



# ОРИЕНТАЦИЯ ВОЛОКОН В УСИЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПАУНДАХ

М.Коч, проф.,

Отделение экспериментальной физики полупроводников, физический факультет, Марбургский университет им. Филиппа, Menlo Systems;

П.Крок, Menlo Systems

Жидкокристаллические полимеры обеспечивают высокую устойчивость к деформации, жесткость и сопротивление при растяжении в сочетании с высокой эластичностью. Этот тип материалов применяется во многих отраслях, в особенности в автомобильной промышленности. С помощью метода терагерцевой спектроскопии с разрешением во времени (THz-TDS) можно оценить оптические параметры материала, что необходимо для дальнейшего определения количества и ориентации волокон полимерных композитов. В статье представлен метод исследования ориентации волокон в усиленном материале с помощью терагерцевой спектроскопии.

Полимерные материалы стали неотъемлемой частью повседневной жизни. Многие окружающие нас изделия ежедневного использования изготовлены из пластика. Полимеры все чаще заменяют металлы в качестве строительного материала. Однако для многих приложений первичный полимерный материал должен быть улучшен в отношении прочности и износостойкости. Это достигается путем смешивания полимера с добавками, к примеру, стеклом или биологическими волокнами. Такие компаунды, усиленные волокнами (далее – усиленные компаунды), демонстрируют отличные механические характеристики – низкий вес и высокое сопротивление при растяжении. Примером могут служить жидкокристаллические полимеры (ЖКП), которые обеспечивают высокую устойчивость к деформации, жесткость и сопротивление при растяжении, высокую эластичность. Этот тип материалов применяется во многих отраслях, в особенности в автомобильной промышленности.

Механические свойства всех усиленных компаундов в значительной степени зависят

# ORIENTATION OF FIBERS IN REINFORCED POLYMER COMPOUNDS

Dr. M. Koch, AG Experimentelle Halbleiterphysik

Prof. Faculty of Physics, Philipps-Universität  
Marburg;

Patrizia Krok, Menlo Systems GmbH

Liquid crystal polymers provide high dimensional stability, stiffness and tensile strength combined with high elasticity. For this type of materials there is a wide field of application in many industrial branches, especially the automotive industry. With THz-time domain spectroscopy (TDS) it is possible to extract optical material parameters with which the amount of fibers or their orientation can be calculated. Method to study the fiber orientation of fiber-reinforced material with THz spectroscopy and demonstrate the enormous potential of THz-TDS for the quality analysis of polymeric compounds is presented.

Polymeric materials are an indispensable part of everyday life. Many articles of daily use are made of plastic, and plastics increasingly replace metals as an established construction material. However, for many applications the raw polymer material has to be improved in terms of strength and durability. This is achieved by mixing additives, e.g. glass or biological fibers, into the polymer. Such fiber-reinforced compounds show excellent mechanical characteristics like low weight and high tensile strength. Liquid crystal polymers (LCPs) for example provide high dimensional stability, stiffness and tensile strength combined with high elasticity. For this type of materials there is a wide field of application in many industrial branches, especially the automotive industry.

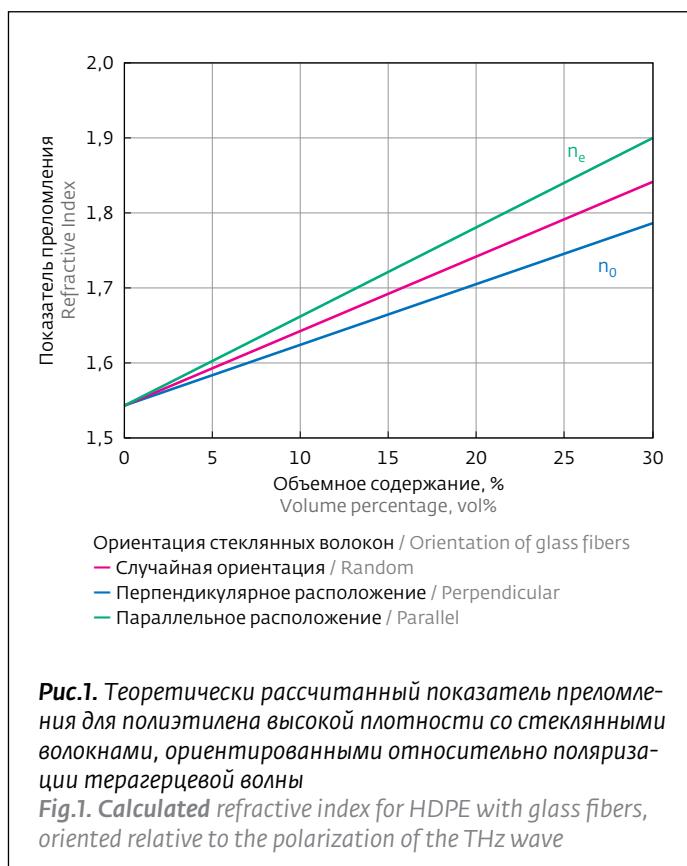
The mechanical properties of all fiber-reinforced compounds strongly correlate with additive fiber content and orientation within the manufactured product, and the knowledge of the orientation provides valuable information, especially when the components are used in safety applications. The established inspection methods of reinforced materials are

