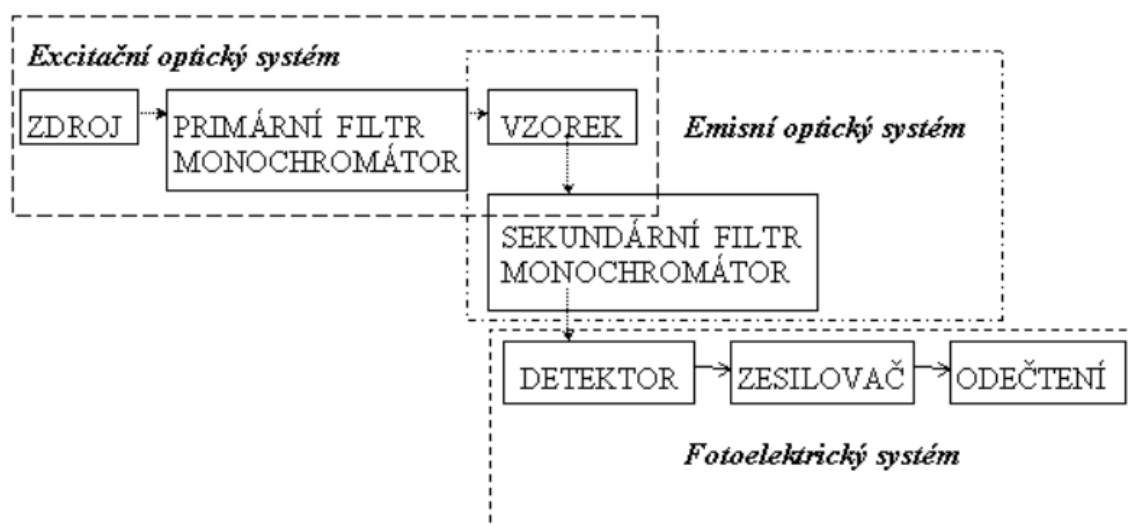
Řada z těchto tradičních metod však vyžaduje speciální přípravu vzorku, což je eliminuje pro testování nebo kontinuální měření ve výrobě. Roste tedy zájem o použití neinvazivních metod právě pro zmíněné aplikace. Luminiscenční spektroskopie je tak vhodnou metodou, při které nedochází ke kontaktu s materiálem. Samotné měření probíhá velmi rychle a umožňuje získání potřebných technologických dat. Mezi další výhody této metody patří její jednoduchost a citlivost.

Parametry fluorescence lze měřit v ustáleném stavu nebo s časovým rozlišením jejich průběhu. Měření v ustáleném stavu při kontinuálním excitačním záření udává střední časovou hodnotu intenzity (příp. polarizaci fluorescence). Časově rozlišená fluorescence se měří pomocí pulzní excitace nebo fázově modulovaného excitačního záření, které umožňuje analyzovat časové závislosti parametrů nebo anizotropii fluorescence. [1][6][8]

1.4.1 Spektrofluorimetr

Přístroj pro měření fluorescenčního záření se nazývá fluorimetr, pokud lze přístrojem měřit excitační a emisní spektra, používá se označení spektrofluorimetr.

Princip spektrofluorimetru a jeho blokové schéma je následující.



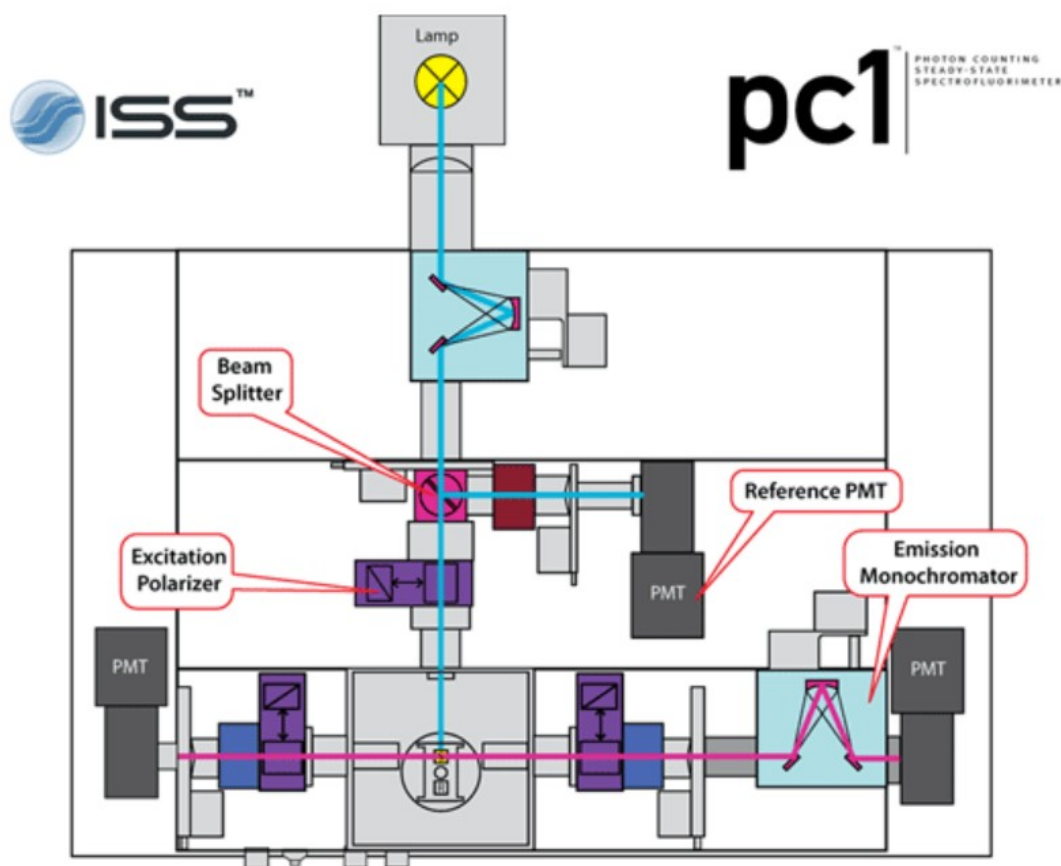
Obrázek 3. Blokové schéma fluorimetru. [9]

Nejdříve se vysílané záření ze zdroje izoluje monochromátorem (excitačním filtrem) na záření o vlnové délce, které chceme použít na excitaci konkrétního vzorku. Toto záření vyvolá po dopadu fluorescenční záření, které vystupuje do všech směrů. Část tohoto záření projde přes druhý monochromátor (emisní filtr) a dopadá na fotonásobič. Citlivý detektor, který je schopný přeměnit i velmi slabé záření (jednotlivé fotony) na měřitelný elektrický proud. Velikost vyvolaného elektrického signálu odpovídá fluorescenčnímu toku ze vzorku a vlnovým délkám dle nastaveného monochromátoru (emisního filtru). Pokud je přístroj vybaven dvěma monochromátory je možné měnit plynule excitační a emisní vlnovou délku a zaznamenat tak excitační a emisní spektra vzorku.

Při měření excitačních a emisních spekter může dojít ke zkreslení u vzorků, které výrazně absorbují záření. Pokud vzorek absorbuje excitační záření, jedná se o tzv. vnitřní filtr. Silně

absorbující látky omezí průchod excitačního paprsku hned v povrchové vrstvě a zabrání jeho průniku hlouběji do vzorku. Absorbováno může být při průchodu i emisní záření, tzv. reabsorpce, která se projeví deformací emisních spekter. Epoxidové pryskyřice absorbují velmi silně UV záření, proto byla v praktické části měřena fotoluminiscence pouze na povrchu v reflexní konfiguraci – měření na odraz. [1][8][9]

Vytvrzování epoxidové pryskyřice probíhalo v ustáleném stavu s využitím spektrofluorimetru ISS PC1. Což je vysoce citlivý počítačově řízený spektrofluorimetr s vysokotlakou 300W xenonovou obloukovou lampou, monochromátory s rozsahem vlnové délky od 200 nm do 1200 nm (dle zvolené mřížky) a fotonásobičem s režimem počítání fotonů. [1][10]



Obrázek 4. Technické schéma spektrofluorimetru ISS PC1 [10]

1.4.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie je metoda termické analýzy s širokým polem aplikací. Kalorimetrie slouží ke zkoumání exotermických nebo endotermických chemických reakcí a fyzikálních přeměn (fázových přechodů). Reakce a konverze probíhají v kalorimetrech,

kde se měří celkové přijaté a vydané teplo vzorku a změna teploty. Diferenční kalorimetrie se používá k měření tepelného toku mezi měřeným a referenčním vzorkem, což se používá při popisu kinetiky reakcí.

K popisu kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic lze využít úměry mezi uvolněním tepla a úbytkem dvojných vazeb při síťovací reakci. Stupeň konverze lze pak vypočítat jako podíl ΔH_t uvolněného tepla v čase t a celkového tepla ΔH_R při dosažení úplné konverze.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R}$$

Rychlost konverze je tedy úměrná rychlosti uvolňování tepla v čase t .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_R}$$

DSC je rychlá a přesná metoda, která využívá dva teplotní módy. Izotermní sken (měření za konstantní teploty) a dynamický sken (teplota lineárně zvyšována nastavenou rychlostí). Dynamickou analýzou lze určit celkovou aktivační energii vytvrzování. Aktivační energie všech reakcí při vytvrzování se pohybuje v intervalu (50 – 80 kJ/mol). [1][2][4]

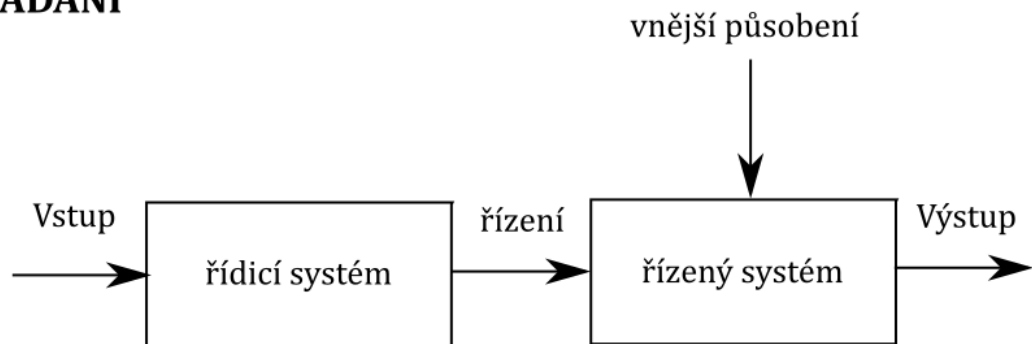
2 AUTOMATICKÉ ŘÍZENÍ

2.1 Základní pojmy

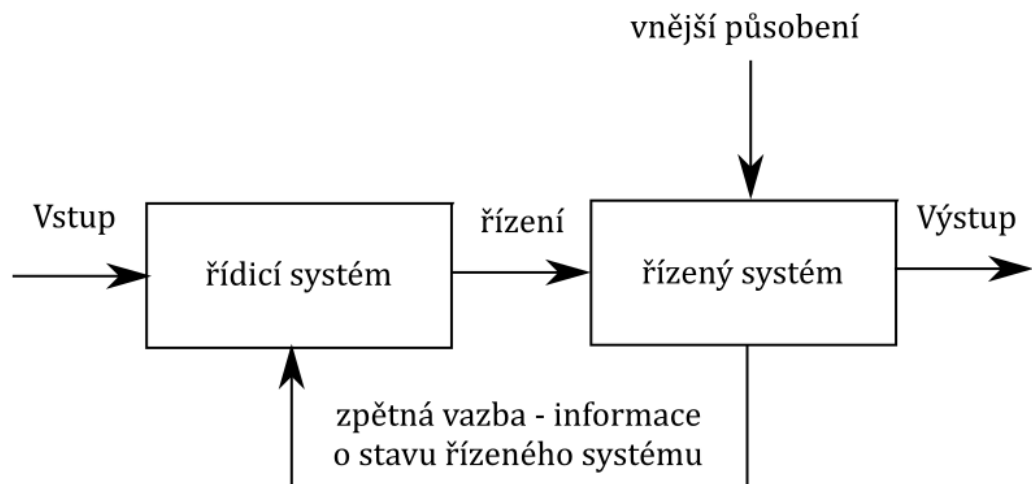
2.1.1 Řízení a regulační obvod

Mechanizace je proces náhrady fyzické práce člověka stroji, výrobními mechanismy nebo úpravou technologického postupu. Automatizace je proces, při kterém řízení objektu a řídicí funkce přebírají stroje a zařízení. Řízení je činnost, při které se vyhodnocují a zpracovávají informace o řízeném procesu, na základě kterých se ovládají příslušná zařízení, abychom dosáhli požadované činnosti. Řízení může být buď ruční, nebo automatické. Automatické řízení bez zpětné vazby se nazývá ovládání, řízení se zpětnou vazbou nazýváme regulace. V dnešní době dochází k rozvoji vyšších forem řízení, mezi které patří např. učící se systémy a umělá inteligence. [11]

OVLÁDÁNÍ



REGULACE



Obrázek 5. Ovládání a regulace

Regulační obvod zajišťuje regulaci, jeho hlavním cílem je, aby se ovládaná nebo regulovaná veličina blížila požadované hodnotě a na té setrvala i přes působící poruchy. Na obrázku 4. můžeme vidět dva hlavní bloky obvodu: regulátor (řídící systém) a regulovanou soustavu (řízený systém). Výstupem regulované soustavy je regulovaná veličina $y(t)$, její hodnotu udává žádaná veličina $w(t)$. Rozdíl mezi těmito veličinami nazýváme regulační odchylkou $e(t) = w(t) - y(t)$. Při nenulové regulační odchylce provede regulátor akční zásah prostřednictvím akční veličiny $u(t)$, aby regulační odchylku minimalizoval. Hlavní úlohou regulačního obvodu je snížení vnějšího působení – poruchových veličin $v(t)$ a zajištění shody žádané a regulované veličiny. [11]

2.1.2 Systém a model

Při zkoumání můžeme sledovat pouze jistou část objektivní reality, tato část se nazývá objekt a vše ostatní pak okolí. Pokud se zaměříme na vlastnosti pro nás podstatné, pak na daném objektu definujeme systém z jistého hlediska. V abstraktních disciplínách jako je matematika je systém definovaný jako soubor veličin svázaných relačními operátory nebo funkčními vztahy, které odpovídají fyzikálním vazbám mezi veličinami v reálném objektu. Systém, který má podobné vlastnosti jako reálný objekt, nazveme model.

Veličiny přicházející z okolí, které zapříčiní jevy nastávající v systému a které nezávisí na vlastnostech systému, nazýváme vstupní (řídící) veličiny - nezávislé. Veličiny, které jsou produkovány systémem a závisí na jeho vlastnostech a nezávislých veličinách, nazýváme závislé veličiny. [11][12]

2.1.3 Analytická a experimentální identifikace

Existují dva základní postupy pro modelování a identifikaci reálných objektů. Prvním z nich je analytický postup, který vychází z energetických a materiálových bilancí a ze znalostí fyzikálních, chemických a jiných procesů a jejich matematického popisu. Tento matematický model popisuje vnitřní, stavové veličiny modelovaného procesu a vazby mezi nimi – jeho strukturu, ta poté určuje i chování daného objektu. Dílčí procesy probíhající v modelovaném objektu jsou matematicky popsány pouze přibližně, což znamená, že nelze dosáhnout úplné shody mezi modelem a chováním modelovaného objektu. Pokud požadujeme přesnější model systému, projeví se to na jeho složitosti. Při modelování některé procesy i funkční závislosti zanedbáváme za účelem získání jednoduššího matematického modelu, avšak ten by měl vždy odpovídat statickým a dynamickým charakteristikám daného procesu.

Druhým základním postupem je empirický postup, který vychází z měření vstupních a výstupních veličin a jejich dalšího zpracování. Výsledkem je experimentální model „black-box“, který může být přesnější než model analytický, jelikož výsledky měření vystihují celou realitu bez zjednodušujících předpokladů. Experimentální model lze však využít pouze pro danou oblast měření. Při změně vstupních veličin je třeba sestavit model nový.

Modelování je proces tvorby modelu, který popisuje důležité vlastnosti vyšetřovaného objektu. Metody ztotožnění modelu s původním objektem jsou cílem identifikace. Modelování a identifikace procesu se tedy vzájemně prolínají. [12][13][14]

2.1.4 Klasifikace systémů

Teorie systémů uvádí možnosti rozdělení dynamických systémů podle mnoha kritérií. Zde jsou uvedeny ty základní:

- Podle systémových veličin: na spojité (veličiny definované na spojitém časovém intervalu, které jsou funkcemi časově spojitými) a diskrétní systémy (veličiny definované na množině diskrétních hodnot času, které jsou funkcemi v čase diskrétními).
- Na deterministické a stochastické systémy. U deterministických systémů je výstup jednoznačně určen stavem předcházejícím a působícím vstupem. U stochastických systémů lze jejich výstup určit pouze s určitou pravděpodobností.
- Podle rozložení parametrů v prostoru: na systémy se soustředěnými parametry (veličiny nezávislé na poloze v prostoru a proměnné pouze v čase) a systémy s rozloženými parametry (veličiny jsou funkcemi času a minimálně jedné prostorové proměnné).
- Podle počtu vstupů a výstupu: na jednorozměrové a mnoharozměrové systémy.
- Podle závislosti na čase na systémy: časově variantní (parametry modelu jsou závislé na čase) a časově invariantní (nezávislé na čase).
- Na lineární a nelineární systémy.

Linearitu můžeme rozlišit na linearitu ve vstupech a v parametrech. Model je lineární ve vstupech, jestliže platí

$$\mathbf{y}_m(t, \boldsymbol{\theta}, \xi \mathbf{u}_1 + \mu \mathbf{u}_2) = \xi \mathbf{y}_m(t, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}_1) + \mu \mathbf{y}_m(t, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{u}_2)$$

y_m je výstup modelu v čase t , θ je vektor parametrů a u_1, u_2 vstupy. Předpokládáme model s parametry nezávislými na čase. Výstup modelu splňuje princip superpozice s ohledem na vstupy.

Model je lineární v parametrech, jestliže platí

$$y_m(t, \xi\theta_1 + \mu\theta_2, u) = \xi y_m(t, \theta_1, u) + \mu y_m(t, \theta_2, u)$$

Výstup modelu splňuje princip superpozice s ohledem na parametry.

Parametrické modely mají danou strukturu a můžeme je popsat diferenciálními rovnicemi, diferenčními rovnicemi nebo přenosy. Identifikace takových modelů spočívá ve vyčíslení parametrů θ , které určují chování modelu. [12][13][14]

2.1.5 Typy modelů

Reálné systémy se vyskytují převážně ve spojitě časové oblasti, proto se tradičně při modelování popisují diferenciálními rovnicemi. Pro experimentální identifikaci jsou vhodné dynamické diskrétní modely, které jsou popsány diferenční rovnicí. S ohledem na chování procesu můžeme modely rozdělit na deterministické a stochastické, přičemž deterministické modely považujeme za limitní případy modelů stochastických, kde můžeme stochastickou složku zanedbat. Při odvození základních typů modelů předpokládáme, že objekt je lineární, všechny signály (vstupní, výstupní i poruchové) jsou stacionární a výstupní signály jsou měřeny se zanedbatelnou chybou.

Vnější popis deterministického dynamického objektu můžeme vyjádřit obecnou diferenční rovnicí, ve které výstup v libovolném okamžiku závisí na předcházejících vstupech a výstupech.

$$y(k) = f[y(k-1), y(k-2) \dots, u(k-d-1), u(k-d-2), \dots, k] \quad (15)$$

kde $\{y(k)\}, \{u(k)\}$ jsou diskrétní posloupnosti vstupních a výstupních veličin vzorkovaných s periodou T_0 , d je počet kroků dopravního zpoždění. Každý reálný objekt má konečnou paměť – pouze konečný počet předcházejících vstupů $\{u(k-i)\}_{i=1}^{n_b}$ a výstupů $\{y(k-i)\}_{i=1}^{n_a}$ má pozorovatelný vliv na současnou hodnotu $y(k)$. Hodnoty n_a, n_b určují hloubku paměti, nazýváme je řády modelu.

