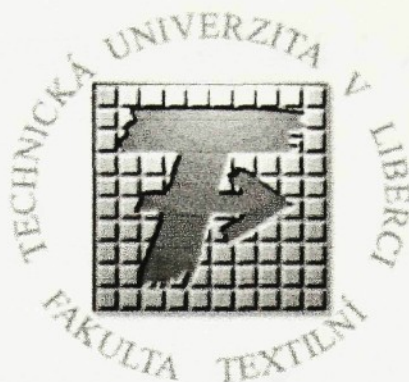




**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÁ**

Obor 31 - 12 - 8

Technológia textilu a odevníctva

Zameranie: Textilné materiály

**DISTRIBÚCIA PEVNOSTI ŠPECIÁLNYCH VLÁKIEN**

Róbert Žitňan

KTM - 324

Vedúci práce: ing. Jindra Porkertová

**Rozsah práce**

|                 |    |
|-----------------|----|
| Počet strán:    | 50 |
| Počet obrázkov: | 11 |
| Počet tabuliek: | 4  |
| Počet grafov:   | 12 |

# Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Katedra textilních materiálů

Školní rok: 1997/98

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

pro            Roberta   Ž I T Ň A N A  
obor           31-12-8 technologie textilu a oděvnictví

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č. 172/1990 Sb.  
o vysokých školách určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: Distribuce pevnosti speciálních organických  
vláken

### Zásady pro vypracování :

- 1) Proveďte literární rešerši na téma organická speciální vlákna a jejich pevnost
- 2) Navrhněte a proveďte experiment stanovení pevnosti speciálních organických vláken. Při experimentu analyzujte lomové plochy vláken
- 3) Stanovte model distribuce pevnosti speciálních organických vláken

KTM/TM1

50 p.

V10/98 T

1998

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: 45 - 50 stran

Seznam odborné literatury:

Jambrich, M. a kol.: Fyzika vlakien, ALFA Bratislava, 1987

Morton, W.E. a kol: Physical Propertics of Textile Fibres  
Textile Institute, Manchester, 1993

Vedoucí diplomové práce: Ing.Jindra Porkertová

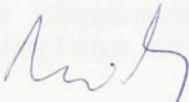
Konzultant:

Zadání diplomové práce: 31.10.1995

Termín odevzdání diplomové práce: 24.5.1996

Druhý termín odevzdání: 9.1.1998



  
Prof. Ing. Jiří Militký, CSc.,  
Vedoucí katedry

  
Prof. Ing. Jiří Militký, CSc.,  
Děkan

V Liberci, dne 31.10.1997



## OBSAH:

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Úvod .....                                                                          | 6.  |
| 2. Špeciálne vlákna.....                                                               | 7.  |
| 2.1. Aramidové vlákna.....                                                             | 7.  |
| 2.1.1. Štruktúra vlákien z aromatických polymérov a ich vlastnosti.....                | 8.  |
| 2.1.2. Použitie aramidových vlákien.....                                               | 14. |
| 2.2. Polyetylénové vysokopevné vlákna - polyolefíny.....                               | 16. |
| 2.2.1. Vlastnosti vysokopevných polyetylénových vlákien.....                           | 17. |
| 2.2.2. Použitie vysokopevných polyetylénových vlákien.....                             | 18. |
| 2.3. Pevnosť špeciálnych vlákien.....                                                  | 18. |
| 2.4. Mikromechanika špeciálnych vlákien.....                                           | 20. |
| 2.5. Charakter lomov a ich členenie.....                                               | 21. |
| 2.6. Teoretická pevnosť v ťahu.....                                                    | 23. |
| 2.7. Štatistický charakter pevnosti.....                                               | 23. |
| 2.8. Weibullovo rozdelenie.....                                                        | 25. |
| 2.9. Model distribúcie pevnosti.....                                                   | 28. |
| 3. Experimentálna časť.....                                                            | 31. |
| 3.1. Elektronický prístroj na skúšanie pevnosti elementárnych vlákien typ FM - 27..... | 31. |
| 3.1.1. Určenie a rozsah použitia prístroja.....                                        | 31. |
| 3.1.2. Funkčný princíp. ....                                                           | 31. |
| 3.1.3. Technické údaje.....                                                            | 32. |
| 3.2. Postup prípravy vzorku pre meranie.....                                           | 33. |
| 3.3. Postup pri trhaní vlákien.....                                                    | 33. |
| 4. Výsledky a diskusia.....                                                            | 35. |
| 5. Analýza lomových plôch.....                                                         | 42. |
| 6. Záver.....                                                                          | 58. |