от содержания и ориентации волокон внутри производимого материала. Информация об ориентации является особенно ценной в случаях, когда компоненты используются в системах обеспечения безопасности. Традиционные методы контроля усиленных материалов основываются на испытаниях на изгиб, растяжение и на удары. Для исследования микроструктуры полимерных материалов также используются методы оптической или электронной микроскопии. Однако все эти методы требуют времени на подготовку к исследованиям, а также частично разрушают образец. Проводить неразрушающий контроль позволяют только рентгеновские методы, но, стоит отметить, что они связаны с опасным ионизирующим излучением, и, таким образом, возникает дополнительная необходимость соблюдения специальных мер безопасности.

Электромагнитное излучение в терагерцевом (ТГц) спектральном диапазоне не является ионизирующим и используется для неразрушающей диагностики, безопасной для пользователя. С помощью метода терагерцевой спектроскопии с разрешением во времени (THz-TDS) стало возможным определять оптические параметры материала для определения количества и ориентации волокон. В данной работе представлен метод исследования ориентации волокон в усиленном материале с помощью терагерцевой спектроскопии и продемонстрирован огромный потенциал THz-TDS для качественного анализа полимерных компаундов. Методика заключается в оценке измеренного терагерцевого сигнала в определенных точках. При сканировании площади образца пописью создается изображение в условном цвете, отображающее угол ориентации волокон.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Многие усиленные материалы демонстрируют своего рода двулучепреломление: оптические свойства, в частности показатель преломления, зависят от поляризации и угла падения пучка терагерцевого излучения относительно исследуемого образца. Учитывая, что волокно, заполненное полимером, является диэлектрической смесью двух компонентов, этот эффект может быть использован для определения ориентации волокон. Композитные материалы могут быть описаны с помощью теории эффективной среды (ТЭС) до тех пор, пока размер частиц будет меньше, чем длина волны терагер-



**Рис.1.** Теоретически рассчитанный показатель преломления для полиэтилена высокой плотности со стеклянными волокнами, ориентированными относительно поляризации терагерцевой волны

**Fig.1.** Calculated refractive index for HDPE with glass fibers, oriented relative to the polarization of the THz wave

bases on bending, tensile and impact tests. Also optical or electron microscopy are used to study the microstructure of polymeric materials. However, all these methods require preparation time and partially destroy the sample. Only x-ray techniques enable non-destructive testing, but this implies hazardous ionizing radiation so that special safety precautions are mandatory.

Electromagnetic radiation in the terahertz (THz) spectral range is non-ionizing and empowers a new non-destructive and user-safe testing method. With THz-time - domain spectroscopy (TDS) it is possible to extract optical material parameters with which the amount of fibers or their orientation can be calculated. We present a method to study the fiber orientation of fiber-reinforced material with THz spectroscopy and demonstrate the enormous potential of THz-TDS for the quality analysis of polymeric compounds. The technique evaluates the measured THz signal of a sample at specific points. By scanning a larger sample area pixel by pixel, a false color image is created displaying the fiber orientation angle.

цевого излучения (частоте в 1 ТГц соответствует длина волны 0,3 мм) [1]. ТЭС позволяет теоретически рассчитать оптические свойства, к примеру комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  смеси, исходя из свойств первичных компонентов [2]. При этом теоретически рассчитанный эффективный показатель преломления зависит от первичных компонентов диэлектрической смеси, объемной доли и формы частиц.

Геометрия частиц имеет ключевое значение для исследования ориентации волокон. Частицы могут быть описаны как сильно анизотропные стержни, так что если большинство волокон ориентированы вдоль определенного направления, наблюдается макроскопическое двулучепреломление. Если имеются сведения о параметрах чистых компонентов материала, свойства компаунда могут быть описаны математически с использованием ТЭС Польдера и Ван-Сантена [1]. С помощью этой теории рассчитывается эффективный комплексный показатель преломления как функция содержания перпендикулярных, параллельных или случайно ориентированных волокон относительно поляризации ТГц-пучка. К примеру, на рис.1 построен результирующий показатель преломления при частоте 0,42 ТГц для усиленного полиэтилена высокой плотности. Различная ориентация волокон (зеленая, синяя и серая линии) приводит к изменению показателя преломления, и поляризованный терагерцевая волна будет ослабляться в соответствии с ее поляризацией относительно ориентации образца. Таким образом, путем измерения амплитуды прошедшей ТГц-волны как функции ориентации образца можно делать вывод об ориентации волокон или извлечь информацию о содержании волокон.