Následující rovnice popisuje deterministické chování dynamického objektu

$$y(k) = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})} z^{-d} u(k) \quad (16)$$

Diskrétní přenosová funkce

$$G(z) = \frac{y_d(k)}{u(k)} = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})} z^{-d}$$

popisuje deterministické chování, $y_d(k)$ je výstupní veličina z deterministické soustavy.

Účinek neměřitelných náhodných veličin modelujeme pomocí náhodné veličiny $n(k)$, kterou obvykle přičteme k nezašuměnému výstupu objektu

$$y(k) = y_d(k) + n(k)$$

Dosazením do rovnice (16) a úpravou dostaneme lineární diferenční stochastickou rovnici

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k)z^{-d}u(k) + A(z^{-1})n(k) \quad (17)$$

V reálných podmínkách je většina deterministických signálů ovlivněna náhodnou poruchovou složkou a záleží jen do jaké míry, zda jej nazveme deterministický nebo stochastický. Z toho důvodu se při identifikaci využívá popis diskretních lineárních modelů stochastických soustav.

Pro výstupní veličinu stochastického procesu platí

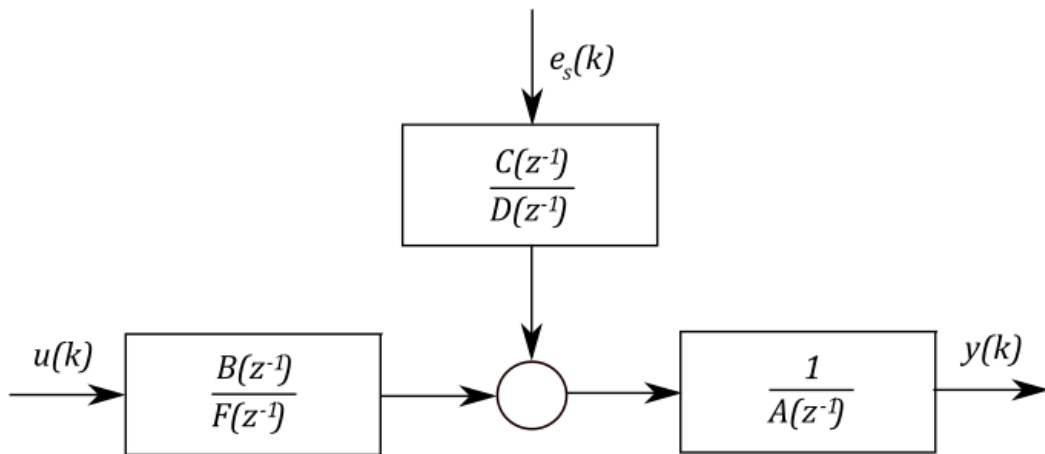
$$y(k) = G(z)u(k) + H(z)e_s(k) \quad (18)$$

kde $e_s(k)$ je libovolný náhodný signál, který vznikl filtrací bílého šumu.

Rovnice obecného stochastického modelu se zpožděním $d = 0$.

$$y(k) = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})F(z^{-1})} u(k) + \frac{C(z^{-1})}{A(z^{-1})D(z^{-1})} e_s(k) \quad (19)$$

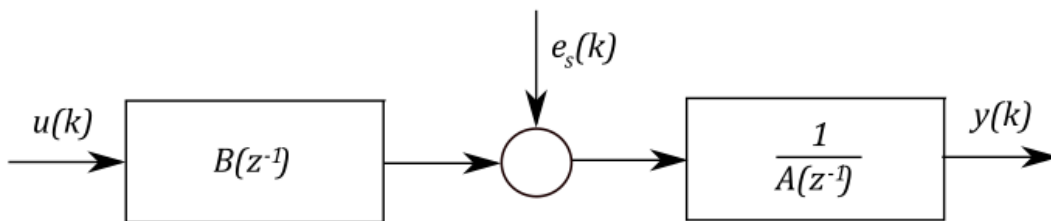
Zjednodušením obecného stochastického modelu odvodíme několik níže uvedených modelů.



Obrázek 6. Obecný lineární model

Model ARX ($C = D = F = 1$)

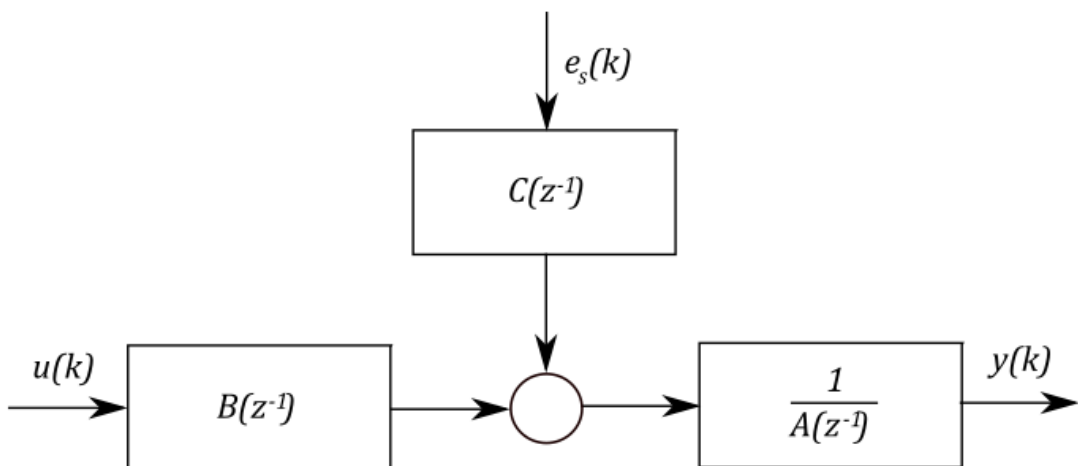
$$y(k) = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})}u(k) + \frac{1}{A(z^{-1})}e_s(k) \quad (20)$$



Obrázek 7. Model ARX

Model ARMAX ($D = F = 1$)

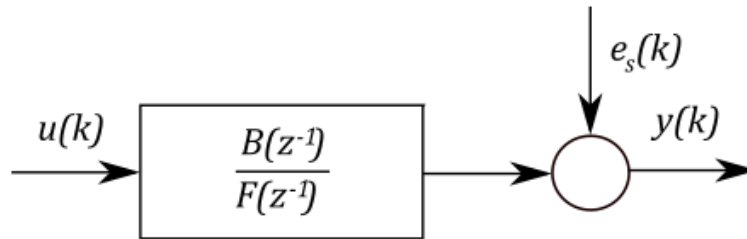
$$y(k) = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})}u(k) + \frac{C(z^{-1})}{A(z^{-1})}e_s(k) \quad (21)$$



Obrázek 8. Model ARMAX

Model OE ($A = C = D = 1$)

$$y(k) = \frac{B(z^{-1})}{F(z^{-1})}u(k) + e_s(k) \quad (22)$$



Obrázek 9. Model OE

Hlavním důvodem zavedení různých variant modelů je, že deterministická a stochastická část modelu může obecně obsahovat společné nebo různé póly. Konkrétní modely tak poskytují rozdílný způsob popisu působícího šumu.

Zmíněné modely ARX a ARMAX náleží do třídy modelů s chybou rovnice. U modelů této třídy je filtr $\frac{1}{A(z^{-1})}$ společný pro deterministickou i stochastickou část modelu. Hlavním předpokladem tedy je, že šum přímo neovlivňuje výstup $y(k)$, ale vstupuje do modelu před filtrem (viz. Obrázek 7 a Obrázek 8).

Uvedený model OE náleží do třídy modelů s chybou na výstupu. U těchto modelů je stochastická část nezávislá na deterministické části modelu a předpokládá se, že šum ovlivňuje výstup $y(k)$ přímo (viz. Obrázek 9). [13][16][17]

2.1.6 Laplaceova a Z-transformace

Laplaceova transformace patří mezi základní matematické nástroje teorie automatického řízení. Ačkoliv byla tato metoda odvozena již v roce 1820 francouzským matematikem, fyzikem, astronomem P.S. Laplaccem, až poměrně nedávno dosáhla širokého uplatnění. Laplaceova transformace umožňuje transformaci z časové oblasti do oblasti komplexní. Umožňuje náhradu některých složitých matematických operací z okruhu diferenciálních rovnic, které jsou nezbytné při analýze a syntéze regulačních obvodů (návrh regulace, posouzení stability) jednoduššími algebraickými operacemi. Jelikož při této transformaci vedou úlohy na opakující se vzorce, můžeme hledané řešení nalézt v tzv. slovníku.

Přímá Laplaceova transformace je definována vztahem

$$F(s) = L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (23)$$

Kde $f(t)$ je originál, reálná definovaná funkce v časové oblasti pro $t \in \langle 0, \infty \rangle$,

$F(s)$ je obraz, komplexní funkce derivovaná v oblasti komplexní proměnné,

$s = \alpha + j\omega$ je komplexní proměnná (složená z reálné a imaginární části)

t je reálná proměnná (čas)

L je operátor přímé Laplaceovy transformace

Aby funkce $f(t)$ v integrálu (23) byla integrace schopna (tj. aby existoval obraz), musí být splněny následující požadavky:

1. Musí být nulová pro záporný čas, tj. pro $t < 0$ je $f(t) = 0$; pro $t \geq 0$ je $f(t) \neq 0$.
2. Musí být alespoň po částech spojitá
3. Musí být funkcí exponenciálního řádu, tj. musí vyhovovat nerovnosti $|f(t)| \leq Me^{\alpha_0 t}$, kde $M > 0$; $\alpha_0 \in (-\infty, \infty)$, $t \in \langle 0, \infty \rangle$.

Zpětná Laplaceova transformace slouží k nalezení časového originálu $f(t)$ k danému obrazu $F(s)$ a je definována ve tvaru (tzv. Mellinův-Fourierův integrál):

$$f(t) = L^{-1}\{F(s)\} = \frac{1}{2\pi j} \int_{c-j\infty}^{c+j\infty} F(s)e^{st} ds \quad (24)$$

Tento vztah obecně platí a lze jej využít pro zpětnou transformaci široké škály obrazů.

Laplaceova transformace má několik zásadních vlastností, kterých lze využít například při řešení lineárních rovnic nebo úloh z řízení dynamických systémů.

Věta o derivování originálu pro n -tou derivaci

$$\begin{aligned} L\{f^{(n)}(t)\} &= s^n F(s) - \sum_{i=1}^n s^{n-i} \frac{d^{i-1}f(0)}{dt^{i-1}} \\ &= s^n F(s) - s^{n-1}f(0) - s^{n-2}f'(0) - \dots - f^{(n-1)}(0) \end{aligned}$$

Věta o integrování originálu

$$L\left\{\int_0^t f(\tau) d\tau\right\} = \frac{1}{s} F(s)$$

Věta o počáteční a koncové hodnotě

$$f(0) = \lim_{t \rightarrow 0} f(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} sF(s)$$

$$f(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} sF(s)$$

Věta o posunutí originálu (zpoždění)

$$L\{f(t - a)\} = e^{-as}F(s), \text{ kde } a > 0 \text{ a } f(t - a) = 0 \text{ pro } t < a.$$

Věta o posunutí obrazu (útlumu)

$$L\{e^{-at}f(t)\} = F(s + a)$$

$$L\left\{f\left(\frac{t}{a}\right)\right\} = aF(as)$$

Věta o podobnosti (změně měřítka)

$$L^{-1}\left\{F\left(\frac{s}{a}\right)\right\} = af(at)$$

Laplaceova transformace je pro spojité systémy, Z-transformace je jejím ekvivalentem pro systémy diskrétní. $x[n]$ je navzorkovaný signál, který vznikl ze spojitého systému takto $x[n] = x'(n \cdot T)$. Levá polovina s se transformuje do jednotkové kružnice z .

$$X(z) = Z\{x[n]\} = \sum_{n=0}^{\infty} x[n] \cdot z^{-n} \quad (25)$$

$$z = e^{sT} \quad (26)$$

kde T je vzorkovací perioda a pro $n < 0$: $x[n] = 0$.

[11][12]

2.2 Popis dynamických vlastností systému

Při řešení úloh z automatického řízení pracujeme s dynamickými vlastnostmi regulačního obvodu, což zahrnuje minimálně regulovanou soustavu a regulátor, které jsou spolu určitým způsobem propojeny. Dynamické vlastnosti lze vyjádřit vnějším nebo vnitřním popisem systému.

Vnitřní popis systému vyjadřuje dynamické vlastnosti reakcí mezi vstupem, vnitřním stavem a výstupem systému.

Vnější popis systému vyjadřuje dynamické vlastnosti reakcí mezi vstupem a výstupem soustavy a může mít následující tvar

- Lineární diferenciální rovnice
- Přenos systému v Laplaceově transformaci
- Polohy nul a pólů přenosu
- Přechodové funkce a přechodové charakteristiky
- Impulzové funkce a impulzové charakteristiky
- Frekvenčního přenosu a frekvenční charakteristiky (v komplexní rovině nebo v logaritmických souřadnicích)
- Odezvou na libovolný známý signál
- Stavovými rovnicemi systému [11]

2.2.1 Lineární diferenciální rovnice

Lineární spojitý systém nebo regulační člen se vstupem $u(t)$ a výstupem $y(t)$ lze obecně popsat lineární diferenciální rovnicí s konstantními koeficienty a_i, b_i .

$$\begin{aligned} a_n y^{(n)}(t) + a_{n-1} y^{(n-1)}(t) + \dots + a_1 y'(t) + a_0 y(t) \\ = b_m u^{(m)}(t) + \dots + b_1 u'(t) + b_0 u(t) \end{aligned} \quad (27)$$

Stupeň nejvyšší derivace vstupní veličiny je vždy nižší nebo roven stupni nejvyšší derivace výstupní veličiny. Nelze realizovat systém, kde by výstupní signál byl derivací výstupního signálu. Musí být proto splněna podmínka fyzikální realizovatelnosti $m \leq n$. Řád diferenciální rovnice (nejvyšší derivace výstupní veličiny $y(t)$) udává řád systému.

Řešení se skládá z obecného a partikulárního řešení. Řešení homogenní rovnice určuje vlastní kmity dynamické soustavy poté, co byla vyvedena z rovnováhy bez dalšího účinku vnějších veličin, partikulární řešení je za ustálených podmínek. Klasické řešení diferenciálních rovnic může být časově náročné, proto je vhodné využít Laplaceovu transformaci.

Pokud známe průběh vstupního signálu $u(t)$ a počáteční podmínky $y(0), y'(0), \dots$ můžeme určit průběh odezvy systému. [11]

2.2.2 Přenos systému

Přenos systému lze definovat jako poměr Laplaceova obrazu výstupní veličiny a Laplaceova obrazu vstupní veličiny při nulových počátečních podmínkách a vstupním signálu. Použitím Laplaceovy transformace za těchto předpokladů dostaneme

$$[a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \dots + a_1 s + a_0] Y(s) = [b_m s^m + \dots + b_1 s + b_0] U(s) \quad (28)$$

Přenos systému má tvar

$$G(s) = \frac{L\{y(t)\}}{L\{u(t)\}} = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_m s^m + \dots + b_1 s + b_0}{a_n s^n + \dots + a_1 s + a_0} \quad (29)$$

Přenos systému vyjádřený pomocí záporně vzatých nul (kořeny čitatele) a pólů (kořeny jmenovatele).

$$G(s) = \frac{b_m}{a_n} \cdot \frac{(s - n_1) \dots (s - n_m)}{(s - p_1) \dots (s - p_n)} \quad (30)$$

Přenos systému vyjádřený pomocí časových konstant (záporně vzaté převrácené polohy reálných pólů a nul)

$$G(s) = \frac{b_0}{a_0} \cdot \frac{(1 - \tau_1 s)(1 - \tau_2 s) \dots (1 - \tau_m s)}{(1 - T_1 s)(1 - T_2 s) \dots (1 - T_n s)} \quad (31)$$

Kde poměr $\frac{b_0}{a_0} = K$ se nazývá zesílení systému. [11]

2.2.3 Poloha nul a pólů přenosu

Poloha pólů a nul je zřejmá z výrazu pro přenos systému, kde jsou polynomy čitatele i jmenovatele rozloženy na součin kořenových činitelů.

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_m s^m + \dots + b_1 s + b_0}{a_n s^n + \dots + a_1 s + a_0} = \frac{b_m}{a_n} \cdot \frac{(s - n_1) \dots (s - n_m)}{(s - p_1) \dots (s - p_n)}$$

Nuly a póly mohou být reálné, komplexně sdružené nebo ryze imaginární. Poloha pólů a nul v komplexní rovině určuje charakter přechodového děje. Reálné póly způsobují aperiodický přechodový děj, komplexně sdružené póly určují kmitavou složku přechodového děje. Póly umístěné v počátku představují integrační charakter přechodového děje systému, nuly umístěné v počátku pak derivační charakter. Největší význam má v komplexní rovině poloha pólů i nul vzhledem k imaginární ose. V levé polorovině se nacházejí stabilní póly a nuly (se zápornou reálnou částí) a v pravé polorovině nestabilní póly a nuly (s kladnou reálnou částí). Póly s kladnou reálnou částí

značí vždy nestabilní přechodový děj. Tlumení přechodového děje roste se vzdáleností stabilních pólů od imaginární osy. Pokud jsou póly dál od imaginární osy než nuly, bude převládat derivační složka systému. [11]

2.2.4 Přechodová funkce a přechodová charakteristika systému

Přechodová funkce je definována jako časová odezva na jednotkový skok při nulových počátečních podmínkách systému. Přechodová charakteristika je jejím grafickým vyjádřením. Přechodovou funkci označíme $h(t)$.

Obraz přechodové funkce je $L\{h(t)\} = H(s)$.

Laplaceův obraz jednotkového skoku je $U(s) = L\{1(t)\} = \frac{1}{s}$.

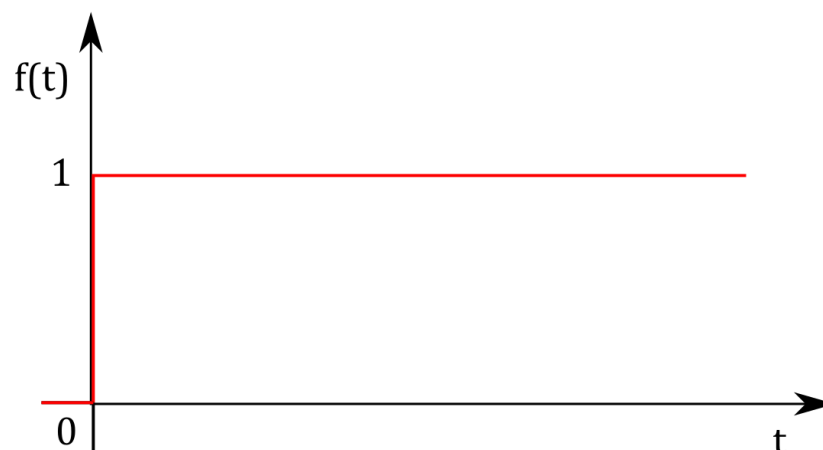
Dostaneme tedy $H(s) = G(s)U(s) = \frac{G(s)}{s}$.

Hodnota přechodové funkce pro $t \rightarrow \infty$ je rovna $h(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} sH(s) = \lim_{t \rightarrow \infty} G(s)$.

Dynamické členy můžeme rozdělit do tří základních skupin

- Proporcionální (statické) $h(\infty) = \frac{b_0}{a_0}$
- Integroční (astatické) $h(\infty) = \infty$
- Derivační $h(\infty) = 0$.

Měření přechodové charakteristiky je častým prostředkem pro zjištění dynamických vlastností soustavy. Před realizací změny vstupního signálu $u(t)$ musí být soustava v ustáleném stavu. Pokud do soustavy vstupují další signály, je třeba, aby měly konstantní hodnotu po celou dobu měření. [11]



Obrázek 10. Jednotkový skok

2.3 Regulované soustavy

Pod pojmem regulovaná soustava rozumíme soubor, ve kterém probíhá regulační pochod a kde se ovlivňuje regulovaná veličina. Regulovaná soustava je obecně dána tokem energie (např. tepelné) a tokem hmoty.

Na základě průběhu odezvy výstupní veličiny na změnu vstupního signálu a stability přenosu můžeme regulované soustavy rozdělit následovně:

- Podle stability jmenovatele: na stabilní, na mezi stability a nestabilní
- Podle stability čitatele: na minimálně a neminimálně fázové
- Podle periodicity průběhu výstupního signálu: na periodické a aperiodické
- Podle dopravního zpoždění: na soustavy bez dopravního zpoždění a se zpožděním

2.3.1 Soustavy s neminimální fází

Regulované soustavy s neminimální fází mají v přenosu alespoň jednu nulu, která leží v pravé polorovině kořenů s . Praktickým příkladem může být změna letové hladiny letadla. Pro zvýšení nadmořské výšky letadla je třeba vychýlit výškovku nahoru, to vede k natočení ocasu letadla směrem dolů a nosu směrem nahoru. To má za následek počáteční pokles celého letadla, které poté zvětšením vztlaku zase stoupne. Dalším příkladem může být podélné parkování čtyřkolového vozidla. Při jízdě dopředu má systém stabilní nulu, při couvání je nula nestabilní, proto je na počátku odezva na skok řídicího úhlu obrácená, což činí couvání pro řidiče složitějším.

Vhodným modelem pro popis takového chování systému je následující přenos

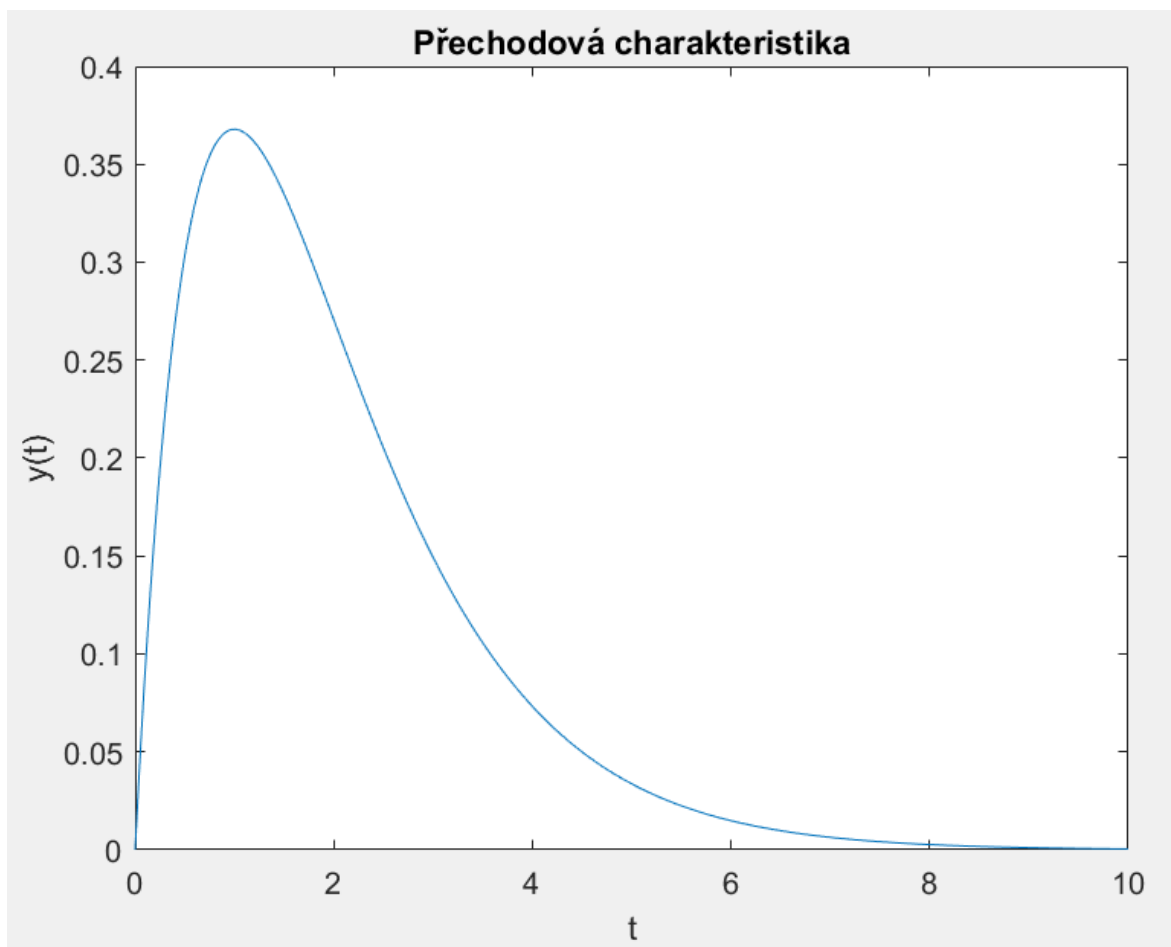
$$G(s) = K \frac{(1 - \alpha s)}{(Ts + 1)^n}, \text{ pro } n = 1, 2, \dots$$

kde, parametry K , α , T , s nelze jednoduše odečíst z přechodové charakteristiky, ale můžeme je odhadnout např. pomocí funkce `fminsearch`, podrobněji v podkapitole 3.2.

Pokud je přenosová funkce asymptoticky stabilní (všechny kořeny jmenovatele leží v levé otevřené polorovině), má každá nula speciální efekt na asymptotickou odezvu přenosové funkce pro určité vstupy.

Např. při přivedení neohraničeného vstupního signálu do systému s neminimální fází jsou všechny nestabilní póly vstupu zrušeny kladnými nulami systému, a jelikož je systém asymptoticky stabilní, platí to pro všechny nenulové počáteční podmínky v celém stabilizovaném a zjištělném stavovém prostoru. [11][14][19]

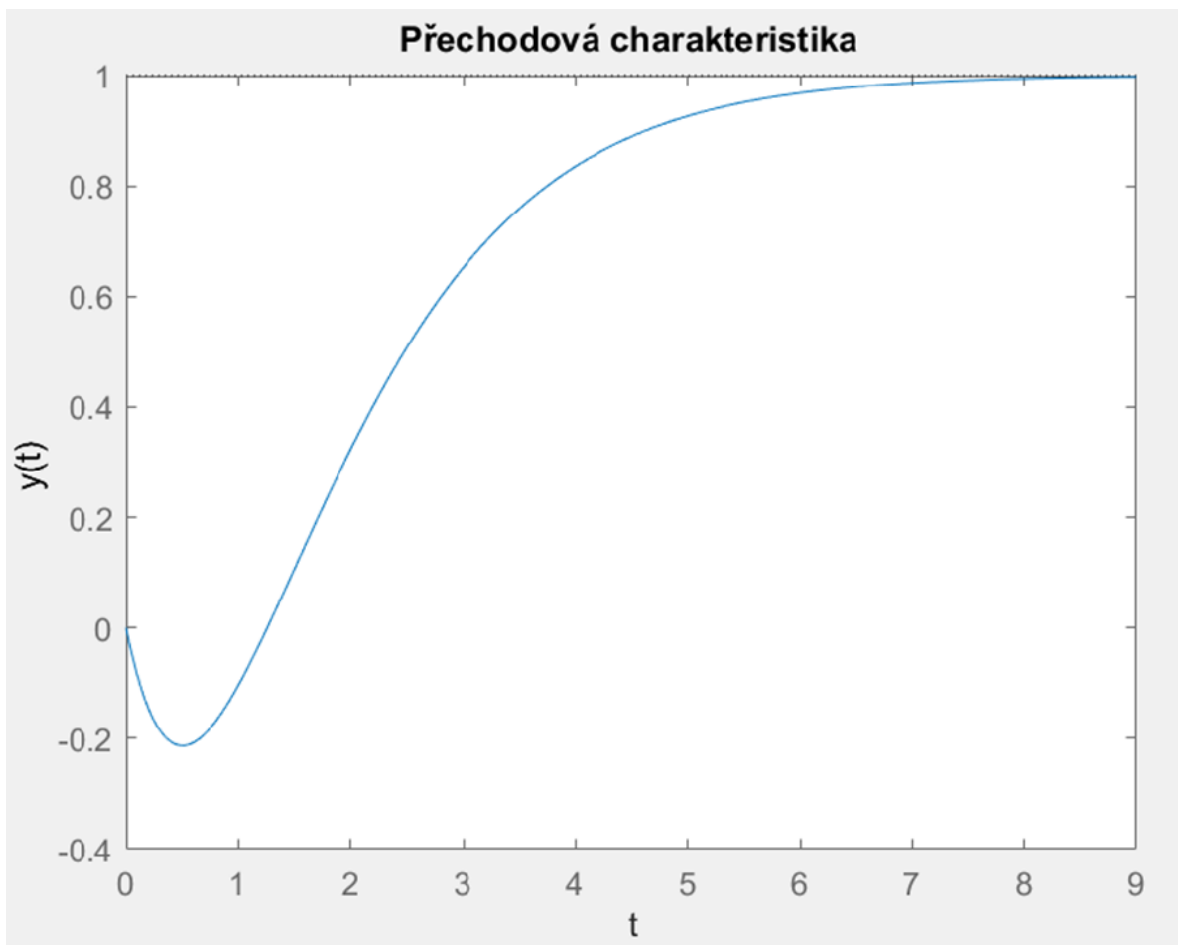
Na následujícím obrázku je zobrazena odezva systému $G(s) = \frac{(s-1)}{(s+1)^2}$ na neohraničený vstup e^t .



Obrázek 11. Ohraničená odezva systému s neminimální fází na neohraničený vstup.

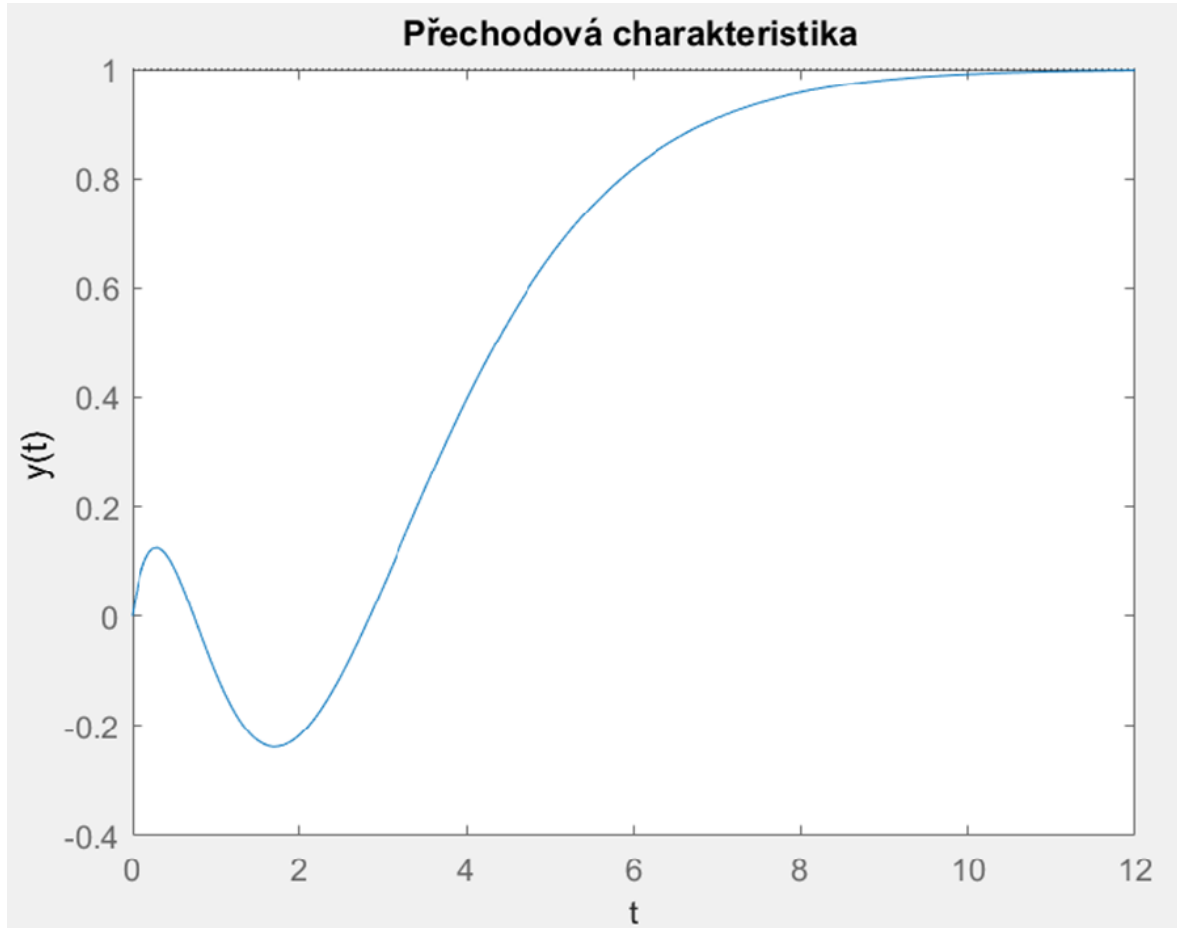
Účinek kladné nuly (tj. v otevřené kladné polorovině) v přenosu se projeví v přechodové charakteristice systému. Na počátku přechodového děje dojde k vychýlení na opačnou stranu (od asymptotického směru), než je požadováno, což může mít významné důsledky v praxi. Asymptoticky stabilní odezva přenosové funkce vykazuje počáteční podkmit právě tehdy, pokud má systém lichý počet kladných nul.

Na obrázku 12. lze vidět odezvu systému s jednou kladnou nulou $G(s) = \frac{-(s-1)}{(s+1)^2}$.



Obrázek 12. Odezva systému s jednou kladnou nulou

Odezva přenosové funkce se sudým počtem kladných nul nevykazuje počáteční podkmit. Nicméně na následujícím obrázku 13. lze vidět, že u systému se dvěma kladnými nulami se směr obrátí dvakrát a dvakrát projde přes nulu v ose y .



Obrázek 13. Odezva systému se dvěma kladnými nulami

Pokud má asymptoticky stabilní přenosová funkce alespoň jeden kladný kořen v čitateli, pak skoková odezva prochází alespoň jednou nulou. Důkaz je následující.

Nechť z značí kladnou nulu v asymptoticky stabilní přenosové funkci G . Laplaceova transformace $\hat{y}(t)$ výstupu $y(t)$ pro vstup jednotkového skoku je dána vztahem

$$\hat{y}(s) = G(s) \frac{1}{s}$$

Pro $s = z$ dostaneme $\hat{y}(z) = G(z) \frac{1}{z}$. Jelikož $G(z) = 0$, pak i $\hat{y}(z) = 0$ a tedy

$$\int_0^{\infty} e^{-zt} y(t) dt = 0 \quad (32)$$

Protože e^{-zt} je kladné na intervalu $(0, \infty)$, pak musí $y(t)$ křížit nulu na $(0, \infty)$. Všimněme si, že rovnice (32) nezávisí na pólech, ani na zbývajících nulách přenosové funkce G , ale pouze na z .

Podobně jako soustavy s dopravním zpožděním představují i neminimálně fázové soustavy výrazné snížení robustnosti regulačního obvodu a zpomalení odezvy. Účinek kladné nuly v přenosu je značně problematický, i když oproti kladným pólům není tak zřejmý. [19]

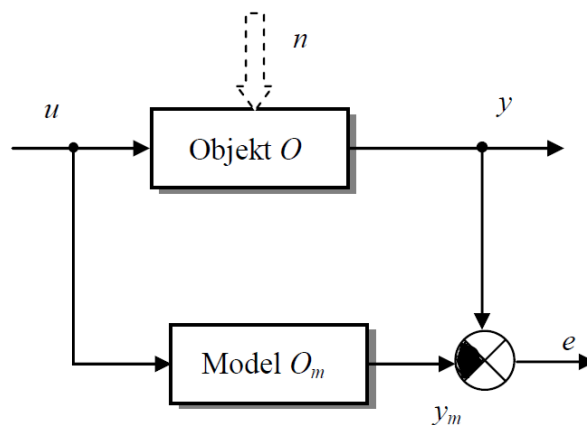
3 EXPERIMENTÁLNÍ IDENTIFIKACE

V současné době vzrostl význam regresních metod pro využití v experimentální identifikaci procesů, především díky možnostem moderní výpočetní techniky, která umožňuje překlenout hlavní nevýhodu těchto metod – větší objem náročnějších výpočtů. Metody regresní analýzy jsou vhodné pro vyšetřování statických i dynamických vztahů mezi veličinami ve zkoumaném objektu. Využívají regresní analýzu a teorii odhadu pro odfiltrování náhodných chyb a poruch s cílem vhodně aproximovat vyšetřované funkční závislosti. Pro experimentální identifikaci se využívají zejména stochastické diskrétní modely, o kterých bylo pojednáno v podkapitole 2.1.5.

3.1 Kritérium kvality identifikace

Při známé struktuře modelu, ekvivalenci modelu charakterizujeme účelovou funkcí $J[s(O, O_m)]$. Podle účelové funkce můžeme porovnávat různé struktury modelů. Její výběr výrazně ovlivňuje algoritmus identifikace. V prvním kroku pro ohodnocení shody modelu s objektem volíme vhodnou ztrátovou funkci $s(O, O_m)$. Shodu posuzujeme na základě odchylek odpovídajících signálů nebo parametrů modelu a objektu. Jelikož jsou při experimentu přímo pozorovatelné především signály, rozlišujeme tři způsoby výpočtu odchylky mezi chováním modelu a objektu.

- 1) Chyba výstupu (model v paralelním zapojení s objektem)



Obrázek 14. Chyba výstupu [13]

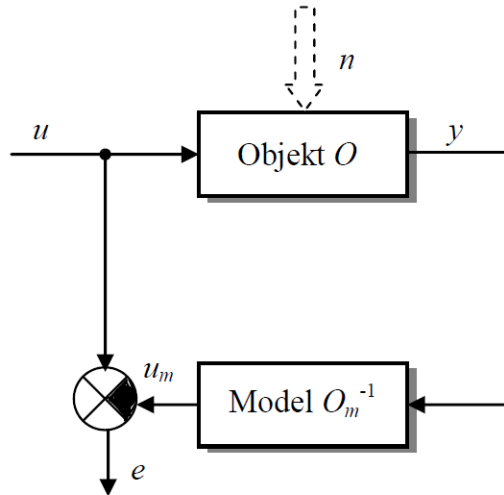
Odchylka se vytváří mezi výstupním signálem modelu y_m a objektu y .

$$e_v = y - y_m = y - O_m(u) \quad (33)$$

kde u je vstupní signál, n je náhodná veličina.

Metody identifikace pracující s chybou na výstupu bývají nejpřesnější, jelikož přímo porovnávají odezvu modelu a objektu.