Терагерцевые спектрометры временного разрешения – с волоконным входом TERA K15 (рис.2) или с вводом излучения напрямую (free-space) TERA K8 производства компании Menlo Systems, работающие в геометрии на просвет, идеально подходят для проведения измерений у чувствительных к поляризации образцов. Как ТГц-излучатель, так и детектор демонстрируют достаточную линейную поляризационную селективность. Спектральный диапазон спектрометров превышает 3,5 ТГц, временной диапазон сканирования составляет более 300 пс, что идеально подходит для измерения образцов с большой толщиной. Спектрометр TERA K15

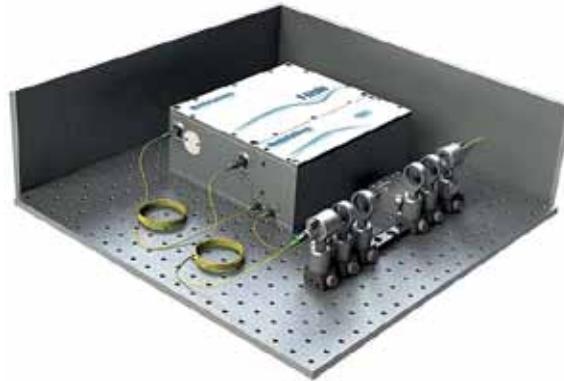


Рис.2. Установка TERA K15, схема на пропускание  
Fig.2. TERA K15 assembled in transmission geometry

## MATERIALS AND METHODS

Many reinforced materials show a kind of birefringence where the optical properties, in particular the refractive index, depend on the polarization and the incidence angle of the THz beam relative to the investigated sample. Considering the fiber-filled plastics as a dielectric mixture of two components, this effect can be exploited for determining the fiber orientation.

Compound materials can be described by the effective medium theory (EMT) as long as the particle size is much smaller than the wavelength of the THz-radiation (the frequency of 1 THz corresponds to a wavelength of approximately 0.3 mm) [1]. The EMT enables a theoretical approach to calculate optical properties e.g. the complex permittivity  $\epsilon$  of a mixture assuming the properties of the raw components [2]. Herein, the calculated effective refractive index depends on the pure components of the dielectric mixture, the volumetric particle fraction, and the particle shape.

The particle geometry is of key importance for the investigation of the fiber orientation. The particles can be described as strong anisotropic rods such that macroscopic birefringence is observed if a majority of the fibers are orientated along a certain direction. When knowing the material parameters of the pure components, the compound can be described mathematically by the EMT of Polder and van Santen [1]. It calculates its effective complex refractive index as a function of the filler content for perpendicularly, parallel, or randomly oriented fibers relative to the polarization of the THz



снабжен инновационной ТГц-антенной высокой мощности, это создает преимущества при измерениях образцов с большими толщинами и высоким коэффициентом поглощения.

Для поляризационных измерений образец помещают в фокус ТГц-луча. Площадь образца сканируется с использованием линейного и вращающегося транслятора. Благодаря заложенному алгоритму, физико-математические основы которого описаны в работе [2], существует возможность получить карту угловой ориентации волокон.

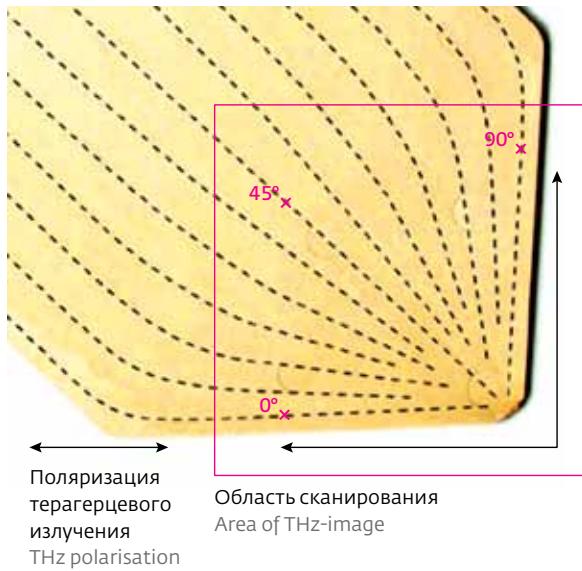
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

При помощи ТГц-спектрометров с разрешением во времени, работающих на просвет, получено изображение поверхности жидкокристаллического полимера со стеклянными волокнами, ориентированными под четко определенными углами (ТГц-изображение представлено на рис.3). В ходе эксперимента варьировался угол ориентации образца относительно направления поляризации ТГц-луча. Визуально образец выглядел однородным при любом положении. Однако поляризационно чувствительное ТГц изображение показывает области различной

beam. As an example, in figure 1 the resulting refractive indices at 0.42 THz are plotted for fiber reinforced high density polyethylene (HDPE). Different fiber orientation (green, blue and grey lines) leads to a specific refractive index, and the polarized THz wave will be delayed in the investigated according to its polarization relative to the sample orientation. Thus, by measuring the transmitted THz amplitude as a function of sample orientation one can deduce the fiber orientation or extract the fiber content.