2) Chyba vstupu (model v sériovém zapojení s objektem)



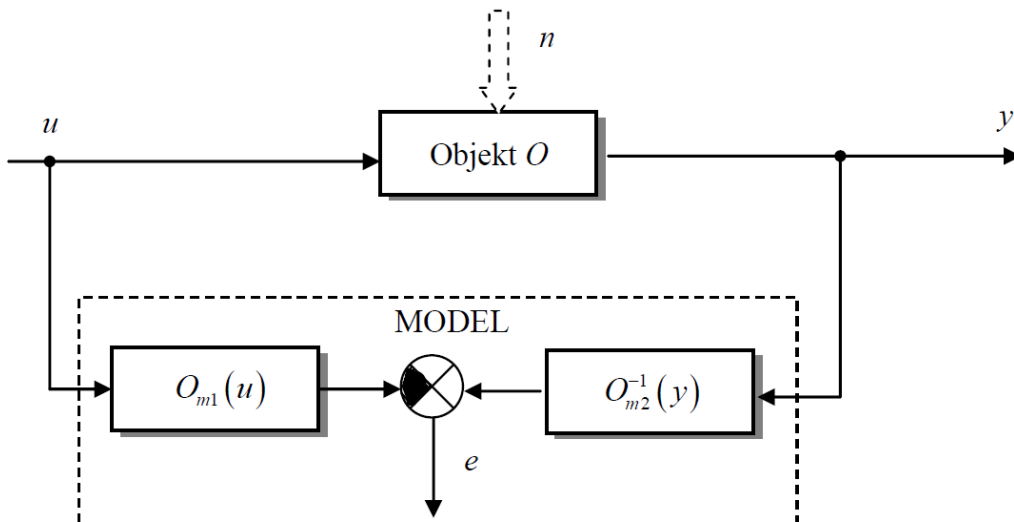
Obrázek 15. Chyba vstupu [13]

Odchylka se vytváří na straně vstupního signálu modelu u_m a objektu u .

$$e_{vs} = u - u_m = u - O_m^{-1}(y) \tag{34}$$

Použitím O_m^{-1} , předpokládáme, že je operátor modelu invertovatelný.

3) Chyba rovnice



Obrázek 16. Chyba rovnice [13]

Odchylka je obecně definovaná jako rozdíl

$$e_r = O_{m_2}^{-1}(y) - O_{m_1}(u) \quad (35)$$

kde $O_{m_2}^{-1}$ je invertovatelný.

Příčinnou chyby rovnice je nevhodný vnější popis objektu. Druh chyby se volí tak, aby byl model pokud možno lineární v parametrech (chyba tak bude lineární funkcí parametrů). [13]

3.1.1 Chyba modelování v identifikačním algoritmu

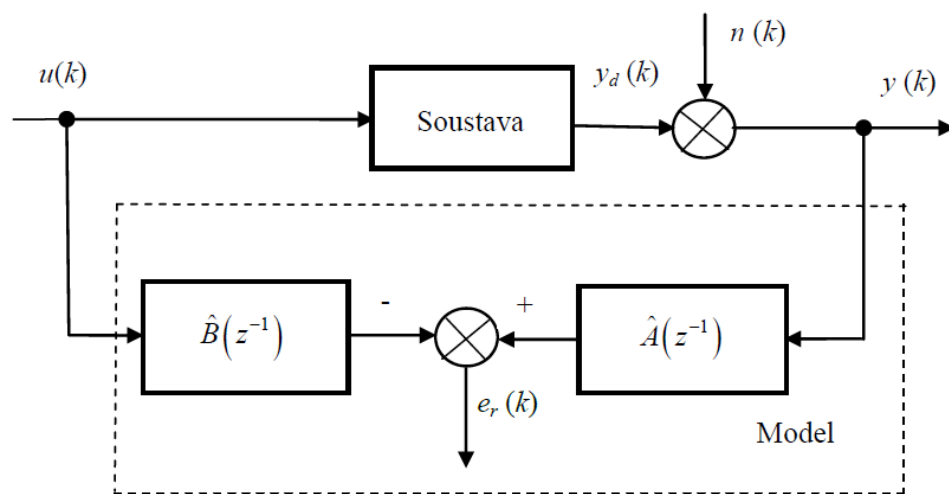
Pro obecný jednorozměrný stochastický model

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k) + A(z^{-1})n(k)$$

je chyba rovnice definována

$$e_r(k) = \hat{A}(z^{-1})y(k) - \hat{B}(z^{-1})u(k) \quad (36)$$

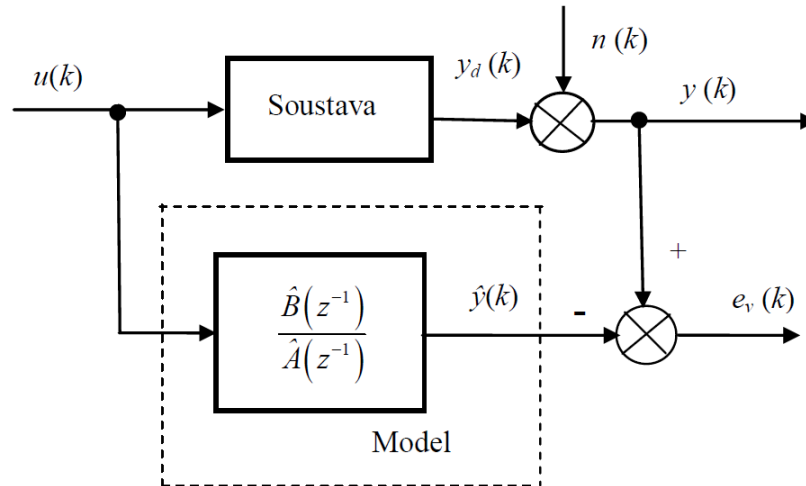
což odpovídá interpretaci (35) a následujícímu schématu.



Obrázek 17. Chyba rovnice jednorozměrného stochastického modelu [13]

Úpravou rovnice (36) dostaneme

$$\hat{A}(z^{-1})y(k) = \hat{B}(z^{-1})u(k) + e_r(k) \quad (37)$$



Obrázek 18. Chyba výstupu jednorozměrného stochastického modelu [13]

Chyba výstupu pro jednorozměrný stochastický model je definována

$$e_v(k) = y(k) - \frac{\hat{B}(z^{-1})}{\hat{A}(z^{-1})}u(k) \quad (38)$$

Úpravou rovnice (38) dostaneme

$$\hat{A}(z^{-1})y(k) = \hat{A}(z^{-1})e_v(k) + \hat{B}(z^{-1})u(k) \quad (39)$$

Porovnáním rovnic (37) a (39) dostaneme vztah mezi chybou rovnice a chybou výstupu.

$$e_r(k) = \hat{A}(z^{-1})e_v(k) \quad (40)$$

Odhad parametrů modelu při identifikaci se provádí podstatně jednodušeji ze soustavy lineárních rovnic, na kterou směřuje chyba rovnice (36), než ze soustavy nelineárních rovnic, na kterou vede chyba výstupu (38). [13]

3.2 Identifikace systému odhadem parametrů modelu

Metody identifikace odhadem parametrů modelu umožňují stanovit parametry modelu zvolené struktury, jako je stupeň polynomu nebo velikost dopravního zpoždění, ze změřených diskretních vstupních a výstupních signálů v čase $k \geq 0$. Základní metodou pro získání parametrů soustavy je metoda nejmenších čtverců. [17]

3.2.1 Metoda nejmenších čtverců

Metoda nejmenších čtverců patří mezi metody regresní analýzy, které jsou vhodné pro vyšetřování statických i dynamických vztahů mezi veličinami ve zkoumaném objektu. Uvažujme jednorozměrný proces popsany modelem ARX (více v 2.1.5)

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k) + e_s(k)$$

$$y(k) = \boldsymbol{\theta}^T(k)\boldsymbol{\Phi}^T(k) + e_s(k)$$

kde je vektor parametrů za předpokladu $na = nb = n$

$$\boldsymbol{\theta}^T(k) = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n \ b_1 \ b_2 \ \dots \ b_n]$$

a vektor dat

$$\boldsymbol{\Phi}^T = [-y(k-1) \ -y(k-2) \ \dots \ -y(k-n) \ u(k-1) \ u(k-2) \ \dots \ u(k-n)]$$

Před dalším odvozením zavedeme dopravní zpoždění d . Při identifikaci diskrétního modelu probíhá měření v časových intervalech, které jsou dané periodou vzorkování. Dopravní zpoždění zahrneme do rovnice modelu upravením vektoru vstupů a výstupů.

$$\boldsymbol{\Phi}^T = [-y(k-1) \ -y(k-2) \ \dots \ -y(k-n) \ u(k-d-1) \ u(k-d-2) \ \dots \ u(k-d-n)]$$

Dále můžeme vyjádřit výstupní veličinu $y(k)$ v jednotlivých časových úsecích maticovou rovnicí

$$\mathbf{y} = \mathbf{F}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} \quad (41)$$

Kde matice \mathbf{F} o rozměru $(N-n-d, 2n)$ a vektory \mathbf{y}, \mathbf{e} o rozměru $(N-n-d)$ jsou následující:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} -y(n+d) & -y(n+d-1) \dots & -y(d+1) & -u(n) & -u(n-1) \dots & u(1) \\ -y(n+d+1) & -y(n+d) \dots & -y(d+2) & -u(n+1) & -u(n) \dots & u(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -y(N-1) & -y(N-2) \dots & -y(N-n) & -u(N-d-1) & -u(N-d-2) \dots & u(N-d-n) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{y}^T = [y(n+d+1) \ y(n+d+2) \ \dots \ y(N)]$$

$$\mathbf{e}^T = [e_s(n+d+1) \ e_s(n+d+2) \ \dots \ e_s(N)]$$

$$\boldsymbol{\theta}^T = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n \ b_1 \ b_2 \ \dots \ b_n]$$

N je rozměr naměřených vstupních a výstupních dat, n je řád modelu a d je počet kroků dopravního zpoždění.

Z rovnice (41) určíme chybu

$$\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{F}\boldsymbol{\theta}$$

A zavedeme kritérium

$$J = \mathbf{e}^T \mathbf{e} = (\mathbf{y} - \mathbf{F}\boldsymbol{\theta})^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}\boldsymbol{\theta}) \quad (42)$$

Jehož minimum získáme, pokud derivaci rovnice (42) podle vektoru $\boldsymbol{\theta}$ položíme rovnu 0, tj.

$$\frac{\partial J}{\partial \boldsymbol{\theta}} \Big|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} = 0 \quad (43)$$

Pro výpočet derivace (43) použijeme následující vztah pro derivaci součinu vektorů

$$\frac{\partial \mathbf{x}^T \mathbf{y}}{\partial a} = \frac{\partial \mathbf{x}^T}{\partial a} \mathbf{y} + \frac{\partial \mathbf{y}^T}{\partial a} \mathbf{x}$$

Čímž dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial \hat{\boldsymbol{\theta}}} &= \frac{\partial (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}})^T}{\partial \hat{\boldsymbol{\theta}}} (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) + \frac{\partial (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}})^T}{\partial \hat{\boldsymbol{\theta}}} (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \\ &= -\mathbf{F}^T (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) - \mathbf{F}^T (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) = -2\mathbf{F}^T (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) = 0 \end{aligned}$$

Řešením této rovnice obdržíme

$$\mathbf{F}^T (\mathbf{y} - \mathbf{F}\hat{\boldsymbol{\theta}}) = 0$$

Odkud získáme základní maticový tvar pro odhad parametrů modelu pomocí metody nejmenších čtverců

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{y} \quad (44)$$

Uvedený vztah slouží k jednorázovému výpočtu odhadů parametrů modelu procesu se souborem N naměřených dat.

Většinu průmyslových procesů lze aproximovat pomocí soustavy druhého řádu s dopravním zpožděním. Pro model druhého řádu je vektor odhadů parametrů ve tvaru

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}^T(k) = [\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{b}_1 \hat{b}_2]$$

Kvalitu identifikovaného modelu ARX můžeme vyjádřit pomocí odchylky

$$e(k) = y(k) - \hat{y}(k) \quad (45)$$

Pomocí výše uvedené rovnice pro porovnání kvality identifikovaného modelu můžeme experimentálně zjistit vhodný počet kroků dopravního zpoždění d . Princip spočívá v porovnání jednotlivých kvalit identifikovaného modelu pro různý počet kroků dopravního zpoždění. [13][14][16][17]

3.2.2 Nelderova-Meadova metoda

Nelderova-Meadova metoda je heuristická metoda, která je vhodná pro minimalizaci funkcí menšího počtu proměnných, řekněme $n \leq 10$. Patří mezi nejpoužívanější metody pro řešení nelineárních optimalizačních úloh. Nelderova-Meadova neboli metoda simplexů (pružných polyedrů) je komparativní metoda, která hledá minimum účelové funkce f_u porovnáváním jejích funkčních hodnot ve vybraných bodech n -dimenzionálního prostoru. Tyto body představují vrcholy pravidelného n -rozměrného polyedru tzv. regulárního simplexu (pro $n = 2$ trojúhelníku, pro $n = 3$ čtyřstěnu). Souřadnice simplexu s jedním vrcholem umístěným v počátku lze vyjádřit maticově

$$S = [x_1 \dots x_{n+1}] = \begin{bmatrix} 0 & k_1 & k_2 & k_2 & \dots & k_2 \\ 0 & k_1 & k_1 & k_2 & \dots & k_2 \\ 0 & k_1 & k_2 & k_1 & \dots & k_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & k_2 & k_2 & k_2 & \dots & k_1 \end{bmatrix}$$

kde

$$k_1 = \frac{d}{n\sqrt{2}}(\sqrt{n+1} + n - 1), k_2 = \frac{d}{n\sqrt{2}}(\sqrt{n+1} - 1)$$

a d je délka hrany polyedru.

Na začátku algoritmu se vypočítá hodnota účelové funkce ve všech vrcholech polyedru $f_u(x_i)$ pro $i = 1 \dots n + 1$. Mezi vrcholy x_0, x_1, \dots, x_n vybereme nejhorší vrchol polyedru x_H , v němž je hodnota účelové funkce nejvyšší a nahradíme jej bodem, kde bude hodnota účelové funkce nižší. Ze všech bodů, kromě x_H se vypočte těžiště a určí se nový bod \hat{x} ve směru těžiště. Podle hodnoty účelové funkce se rozhodne, zda se tento vrchol prodlouží, zkrátí nebo zůstane stejný. Celý algoritmus se opakuje, dokud se odchylka účelové funkce ve vrcholech a v těžišti nedostane pod stanovenou mez. Je vhodné nejprve odhadnout parametry účelové funkce, abychom zvýšili rychlost konvergence a našli požadované minimum.

V matlabu je funkce `fminsearch`, založená na algoritmu Nelder-Mead, implementována jako základní metoda vícerozměrné minimalizace. Základní syntaxe je

$$x = \text{fminsearch}('jmenofce', x_0)$$

kde x je výsledné minimum zadané funkce a x_0 je startovací hodnota iteračního vyhledávání. [17][18]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

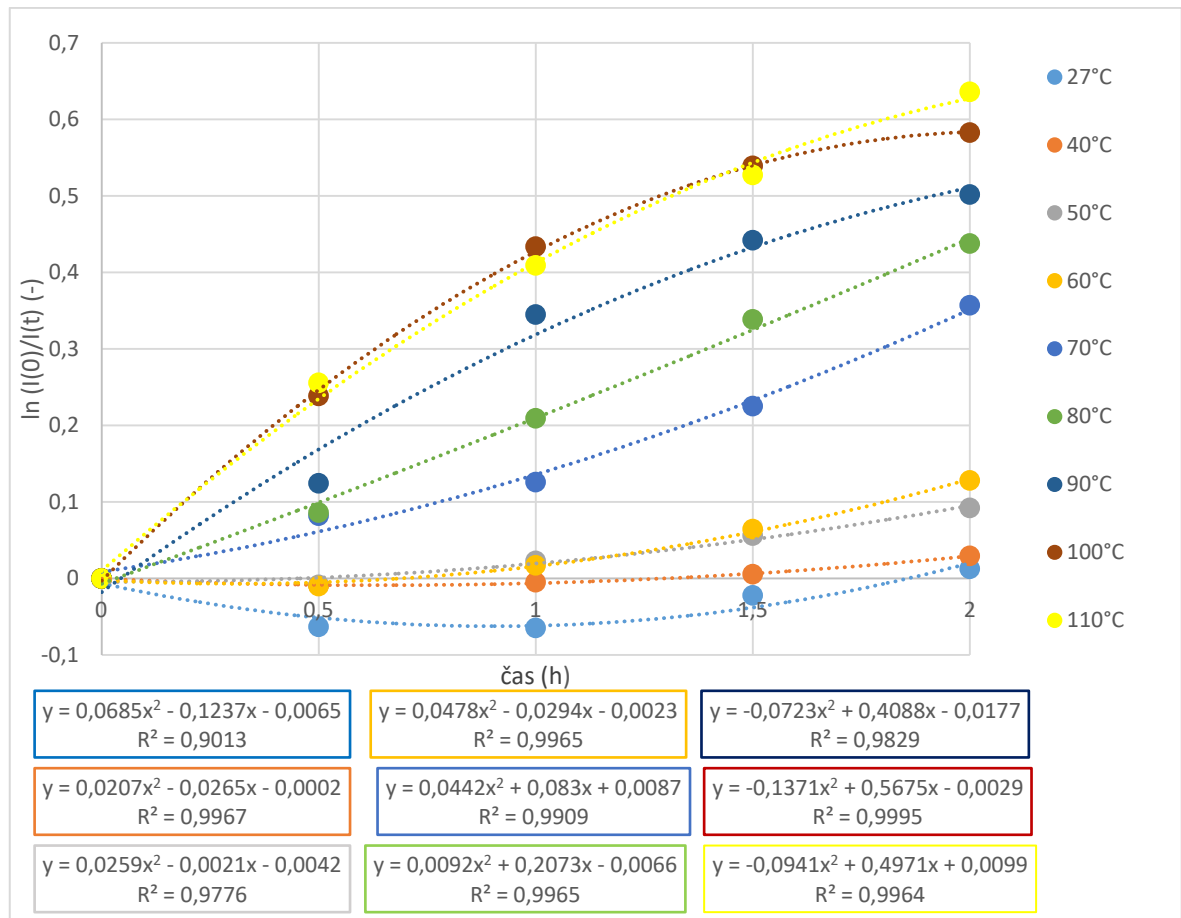
4 IDENTIFIKACE SOUSTAVY

Identifikace soustavy v praktické části práce je rozdělena na několik částí. První část se věnuje naměřeným datům a jejich zpracování. V další části jsou na reálná data aplikovány dvě identifikační off-line metody. Výsledky experimentální identifikace jsou mezi sebou porovnány a na jejich základě je vytvořen matematický model vytvrzování pomocí intenzity fotoluminiscenčního záření. Matematické parametry jsou dále rozebrány z pohledu fyzikálních a chemických dějů, které jsou využity pro možný návrh řízení daného chemického procesu.

4.1 Naměřená data

Vytvrzovací reakce je zahájena přidáním tvrdidla, které iniciuje reakci s epoxidovými skupinami. Z hlediska automatizace přidání tvrdidla do systému odpovídá jednotkovému skoku. Míru zesíťování vyjadřuje přechodová charakteristika systému.

Vytvrzování epoxidové pryskyřice probíhalo v ustáleném stavu s využitím spektrofluorimetru ISS PC1 (více v 1.4.1). Excitační vlnová délka λ_{ex} byla nastavena na 260 nm, emisní vlnová délka na λ_{em} na 315 nm. Intenzita fotoluminiscence byla snímána v půlhodinových intervalech.

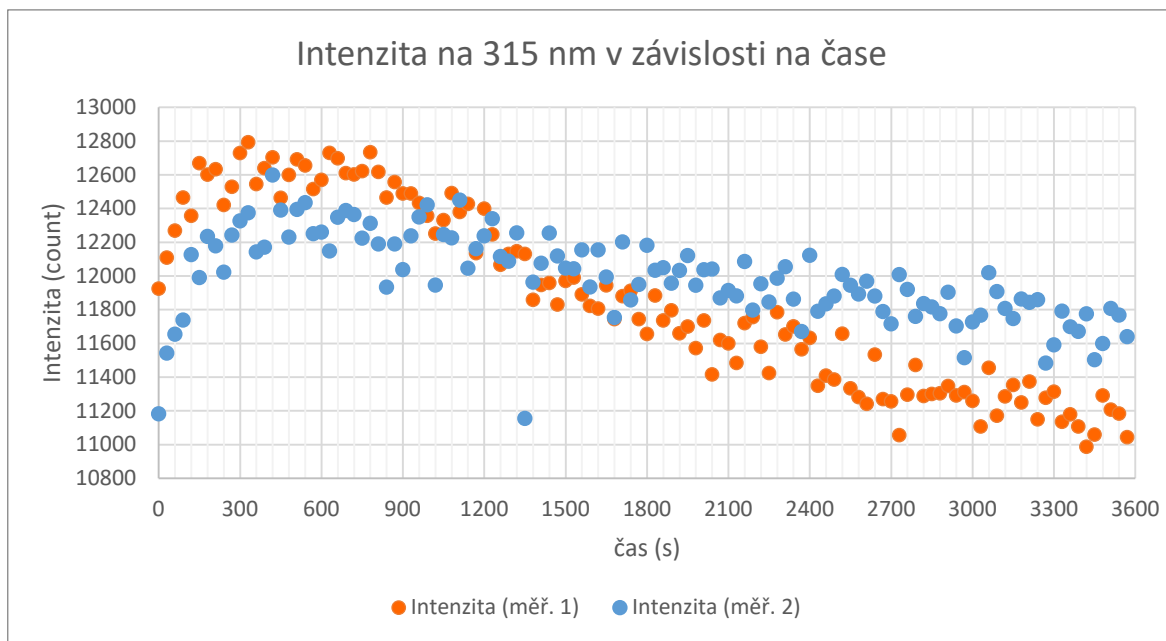


Obrázek 19. Závislost logaritmu poměru intenzit fotoluminiscence pro různé vytvrzovací teploty na čase po přidání tvrdidla.

Obrázek zobrazuje část přechodové charakteristiky procesu vytvrzování při různých teplotách (27°C (laboratorní teplota), 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C). Je zřejmé, že při zahájení vytvrzování za nižších teplot (27°C a 40°C), dochází nejdříve k poklesu logaritmu $\frac{I(0)}{I(t)}$ pod nulu a až poté k jeho nárůstu. Takové chování odpovídá systémům s neminimální fází (2.3.1).

Cílem dalšího měření intenzity fotoluminiscence bylo přesnější zachycení výchylky od asymptotického směru na začátku vytvrzovací reakce. Měření probíhalo při laboratorní teplotě na mnohem kratších úsecích – 30 s, po dobu jedné hodiny. Druhé měření proběhlo za stejných podmínek o dva měsíce později.

Na následujícím obrázku 20. lze vidět, že po přidání tvrdidla se počet zaznamenaných fotonů nejdříve zvýší a poté začne pozvolně klesat společně s postupujícím síťováním.

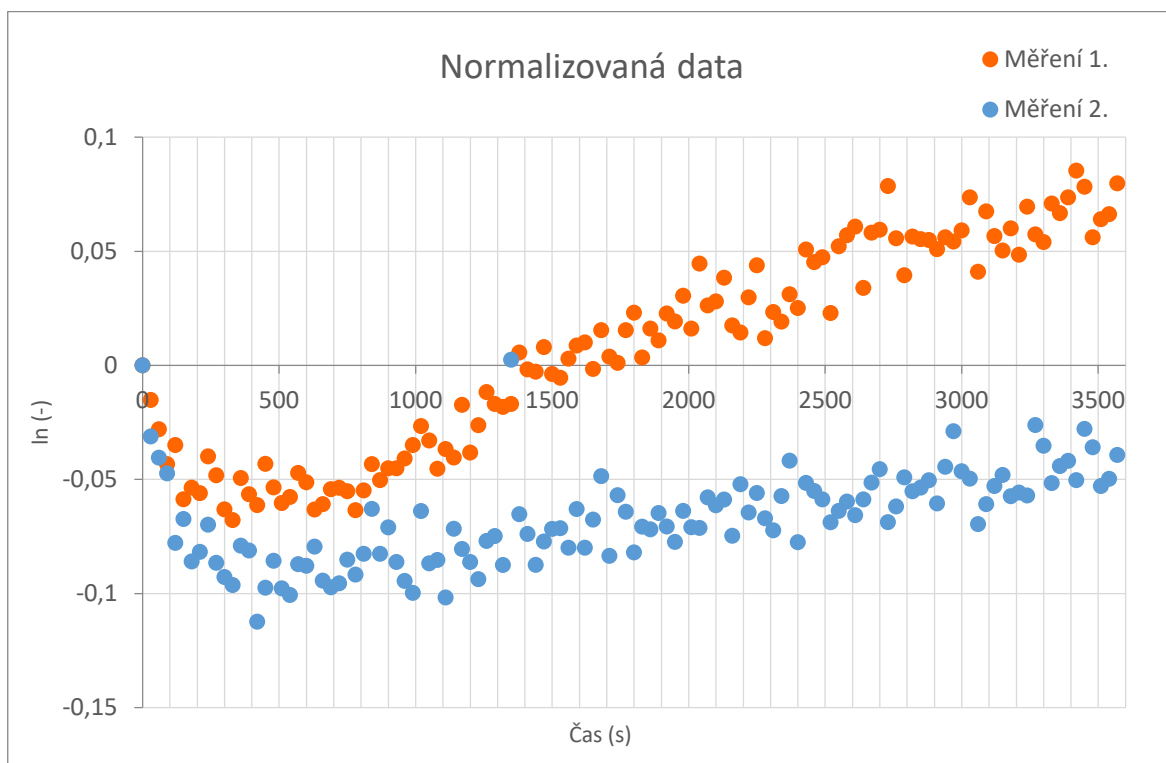


Obrázek 20. Intenzita fotoluminiscence

4.2 Identifikace

Nejdříve byla data normalizována v excelu ve formě $\frac{I(0)}{I(t)}$, k počáteční hodnotě intenzity.

Konvenční standardizační metody vyžadují znalost intenzity po dokončení celé reakce, což je nevhodné, jelikož je vyžadováno měření na dlouhém časovém intervalu.



Obrázek 21. Intenzita fotoluminiscence normalizovaná k její počáteční hodnotě.

K hlavní identifikaci a vytvoření matematického modelu (4.3.1) byla vybrána data z měření 1., která byla názornější.

4.2.1 Výsledky identifikace parametrů metodou nejmenších čtverců

Upravená normalizovaná data z měření byla importována do matlabu. K identifikaci byl použit regresní ARX model, jehož parametry se odhadly metodou nejmenších čtverců.

Výsledný odhad parametrů pro data z měření 1.

$$\hat{\theta}^T(k) = [\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{b}_1 \hat{b}_2] = [-0,5649 \quad -0,4223 \quad -0,152 \quad 0,01628]$$

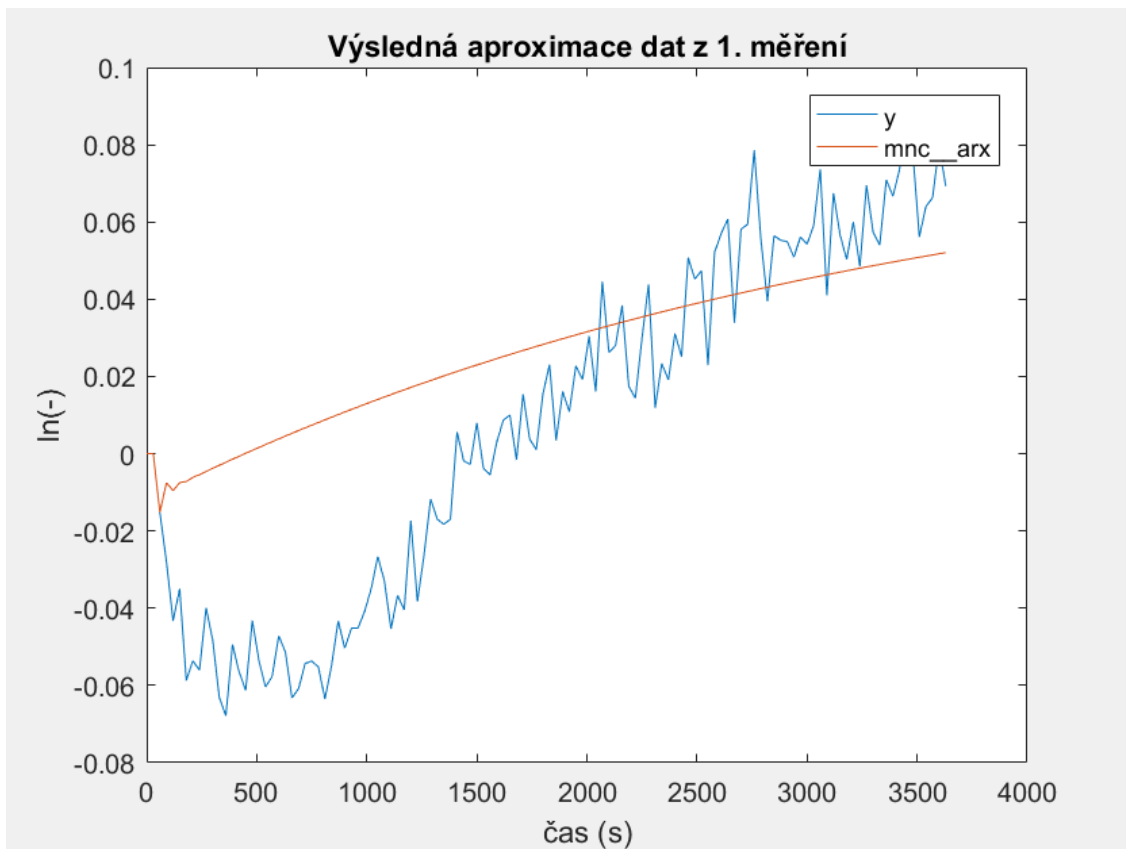
Výsledný diskretní přenos systému

$$G(z) = \frac{-0,152z + 0,01628}{z^2 - 0,5649z - 0,4223}$$

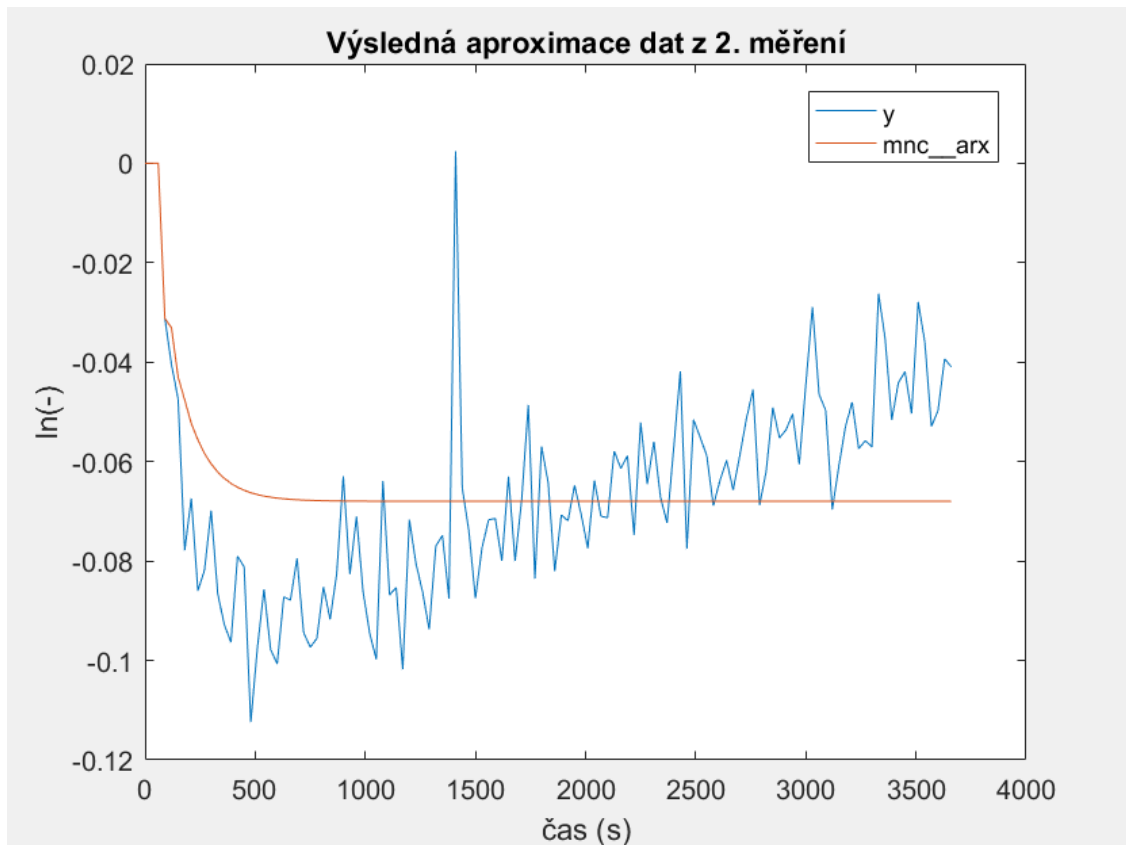
Výsledný odhad parametrů pro data z měření 2.

$$\hat{\theta}^T(k) = [\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{b}_1 \hat{b}_2] = [-0,4083 \quad -0,2923 \quad -0,03119 \quad 0,01083]$$

$$G(z) = \frac{-0,03119z + 0,01083}{z^2 - 0,4083z - 0,2923}$$



Obrázek 22. Aproximace dat z 1. měření metodou nejmenších čtverců



Obrázek 23. Aproximace dat z 2. měření metodou nejmenších čtverců

Odhad parametrů ARX modelu metodou nejmenších čtverců je ve většině situací jednoduchá a dobře použitelná metoda. Nicméně v případě, že je měřená veličina výrazně zatížena šumem, jehož vlastnosti nelze charakterizovat odhadovanými parametry matematického modelu, jsou výsledné odhady parametrů modelu pomocí této metody značně nespolehlivé. Tento problém nastal právě u experimentálně naměřených dat při vytvrzování epoxidových pryskyřic.

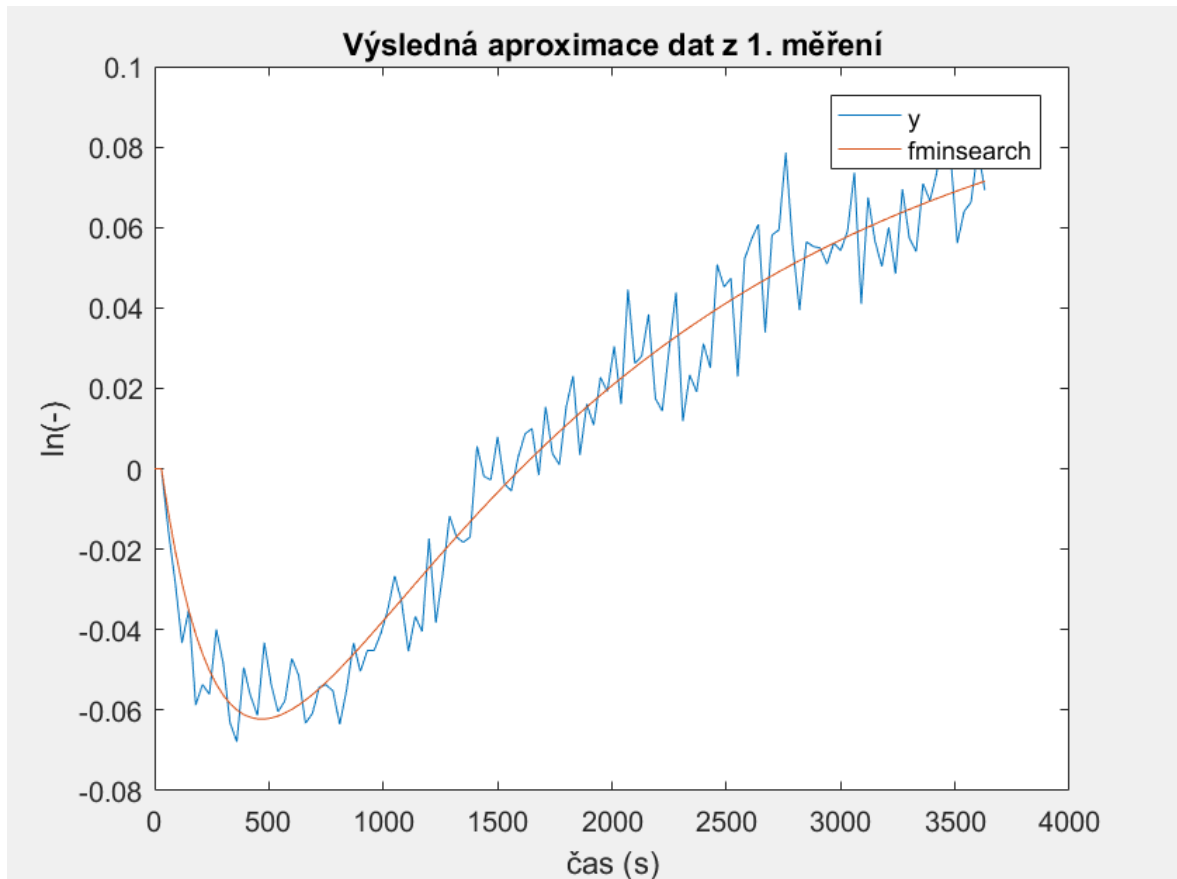
Odstranění problému lze provést několika způsoby. Jedním z nich je použití jiných regresních modelů např. ARMAX nebo OE, které poskytují kvalitnější odhady parametrů procesu. U ARMAX modelu lze jeho parametry odhadovat pomocí vyšších forem identifikačních algoritmů jako je např. rekurzivní rozšířená metoda nejmenších čtverců (RELS) nebo rozšířená metoda nejmenších čtverců (ELS) a vyhnout se tak použití nelineárních optimalizačních technik. Model OE pracuje s přičítáním šumu k výstupu procesu (stochastická část je tvořena chybou měření), což je výhodou u většiny reálných procesů. Nevýhodou je, že modely s chybou výstupu vedou na komplikovanější řešení soustav nelineárních rovnic.

4.2.2 Výsledky identifikace parametrů pomocí fminsearch

Data z prvního a druhého měření byla aproximována pomocí funkce fminsearch. Startovací hodnota iteračního vyhledávání x_0 byla zvolena ve tvaru

$$x_0 = [1 \ 1 \ -1 \ 1]$$

Výsledná aproximace pomocí funkce fminsearch.