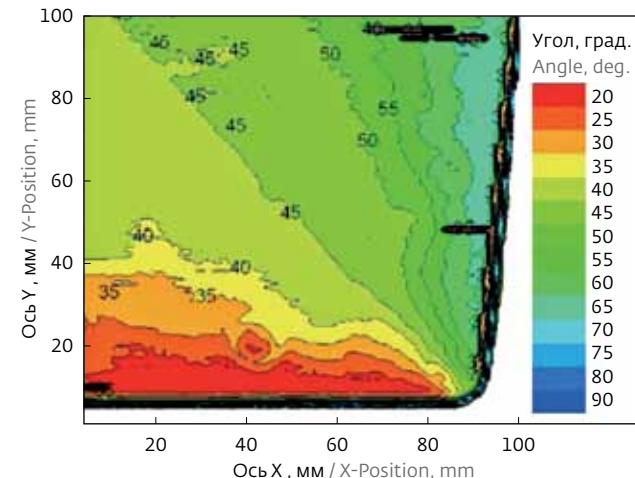
Menlo Systems' fiber coupled TERA K15 (Fig. 2) or free space TERA K8 THz time - domain spectrometers are ideally suited to conduct such polarization sensitive sample characterization in transmission. Both, the THz emitter and the detector show sufficient linear polarization selectivity. The spectral range is exceeding 3.5 THz, and the temporal scanning range of more than 300 ps is ideal for measuring even thicker samples. The novel high-power THz antenna technology used in the TERA K15 is a plus for thicker or highly absorbing samples.

For the polarization imaging measurement, the sample is placed into the focus of the THz-



**Рис.3.** Фотография жидкокристаллического полимера со стеклянными волокнами, ориентированными на определенные углы

**Fig.3. Photograph of an LCP sample with glass fibers oriented at well-defined angles [3]**



**Рис.4.** ТГц-изображение, полученное путем расчета угла ориентации попиксельно [3]

**Fig.4. THz transmission image reconstructed from the calculated angles at each pixel position [3]**

ориентации волокон (рис.4) с углами в диапазоне от 0 до 90 градусов.

В заключение стоит отметить, что поляризационно чувствительная ТГц-методика является довольно эффективной для неразрушающего исследования ориентации волокон или концентрации наполнителя внутри усиленных компаундов. Методика подходит для различных видов волокон, изготовленных как из стекла, так и из биологических материалов. Позволяет она и определить свойства материала в конкретной точке или построить карту распределения ориентации волокон по всему образцу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jördens C. et al. Terahertz spectroscopy to study the orientation of glass fibers in reinforced plastics. - Composites Science and Technology, 2010, 70, p. 472-477.
2. Scheller M., Wietzke S., Jansen J., Koch M. Modelling heterogeneous dielectric mixtures in the terahertz regime: a quasi-static effective medium theory. - Journal of Physics d: Applied Physics, 2009, 42, doi:10.1088/0022-3727/42/6/065415.
3. Jördens C. et al. Terahertz birefringence for orientation analysis. - Applied Optics, 2009, v.48, № 11.

beam. With a combined translational and rotational unit the sample area can be scanned through the THz focus and rotated at each pixel position, such that a map of the fiber orientation angle is obtained using the physical-mathematical algorithm described in [2].

## RESULTS AND CONCLUSION

We have imaged a liquid-crystal polymer (LCP) sample with glass fiber particles oriented at well-defined angles (photo in Fig. 3, area of THz imaging is indicated) in a THz transmission setup. The sample was positioned at different orientation angles with respect to the THz polarization. Optically, the sample appears uniform at all positions. The polarization sensitive THz image, however, reveals areas of different fiber orientation (Fig. 4) with an angle ranging from 0° to 90° in a false color map.

In conclusion, polarization sensitive THz imaging is an attractive method for the non-destructive investigation of fiber orientation or the filler concentration within reinforced compound materials. The technique is suitable for various types of fiber, e.g. made of glass or biological materials. It allows determining the material properties at discrete points of interest, or alternatively, with more calculation effort, creating a detailed image of the entire sample which illustrates the orientation of the fibers.