Obrázek 24. Aproximace dat z 1. měření funkcí fminsearch

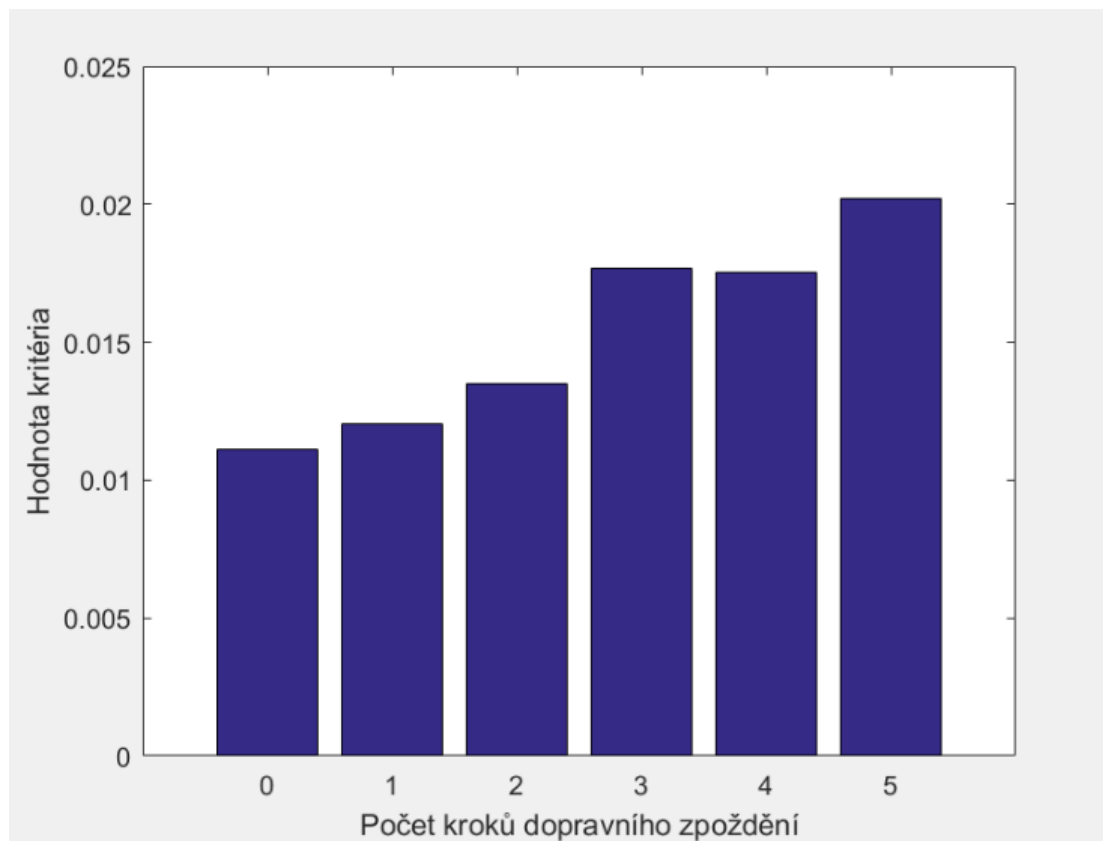
Výsledný odhad parametrů modelu

$$\hat{\theta}^T(k) = [\hat{a}_1 \ \hat{a}_2 \ \hat{b}_1 \ \hat{b}_2] = [-1,882 \ 0,8832 \ -0,01086 \ 0,01103]$$

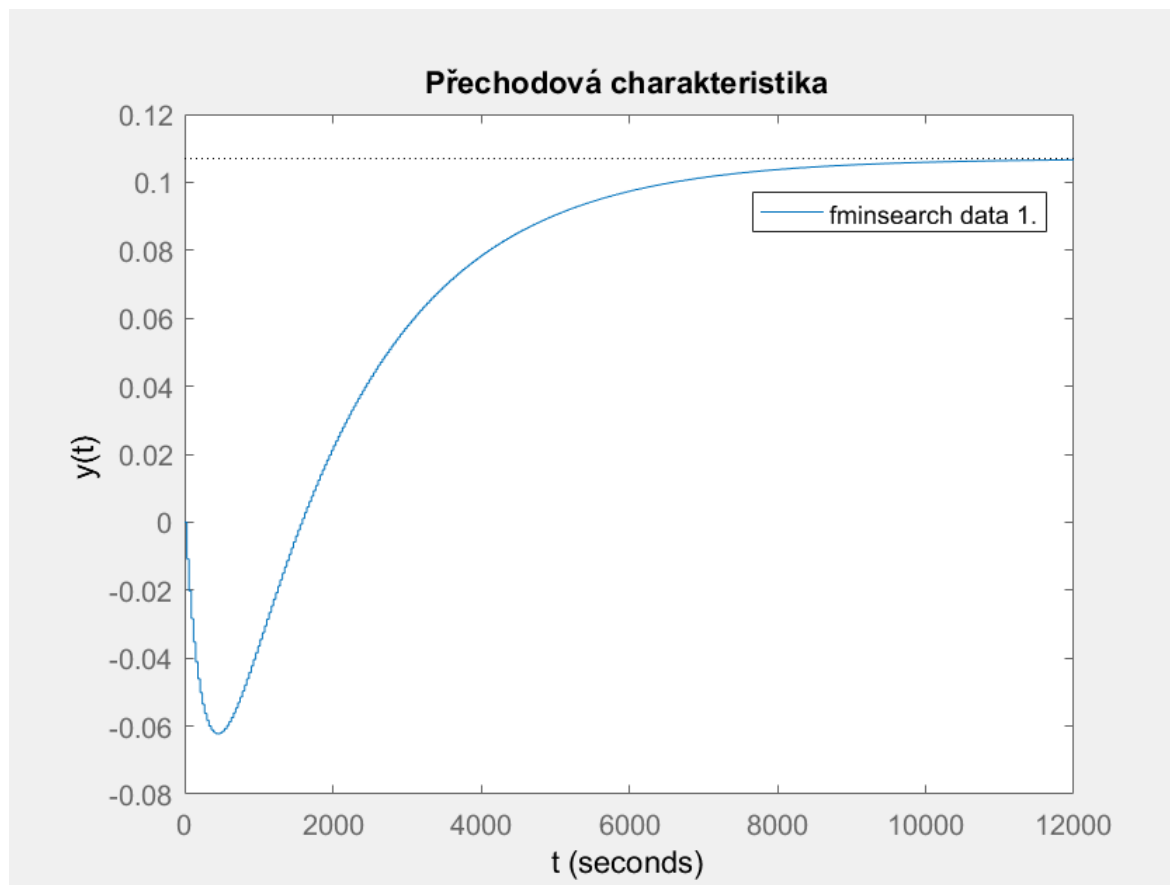
Výsledný diskretní přenos systému

$$G(z) = \frac{-0,01086z + 0,01103}{z^2 - 1,882z + 0,8832}$$

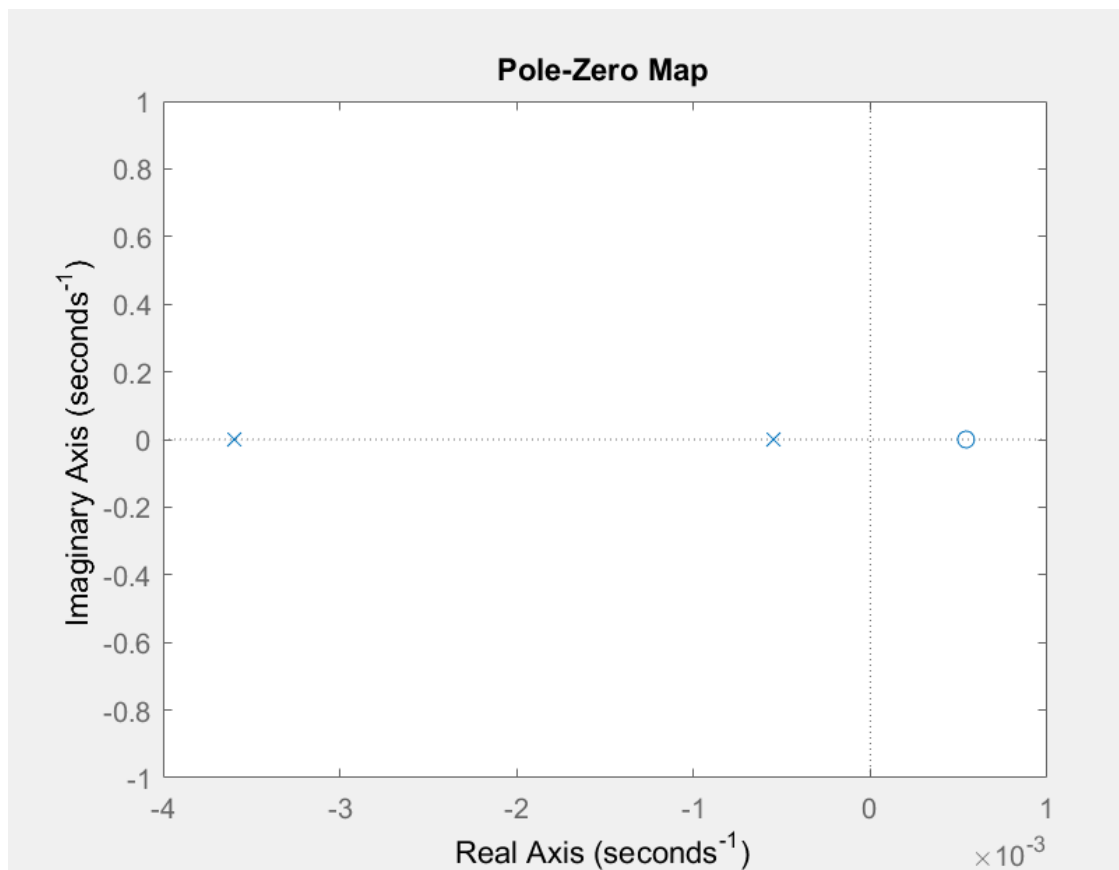
Porovnáním kvality identifikovaného modelu jsme experimentálně zjistili vhodný počet kroků dopravního zpoždění d . Nejmenší odchylka odpovídá systému bez dopravního zpoždění, jak lze vidět na obrázku 25.



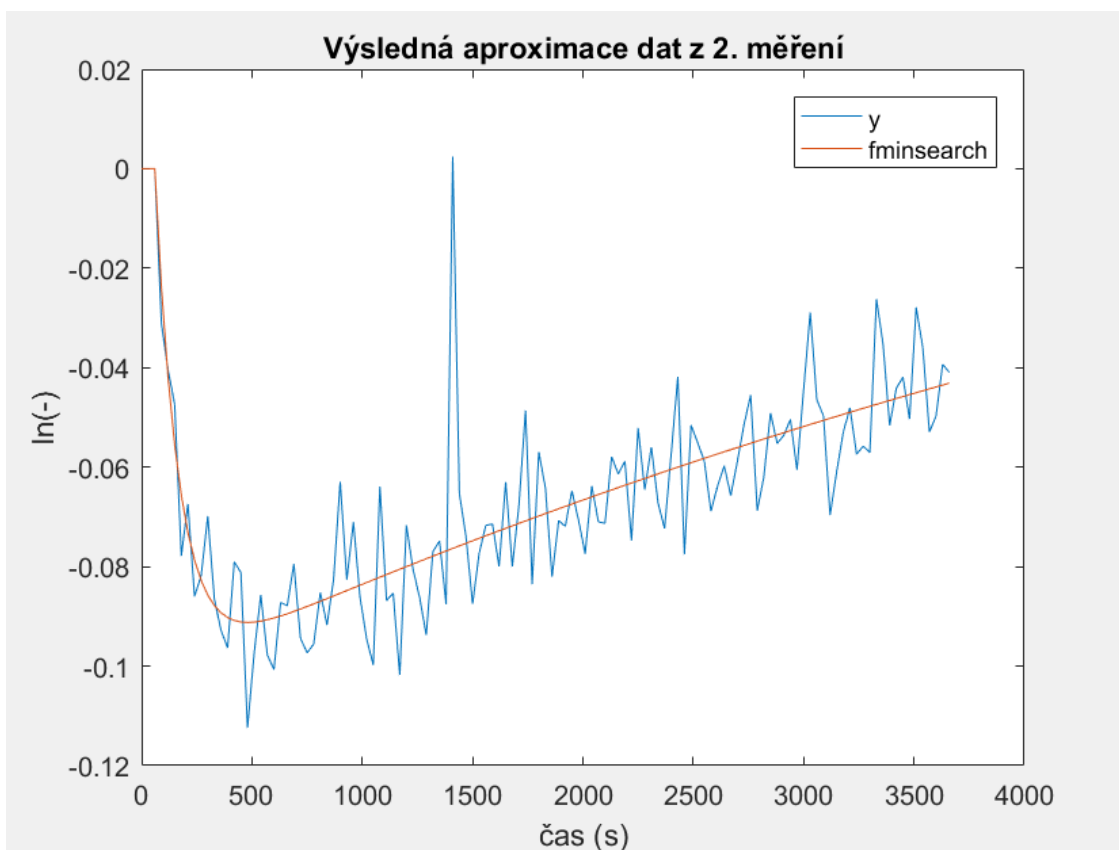
Obrázek 25. Hodnota kritéria v závislosti na počtu kroků dopravního zpoždění



Obrázek 26. Přechodová charakteristika identifikovaného diskrétního přenosu.



Obrázek 27. Zobrazení pólů a nul v Gaussově rovině.



Obrázek 28. Aproximace dat z 2. měření funkcí fminsearch

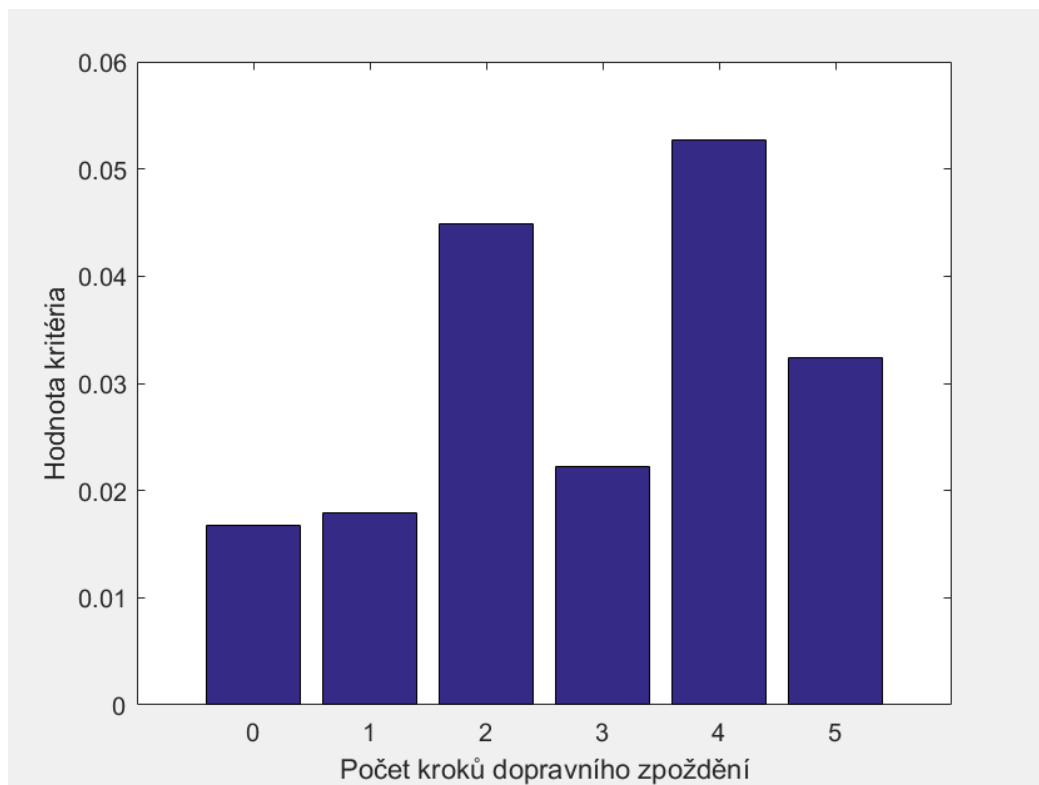
Výsledný odhad parametrů modelu

$$\hat{\theta}^T(k) = [\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{b}_1 \hat{b}_2] = [-1,754 \quad 0,7554 \quad -0,02395 \quad 0,024]$$

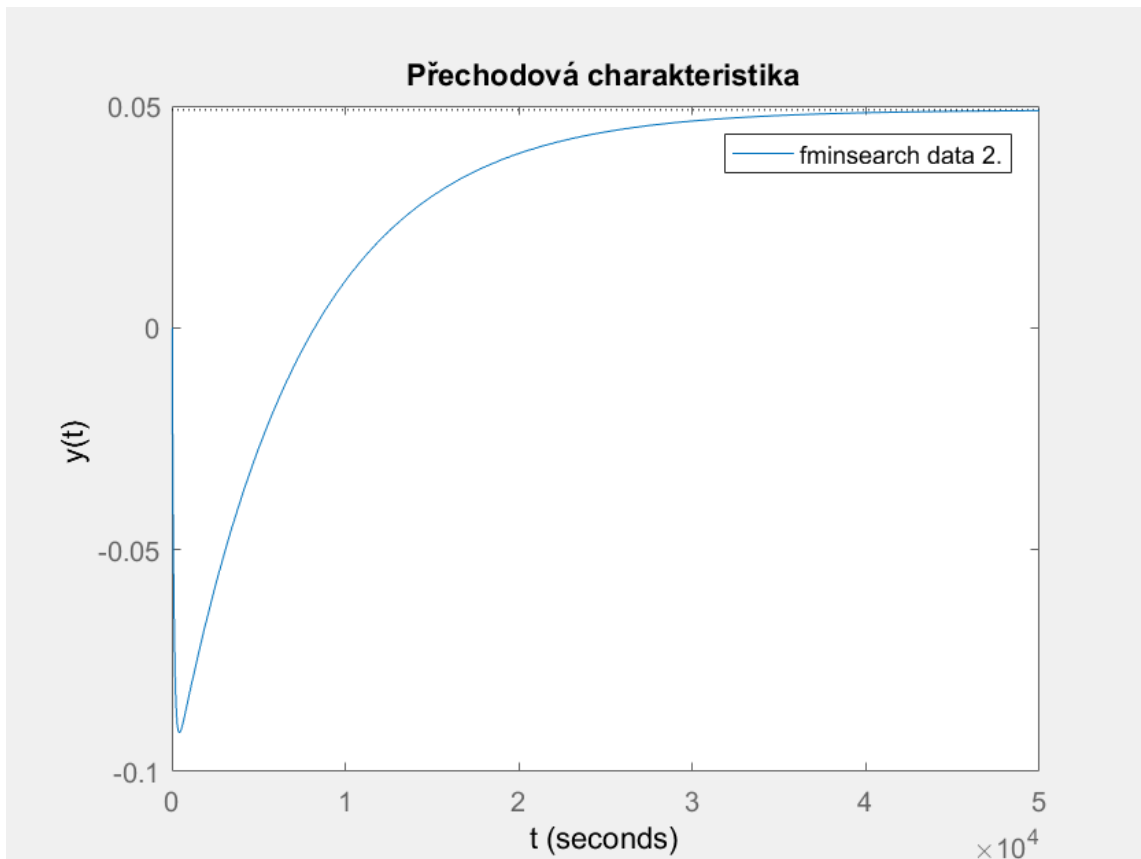
Výsledný diskrétní přenos systému

$$G(z) = \frac{-0,02395z + 0,024}{z^2 - 1,754z + 0,7554}$$

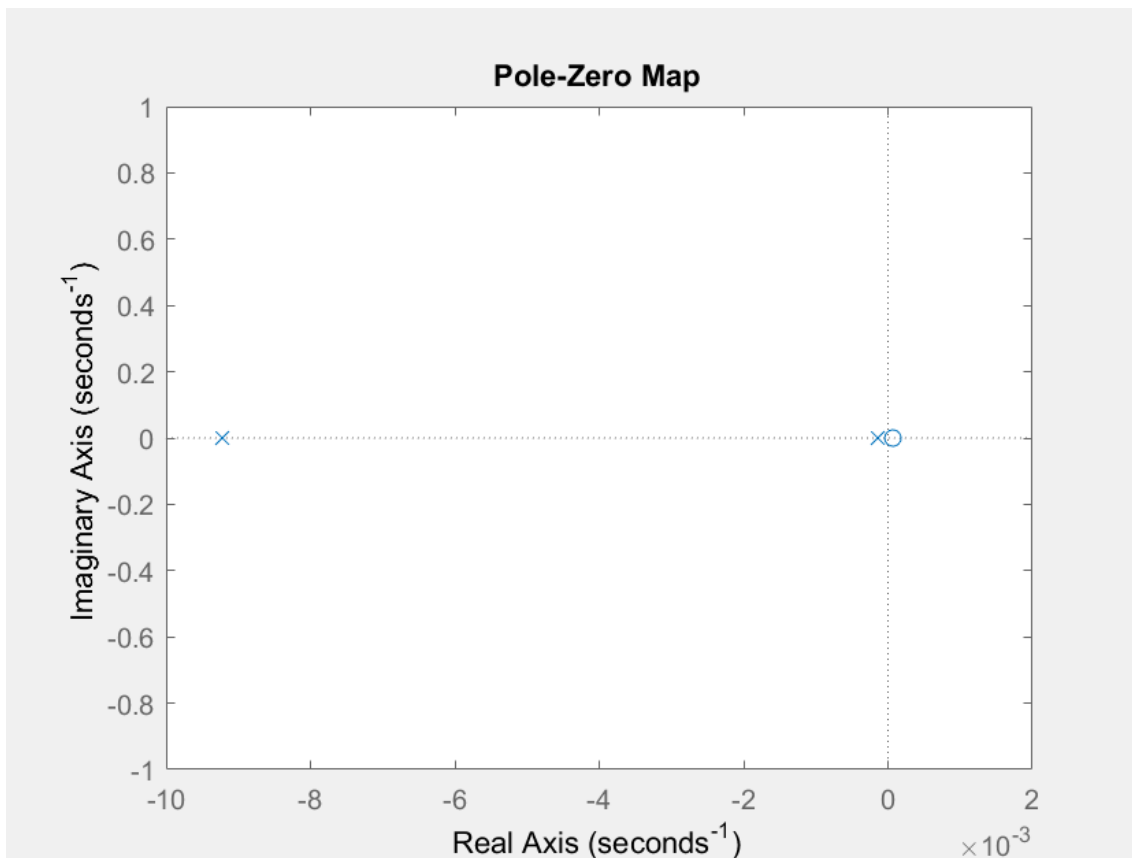
Nejmenší hodnota kritéria kvality odpovídá systému bez dopravního zpoždění, jak lze vidět na obrázku 29.



Obrázek 29. Hodnota kritéria v závislosti na počtu kroků dopravního zpoždění



Obrázek 30. Přechodová charakteristika identifikovaného diskrétního přenosu.



Obrázek 31. Zobrazení pólů a nul v Gaussově rovině.

Systémy mají dva záporné póly a jednu kladnou nulu, což odpovídá systémům druhého řádu s neminimální fází.

4.3 Fyzikální a chemický rozměr matematických parametrů

Identifikovaný diskrétní přenos pro data z 1. měření

$$G(z) = \frac{-0,01086z + 0,01103}{z^2 - 1,882z + 0,8832}$$

byl převeden na spojitý pomocí implementované funkce matlabu.

Výsledný spojitý přenos systému má tedy tvar

$$G(s) = \frac{-K(s - a)}{(s + b_0)(s + b_1)} = \frac{-0.00038801 (s - 0.0005412)}{(s + 0.0005462)(s + 0.003594)} \quad (46)$$

Obraz Laplaceovy transformace můžeme rozložit na parciální zlomky

$$L^{-1}\{G(s)\} = L^{-1}\left\{\frac{-K(s - a)}{(s + b_0)(s + b_1)}\right\} = \frac{A}{(s + b_0)} + \frac{B}{(s + b_1)}$$

$$A = +K \frac{a + b_0}{b_1 - b_0}$$

$$B = -K \frac{a + b_1}{b_1 - b_0}$$

Inverzní Laplaceova transformace pak vede na rovnici

$$L^{-1}\{G(s)\} = +K \frac{a + b_0}{b_1 - b_0} e^{-b_0 t} - K \frac{a + b_1}{b_1 - b_0} e^{-b_1 t} \quad (47)$$

Kladná nula a v čitateli přenosu se projeví v konstantě u obou exponenciálních členů rovnice.

Rovnici můžeme zjednodušit

$$L^{-1}\{G(s)\} = k_0 e^{-b_0 t} - k_1 e^{-b_1 t}$$

a rychlostní konstantu $k(t)$ charakterizující pokles fotoluminiscence při vytvrzování epoxidových pryskyřic vyjádřit následovně

$$k(t) = k_0 e^{-b_0 t} - k_1 e^{-b_1 t} \quad (48)$$

$$b_0 = 1/\tau_0 \text{ a } b_1 = 1/\tau_1$$

kde τ_0 a τ_1 jsou časové konstanty procesu.

4.3.1 Matematický model

Kinetiku vytvrzování lze tedy popsat pomocí fotoluminiscenčního záření následující rovnicí

$$dI = -Ik(t)dt, \quad (49)$$

kde dI je změna fotoluminiscenčního záření, I je hustota toku fotonů (počet detekovaných fotonů za sekundu) a $k(t)$ je rychlostní konstanta probíhající reakce (48).

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \left(\frac{k_0}{b_0} - \frac{k_1}{b_1} \right) [1 - \exp(-b_0 t) + \exp(-b_1 t)] \quad (50)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\ln \frac{I(0)}{I(t)} \right) = \frac{k_0}{b_0} - \frac{k_1}{b_1} \quad (51)$$

Vyčíslení rychlostní konstanty procesu

$$k(t) = k_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} - k_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} = 5,26 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{t}{1830}} - 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{t}{278}} \quad (52)$$

Časová konstanta τ_1 charakterizující podkmit vyšla dle očekávání 278 s. Časová konstanta τ_0 , která charakterizuje délku celého procesu vytvrzování, vyšla 1830 s. Ve skutečnosti by měla vyjít alespoň dvacetkrát větší (10-11 hodin), protože úplné vytvrzení pryskyřice může trvat i několik dní. Tato poměrně malá hodnota lze však vysvětlit povahou měření.

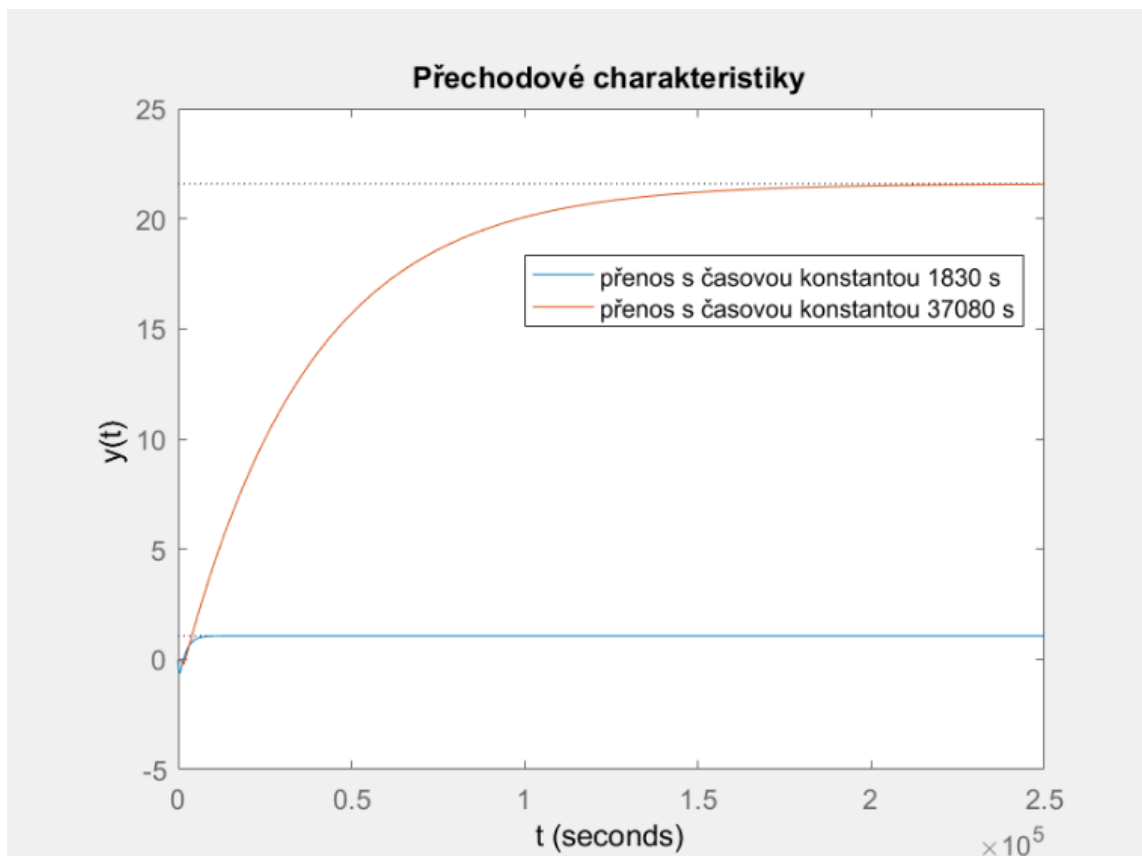
Přechodová charakteristika procesu byla cíleně naměřena na krátkém časovém úseku, z důvodu zaměření se na anomálii, která se při měření fotoluminiscence projevila na začátku sítování při nízkých teplotách. Pro získání hodnoty konstanty τ_1 , tak stačilo změřit pouze počáteční průběh křivky. Při měření fotoluminiscence na delším časovém úseku při zachování stejného intervalu měření – 30 s, by byl odhad časové konstanty τ_0 přesnější a nejistota měření nižší, což platí i pro konstanty k_0, k_1 , které jsou na τ_0 závislé. Takto provedené měření by však bylo podstatně náročnější.

Hodnoty časové konstanty τ_0 pro různé teploty vytvrzování včetně laboratorní teploty již byly uvedeny v tabulce 1. na straně 16.

Korekci konstant k_0, k_1 nicméně není možné jednoduše provést. Přímé dosazení vhodné časové konstanty $\tau_0 = 10,3$ h z tabulky 1. do přenosu systému neposkytuje správné výsledky, jak lze vidět na obrázku 32.

$$b_0 = 1/\tau_0 = 1/37080 = 0,00002697$$

$$G_1(s) = \frac{-0.00038801 (s - 0.0005412)}{(s + 0.00002697)(s + 0.003594)}$$



Obrázek 32. Srovnání přechodových charakteristik

Z inverzní Laplaceovy transformace přenosu systému s neminimální fází

$$L^{-1}\{G(s)\} = +K \frac{a + b_0}{b_1 - b_0} e^{-b_0 t} - K \frac{a + b_1}{b_1 - b_0} e^{-b_1 t} = k_0 e^{-b_0 t} - k_1 e^{-b_1 t}$$

plyne, že konstanty k_0, k_1 jsou závislé nejen na zesílení, nule a příslušném pólu, ale také na rozdílu velikosti obou pólů přenosu. Tato závislost tak znemožňuje manipulaci pouze s jedním parametrem systému a projevuje se na deformaci celého přenosu. Pro získání spolehlivých výsledků všech členů rychlostní konstanty procesu vytvrzování je třeba naměřit intenzitu fotoluminiscence na mnohem delším intervalu a snížit tak nejistotu měření.

4.3.2 Význam nestabilní nuly přenosu

Když přidáme k systému s přenosem $g(s)$ a s odezvou $y(s)$ nestabilní nulu a .

Změní se jeho přenos

$$-(s + a)g(s) = \left(1 + \frac{s}{-a}\right)g(s)$$

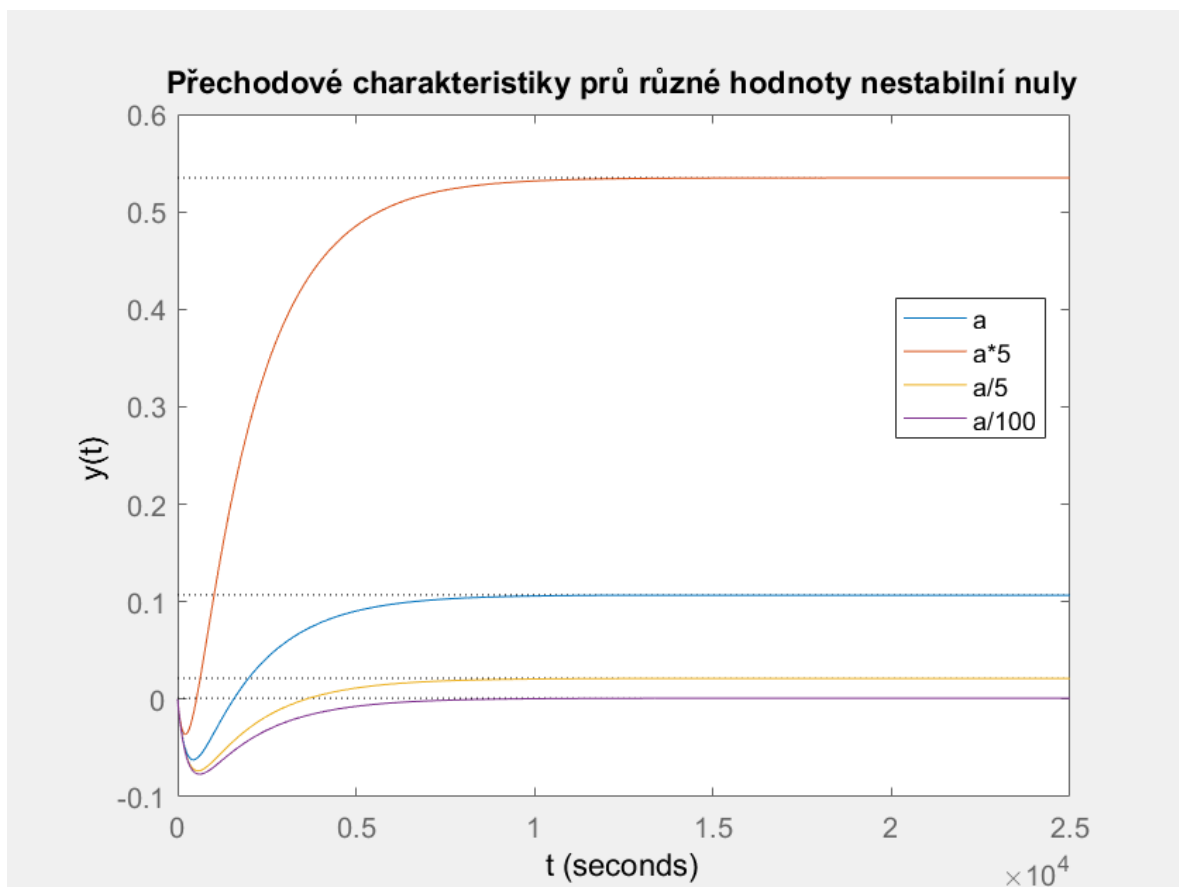
A jeho odezva

$$\bar{y}(s) = \left(1 + \frac{s}{-a}\right)y(s) = y(s) - \left(\frac{s}{a}\right)y(s)$$

Člen $\left(\frac{s}{a}\right)y(s)$ se odečte a způsobí podkmit. Skoková odezva má tedy na počátku zápornou derivaci. Čím blíže je nestabilní nula imaginární ose, tím je její vliv na odezvu zanedbatelnější. Následující obrázek ukazuje vliv nestabilní nuly přenosu

$$G(s) = \frac{-K(s - a)}{(s + b_0)(s + b_1)} = \frac{-0.00038801 (s - 0.0005412)}{(s + 0.0005462)(s + 0.003594)}$$

pro hodnoty $a, a * 5, a/5, a/100$.



Obrázek 33. Vliv nestabilní nuly na odezvu

Významný vliv nestabilní nuly lze pozorovat při srovnání přechodových charakteristik z výsledných přenosů (Obrázek 34.):

$$G_1(s) = \frac{-0.00038801 (s - 0.0005412)}{(s + 0.0005462)(s + 0.003594)}$$

$$G_2(s) = \frac{-0.0009166 (s - 0.00006748)}{(s + 0.0001367)(s + 0.009212)}$$

Zajímavostí je, že první i druhé měření proběhlo za stejných podmínek, pouze v dvouměsíčním rozestupu, přesto zde došlo ke změně, která se projevila nejvíce na zmenšení nestabilní nuly přenosu.

$$G(s) = \frac{-K(s - a)}{(s + b_0)(s + b_1)}$$

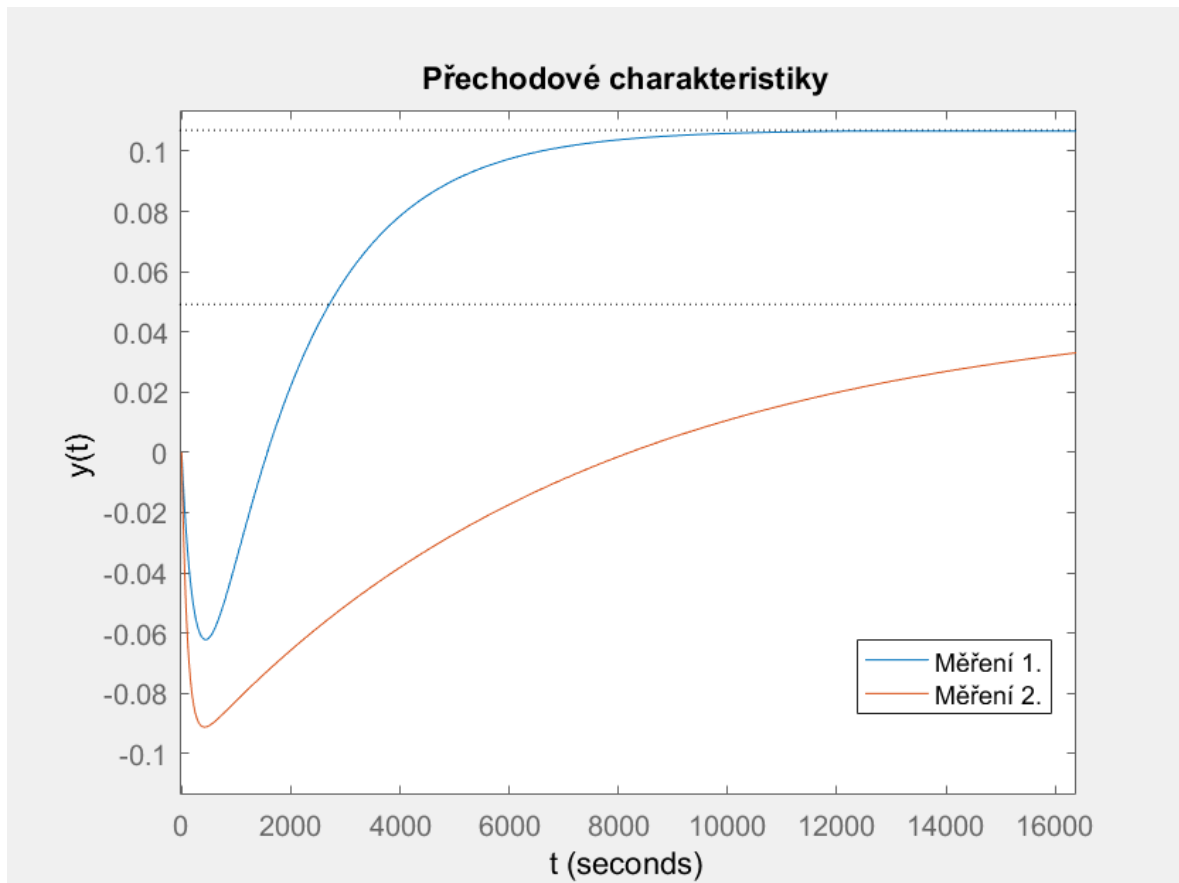
$$\text{Poměr zesílení } \frac{|K_1|}{|K_2|} = \frac{0.00038801}{0.0009166} = 0,42$$

$$\text{Poměr konstant } b_1 \text{ charakterizující podkmit } \frac{b_{11}}{b_{12}} = \frac{0.003594}{0.009212} = 0,4$$

$$\text{Poměr konstant } \frac{b_{01}}{b_{02}} = \frac{0.0005462}{0.0001367} = 4$$

$$\text{Poměr nestabilní nuly } \frac{a_1}{a_2} = \frac{0.0005412}{0.009212} = 8,02$$

U druhého měření vzrostlo zesílení K a konstanta b_1 na téměř dvojnásobek. Konstanta b_0 se zmenšila čtyřikrát a nestabilní nula se zmenšila dokonce osmkrát.



Obrázek 34. Vliv nestabilní nuly na přechodové charakteristiky

Rozdíl mezi přechodovými charakteristikami prvního a druhého měření lze vysvětlit změnou vlastností pryskyřice. U druhého měření fotoluminiscence, které proběhlo s dvouměsíčním odstupem, se při vytvrzování výrazněji projeví degradační procesy. K degradaci neboli změně fyzikálních a chemických vlastností dochází u polymerů za působení komplexních vlivů a podmínek.

Příkladem může být sluneční záření, při jehož působení dochází k absorpci fotonů, což může vést až k vyvolání fotochemické reakce. UV záření tvoří přibližně 5% z celkového slunečního záření a jeho vlnová délka 290-400 nm má na polymery zásadní vliv. Míra degradace závisí především na intenzitě slunečního záření než na samotném čase vystavení. Při absorpci světelného záření dojde k aktivaci makromolekul (podrobněji na str. 15), ty pak mohou narazit do jiných molekul nebo získanou energii uvolnit fluorescencí nebo dokonce vyvolat síťovací reakci. Mezi další faktory můžeme zařadit vzdušnou vlhkost anebo infračervené záření, které činí 50% podíl z celkové sluneční radiace a zvyšuje teplotu povrchu. [2]

Při srovnání dat z obou měření (Obrázek 20.) lze pozorovat, že v čase 0 je počet fotonů

- v měření 1.: 11924
- v měření 2.: 11182

přibližně o 7% menší a také pokles během vytvrzování mnohem pozvolnější. Degradace pryskyřice se tedy projevila při druhém měření na menším počtu detekovaných fotonů, což vedlo při zpracování dat a při následné identifikaci ke změně odhadovaných parametrů, především pak nestabilní nuly přenosu.

4.3.3 Význam reflektance v měření intenzity

Reflektance neboli odrazivost vyjadřuje schopnost tělesa odrážet dopadající světlo. Při dopadu paprsku na rozhraní se část energie o intenzitě I_R odrazí a část energie o intenzitě I_T propustí skrze rozhraní. U měření, které se provádí při kolmém dopadu světla a na vzduchu lze odrazivost na rozhraní popsat

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (53)$$

kde n je index lomu prostředí, na které dopadá paprsek.

Pokles reflektance na začátku měření intenzity by vysvětloval pokles $\ln \frac{I(0)}{I(t)}$ do záporných hodnot. Reflektance je závislá pouze na indexu lomu prostředí, muselo by tedy na začátku měření dojít k jeho změně.

Index lomu může obecně záviset na druhu látky, její hustotě, koncentraci a na vlnové délce záření.

Ke změně koncentrace látky dochází, když do pryskyřice přidáme tvrdidlo. Index lomu se pak změní podle rovnice

$$n = n_1 c_1 + n_2 c_2 \quad (54)$$

kde $n_{1,2}$ jsou indexu lomu látek a $c_{1,2}$ jejich koncentrace. [20]

V případě zamíchání většího množství tvrdidla (30%) do pryskyřice dojde ke změně indexu lomu, která způsobí nárůst fotoluminiscence až nad 10%.

4.4 Návrh řízení

Z Arrheniova popisu kinetiky vytvrzování

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \cdot f(\alpha)$$

kde T je teplota, t je čas, α je stupeň konverze, Z je frekvenční faktor, w_0 je energie bariéry a $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmanova konstanta (podrobněji v 1.3), je zřejmý vliv teploty na rychlost síťovací reakce.

V leteckém nebo lodním průmyslu, kde se vytvrzují střední a velké díly, jako je křídlo letadla nebo trup lodi, by vhodným řízením mohla být lokální regulace teploty. Velkou výhodou by bylo přesné řízení a měření teploty. Jelikož je teplota stavová veličina, kterou jsme schopni velmi dobře snímat pomocí široké škály kontaktních i bezkontaktních metod. Nevýhodou takového řízení by byl požadavek na vytvoření teplotního pole, což je prostor, kde v každém jeho místě a čase můžeme určit termodynamickou teplotu.

Vytvrzování pryskyřic probíhá většinou v autoklávu (přístroj konstruovaný pro reakce) za působení vyššího tlaku a teploty. Dostatečně velký vytvrzovaný díl by se rozdělil na zóny, kde by docházelo k lokální regulaci teploty. Právě rovnoměrné vytvrzování celého dílu má zásadní vliv na jeho kvalitu, protože zamezí vzniku pnutí v materiálu. Namáhání nekvalitně vytvrzeného materiálu by poté mohlo vést např. ke vzniku únavových prasklin, což může být problematické např. při konstrukci letadel, která jsou stavěna s nízkým součinitelem bezpečnosti.

U malých dílů, u kterých by lokální regulace teploty nebyla možná, by se využilo k vytvrzování ultrafialové záření. Epoxidové pryskyřice absorbují UV záření velmi silně hned v povrchové vrstvě, což omezuje jeho využití k vytvrzování pouze menších a tenkostěnných výrobků. Velkou výhodou by ovšem byla možnost snímání vytvrzovaného dílu pomocí UV kamery.

4.4.1 Prediktivní řízení

Prediktivní řízení je založeno na použití diskrétních modelů procesů. Jednou z jeho největších výhod je možnost uvažovat omezení vstupních a výstupních veličin již při návrhu regulátoru, což jej činí vhodným pro mnoho průmyslových aplikací. Algoritmy prediktivního řízení jsou aplikovatelné na neminimálně fázové, nestabilní,

mnoharozměrové procesy a také procesy s dopravním zpožděním. Ve srovnání s PID regulátory je jejich kvalita řízení obvykle vyšší.

Pod pojmem prediktivní řízení chápeme třídu metod řízení, které mají určité společné charakteristiky:

- Matematický model řízení systému je použitý pro predikci budoucího řízení výstupu systému.
- Průběh trajektorie žádané hodnoty regulované veličiny v budoucnosti je znám.
- Výpočet posloupnosti budoucích řídicích zásahů zahrnuje minimalizaci vhodné účelové funkce s budoucími trajektoriemi přírůstků řízení a regulační odchylky.
- Pouze první akční zásah je realizovatelný a celý postup minimalizace funkcionálu se opakuje v další periodě vzorkování.

Vhodným modelem, který bude dostatečně vystihovat dynamické vlastnosti procesu vytvrzování, by mohl být model založený na diskrétní přechodové funkci, která je u stabilních procesů omezená na prvních několik členů.

$$y(k) = \sum_{i=1}^N g_i \Delta u(k-i) = G(q^{-1})(1 - q^{-1})u(k)$$

kde q^{-1} je operátor zpětného posuvu definovaný vztahem $q^{-1}y(k) = y(k-1)$

Nebo model založený na přenosové funkci, kde je výstup svázaný se vstupem vztahem

$$A(q^{-1})y(k) = B(q^{-1})u(k)$$

a je nutné znát řád polynomů A, B .

Je ovšem možné použít libovolné modely, např. i spojité modely popsané systémem diferenciálních rovnic, což se ale projeví na zvýšení náročnosti při simulaci a optimalizaci.

V průmyslové praxi se často setkáváme s omezeními, může se jednat o fyzická omezení senzorů, nebo technologická či jiná omezení procesů. Proces vytvrzování epoxidových pryskyřic je nevratný, lze jej pouze urychlit, zpomalit nebo úplně zastavit. Vhodným řešením by tak mohlo být řešení optimalizační úlohy již s danými omezeními. [17]

4.5 Další výzkum v oblasti

Další výzkum v oblasti využití fotoluminiscence k vyhodnocení stavu materiálu by mohl směřovat k provedení podrobnějších a přesnějších měření vytvrzovací reakce. Rozšíření matematického modelu $dl = -Ik(t)dt$ o odhadovací členy se z hlediska automatizace ukázalo jako velice zajímavé, především pak jejich vzájemná závislost. Množství přidaného tvrdidla do pryskyřice by tak mohlo mít vliv nejen na rychlost reakce, ale i na počet detekovaných fotonů v průběhu celého procesu. Další z možností by tak mohlo být měření fotoluminiscence pryskyřice s přidáním rozdílného poměru tvrdidla za vyšších teplot. Následné vyhodnocení rychlostní konstanty $k(t) = k_0 \exp(-\frac{t}{\tau_0}) - k_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1})$ a určení závislosti k_0 , k_1 na termodynamické teplotě (podobně jako již bylo uvedeno zde [1]).

Další možnost výzkumu pak poskytuje zmíněný návrh řízení chemického procesu pro vytvrzování menších dílů, kde by se k urychlení reakce využilo ultrafialové záření. Ultrafialové záření se již využívá např. pro výrobu prototypů ze světlocitlivých pryskyřic. Zde by se dalo zaměřit na měření a regulaci pouze pomocí bezkontaktních metod.

ZÁVĚR

Tato práce je zaměřena na využití metod automatického řízení k identifikaci procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic a vytvoření odpovídajícího matematického modelu na základě naměřených dat. Pomocí luminiscenční spektroskopie byla experimentálně naměřena a následně zpracována data. Na reálná data byly použity dvě off-line identifikační metody – metoda nejmenších čtverců a metoda založená na funkci „fminsearch“. Identifikace parametrů ARX modelu pomocí MNČ bohužel nepřinesla spolehlivé výsledky. Nízká kvalita identifikace byla způsobena příliš velkým zašuměním měřené veličiny. Ukázalo se, že metoda nejmenších čtverců nebyla v tomto případě pro identifikaci vhodná, jelikož vlastnosti přítomného šumu nebylo možné charakterizovat odhadovanými parametry zvoleného diskrétního matematického modelu. Vysoké kvality identifikace se dosáhlo pomocí metody založené na funkci „fminsearch“, jejímž výsledkem byl pro obě měření systém druhého řádu s neminimální fází.

Překvapivý nárůst intenzity fotoluminiscenčního záření, který se projevil v přechodové charakteristice obou systémů jako počáteční vychýlení od asymptotického směru, (což je typické pro systémy s neminimální fází), byl vysvětlen na základě změny odrazivosti po přidání a zamíchání velkého množství tvrdidla (30%) do pryskyřice.

Rozdíl odhadovaných parametrů přenosu pro data z prvního a druhého měření se nejvýrazněji projevil právě v poklesu nestabilní nuly. Obě měření proběhla za stejných podmínek, nicméně u druhého měření, které proběhlo později, došlo v mezičase zřejmě k degradaci epoxidové pryskyřice, což mělo významný dopad na velikost kladné nuly přenosu. Na základě naměřených dat byl vytvořen matematický model fotoluminiscence. Spolehlivé vyčíslení některých konstant odhadovacích členů procesu ovšem nebylo možné z důvodu vysoké nejistoty měření, která se projevila na jejich vzájemné závislosti.

Poslední část práce je věnována možnému návrhu řízení chemického procesu na základě bezkontaktního měření, lokální regulace teploty nebo ultrafialového záření, což by zároveň mohlo být předmětem dalšího výzkumu v této oblasti. Využití poklesu fotoluminiscence pro indikaci celkového stavu vytvrzování epoxidových pryskyřic otevřelo možnosti pro uplatnění této bezkontaktní metody v průmyslové praxi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KŘESÁLEK, Vojtěch a Michaela MIKULIČOVÁ. Luminescence spectroscopy as a tool for testing of cure kinetics of epoxy resins. *Polymer Testing* [online]. 2020, **86** [cit. 2020-11-10]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106496
- [2] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 04-616-93.
- [3] KORVASOVÁ, I. *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*. Zlín, 1992. 80 s. Diplomová práce, Zlín: VUT FT.
- [4] PAVLICA R. *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*, Doktorská dizertační práce, UTB ve Zlíně, 2003
- [5] VYAZOVKIN, Sergey, Alan K. BURNHAM, José M. CRIADO, Luis A. PÉREZ-MAQUEDA, Crisan POPESCU a Nicolas SBIRRAZZUOLI. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* [online]. 2011, 520(1-2), 1-19 [cit. 2020-11-10]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2011.03.034
- [6] *Principy fluorescenční spektroskopie, 2008. 1. lékařská fakulta Univerzity Karlovy* [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: https://www1.lf1.cuni.cz/~zfishar/fluorescence/soubory/principy.htm?fbclid=IwAR3Ii_WvAv_j8c1g-qsMJ7l_E4R-mO6e6kHVQvXG3KHf85kTXbd6ju-t_GQ
- [7] PAVLÍK, D. *Měření spektrálních charakteristik fluorescenčních napětově citlivých barviv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 48s.
- [8] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, c2006. ISBN 978-0-387-31278-1.
- [9] FÄHNRIK, Jan a Lucie KOLESNIKOVÁ. FLUORIMETRIE. In: *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/FLUORO.pdf>
- [10] PC1 - Photon Counting Spectrofluorimeter ISS, © 2020. *Welcome to ISS* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <http://www.iss.com/fluorescence/instruments/pc1.html>

- [11] OLEHLA, Miroslav, Slavomír NĚMEČEK a Ivan ŠVARC, 2011. *AUTOMATICKÉ ŘÍZENÍ* [online]. Vyd. 2. Liberec [cit. 2021-04-16]. ISBN 978-80-7372-732-1. Dostupné z: <http://www.ksa.tul.cz/getFile/id:4037>
- [12] VROŽINA, Milan, Zora JANČÍKOVÁ a Jiří DAVID, 2012. *IDENTIFIKACE SYSTÉMŮ* [online]. Vyd.1. Ostrava [cit. 2021-04-22]. ISBN 978-80-248-2594-6. Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/IS/Identifikace%20systemu.pdf>
- [13] BOBÁL, Vladimír. *Identifikace systémů*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009. ISBN 978-80-7318-888-7.
- [14] BALÁTĚ, J. 2003. *Automatické řízení*. Vyd. 1. Praha: BEN – technická literatura, 2003. 663 s. ISBN 80-7300-020-2.
- [15] SOUKUP, Jan a Růžena PETROVÁ. *Identifikace soustav*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004, 93 s. ISBN 800103044X.
- [16] NOSKIEVIČ, Petr. *Modelování a identifikace systémů*. Ostrava: Montanex, 1999, 276 s. ISBN 8072250302.
- [17] BOBÁL, Vladimír. *Adaptivní a prediktivní řízení*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008. 134 s.
- [18] HOAGG J.B. a BERNSTEIN D.S.: ‘ Nonminimum-phase zeros’, *IEEE Control Syst. Mag.* [online]. 2007, **27**, 45– 57 [cit. 2021-16-03]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1109/MCS.2007.365003>
- [19] LAGARIAS, J. C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H. and P. E. WRIGHT, Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM Journal of Optimization*, Vol. 9, Number 1, pp. 112–147, 1998
- [20] BORN, Max a Emil WOLF. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 7th exp. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999, 952 s. ISBN 05-216-4222-1.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symboly

α	stupeň konverze
T	teplota
t	čas
m, n	empirické koeficienty
Z	frekvenční faktor
w_0	energie bariéry
k_B	Boltzmanova konstanta
λ	vlnová délka
I	hustota toku fotonů
$k(t)$	rychlostní konstanta reakce
τ_0, τ_1	časové konstanty procesu vytvrzování
b_0, b_1	obrácené hodnoty časových konstant procesu vytvrzování
k_0, k_1	konstanty procesu vytvrzování
H_t	uvolněné teplo
H_R	celkové teplo
$y(t)$	výstupní veličina
$w(t)$	žádaná veličina
$e(t)$	regulační odchylka
$u(t)$	akční veličina
$v(t)$	měřitelná porucha
T_0	vzorkovací perioda
d	počet kroků dopravního zpoždění
n_a, n_b	řády modelu
$n(t)$	neměřitelná porucha
e_s	bílý šum
$A(), F()$	polynom jmenovatele deterministické části přenosu modelu
$B()$	polynom čitatele deterministické části přenosu modelu
$D()$	polynom jmenovatele stochastické části přenosu modelu
$C()$	polynom čitatele stochastické části přenosu modelu
p	póly soustavy

a	kladná nula soustavy
K	zesílení soustavy
e_v	chyba výstupu
e_{vs}	chyba vstupu
e_r	chyba rovnice
Φ	vektor dat, tzv. regressor
θ	vektor parametrů soustavy
$\hat{\theta}$	vektor odhadů parametrů soustavy
J	účelová funkce
R	reflektance (odrazivost)
n	index lomu světla
c	koncentrace látky

Zkratky

ARX	AutoRegressive with eXogenous input
ARMAX	AutoRegressive Moving Average with eXogenous input
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ELS	Extended Least Squares
fminsearch	Function minimal search
MNČ	Metoda nejmenších čtverců
OE	Output Error
PID	Proporcionálně integračně derivační regulátor
RELS	Recursive Extended Least Squares

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Fotoluminiscenční spektra epoxidové pryskyřice, vytvrzovacího činidla a kovového substrátu. [1].....	14
Obrázek 2. Závislost logaritmu poměru intenzit na čase pro různé teploty vytvrzování.[1]	16
Obrázek 3. Blokové schéma fluorimetru. [9]	18
Obrázek 4. Technické schéma spektrofluorimetru ISS PC1 [10].....	19
Obrázek 5. Ovládání a regulace	21
Obrázek 6. Obecný lineární model	26
Obrázek 7. Model ARX	26
Obrázek 8. Model ARMAX.....	26
Obrázek 9. Model OE	27
Obrázek 10. Jednotkový skok.....	32
Obrázek 11. Ohraničená odezva systému s neminimální fází na neohraničený vstup.	34
Obrázek 12. Odezva systému s jednou kladnou nulou	35
Obrázek 13. Odezva systému se dvěma kladnými nulami	36
Obrázek 14. Chyba výstupu [13]	38
Obrázek 15. Chyba vstupu [13]	39
Obrázek 16. Chyba rovnice [13].....	39
Obrázek 17. Chyba rovnice jednorozměrného stochastického modelu [13]	40
Obrázek 18. Chyba výstupu jednorozměrného stochastického modelu [13].....	41
Obrázek 19. Závislost logaritmu poměru intenzit fotoluminiscence pro různé vytvrzovací teploty na čase po přidání tvrdidla.	47
Obrázek 20. Intenzita fotoluminiscence	48
Obrázek 21. Intenzita fotoluminiscence normalizovaná k její počáteční hodnotě.	48
Obrázek 22. Aproximace dat z 1. měření metodou nejmenších čtverců	49
Obrázek 23. Aproximace dat z 2. měření metodou nejmenších čtverců	50
Obrázek 24. Aproximace dat z 1. měření funkcí fminsearch	51
Obrázek 25. Hodnota kritéria v závislosti na počtu kroků dopravního zpoždění.....	52
Obrázek 26. Přechodová charakteristika identifikovaného diskrétního přenosu.....	52
Obrázek 27. Zobrazení pólů a nul v Gaussově rovině.....	53
Obrázek 28. Aproximace dat z 2. měření funkcí fminsearch	53
Obrázek 29. Hodnota kritéria v závislosti na počtu kroků dopravního zpoždění.....	54
Obrázek 30. Přechodová charakteristika identifikovaného diskrétního přenosu.....	55
Obrázek 31. Zobrazení pólů a nul v Gaussově rovině.....	55
Obrázek 32. Srovnání přechodových charakteristik	58

Obrázek 33. Vliv nestabilní nuly na odezvu.....	59
Obrázek 34. Vliv nestabilní nuly na přechodové charakteristiky.....	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Závislost časové konstanty na vytvrzovací teplotě. [1]	16
---	----

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: CD-ROM obsahující všechny soubory týkající se práce.