## 1. Úvod.

Použitie polymérnych materiálov v praxi vyžaduje znalosť ich fyzikálnych a hlavne mechanických vlastností v širokom rozmedzí vonkajších podmienok. Pretože mechanické chovanie je ovplyvnené štruktúrou, dá sa jeho štúdiom získať tiež radu údajov o fyzikálnej štruktúre polymérov. Všeobecne je mechanické chovanie charakterizované zmenou tvaru materiálu pôsobením vonkajších síl až do deštrukcie. Zahrnuté je teda ako deformačné, tak pevnostné chovanie. K poznaniu vzťahov medzi štruktúrou a deformačným chovaním je nutné poznať tiež podmienky vzniku polyméru, pretože tie určujú vzniknutú chemickú a fyzikálnu štruktúru. Konvenčne je možné hľadať vzťah medzi mechanickými vlastnosťami a submolekulárnou štruktúrou, molekulárnou štruktúrou a nadmolekulárnou štruktúrou. Keďže samotné pevnostné chovanie je citlivé predovšetkým na nehomogenitu, deformačné chovanie závisí na všetkých troch štruktúrových úrovniach.

Najcharakteristickejším prejavom deformačného chovania polymérov je ich veľká závislosť na teplote, rýchlosti pôsobiacich síl a čase, čím sa tieto materiály výrazne odlišujú od chovania kovov. Tento viskoelastický prejav priamo súvisí s štruktúrou polymérnych reťazcov, ktoré sa pôsobením vonkajších síl preskupujú do nových rovnovážnych polôh.

Laboratórne štúdium deformačného chovania je založené na meraní malých vzorkou. K tomu, aby výsledky bolo možno štruktúrne interpretovať a tiež priamo využiť v praxi je nutné nájsť deformačné charakteristiky, tzv. materiálové funkcie, ktoré nezávisia na veľkosti vzorku a typu experimentu. Zistené materiálové funkcie závisia len na štruktúre polyméru a vonkajších parametroch v čase, teplote, tlaku atď.

V tejto diplomovej práci sa v prvej časti teoreticky rozobral organické špeciálne vlákna z aromatických polymérov a polyolefinov. V druhej časti sa previedol experiment stanovení pevnosti týchto vlákien. V tretej časti sa stanovil model distribúcie pevnosti týchto vlákien a analyzovali sa ich lomové plochy.



## **2. ŠPECIÁLNE VLÁKNA.**

### **2.1. ARAMIDOVÉ VLÁKNA.**

História výroby aramidových vlákien úzko súvisí s prudkým rozvojom kompozitných materiálov v posledných desaťročiach. Niektoré náročné aplikácie kompozitných materiálov totiž vyžadovali vhodný materiál k ich výrobe. Aramidové vlákna s vysokou pevnosťou a vysokým modulom svojimi mimoriadnymi vlastnosťami tieto požiadavky splňali a zaznamenali rozvoj rady priemyselných odvetví.

Prvým reprezentantom aramidových vlákien vyrábaných z aromatického polyamidu sa stalo vlákno Nomex firmy Du Pont. Táto firma v roku 1954 zahájila výskumne práce, ktoré viedli k vývoju tohoto vlákna a o 13 rokov neskôr, t.j. v roku 1967 bola zahájená priemyselná výroba tohoto vlákna a fólie z neho. I keď Nomex je zo svojimi mechanickými vlastnosťami porovnateľný s vláknami PES, či vláknami PAD 6, preukázal porovnaní s nimi vynikajúcu odolnosť proti dlhodobému pôsobeniu teplôt.

Základný výskum smerujúci k aramidovým vláknám s vysokou pevnosťou a vysokým modulom bol u firmy zahájený na začiatku 60-tých rokov a vyústil vo vlákno pripravené z polyparafenyléntereftalamidu (PPPTA) - v súčasnej dobe známe pod obchodným názvom Kevlar. V roku 1970 bol vyvinutý ekonomický prijateľný spôsob priemyselného zvlákňovania PPPTA a o rok neskôr boli k dispozícii prvé množstvá vlákien z poloprevádzkovej jednotky firmy Du Pont pod označením Fiber B. K roku 1973 sa vzťahuje zavedenie aramidových vlákien do pneumatík a v roku 1973 boli zavedené obchodné názvy Kevlar a Kevlar 49 pre vlákna z PPPTA firmy Du Pont, miesto do vtedy používaných označení Fiber B a PRD 49. [1]

V roku 1974 sa vyskytli prvé informácie o vývoji sovietskeho aramidového vlákna s vysokou pevnosťou a vysokým modulom označením SOM. V tom istom roku boli zahájené práce na vývoji aramidového vlákna s vysokou pevnosťou v Japonsku a to firmou Teijin. V roku 1982 boli v Európe

publikované prvé údaje o vlastnostiach tohoto vlákna, ktoré bolo označené HM 50. O štyri roky neskôr bola publikovaná rozsiahla informácia, ktorá zdôrazňuje rozdiely medzi aramidovým vláknom firmy Teijin HM 50 (obchodní názov Technora) a Kevlar firmy Du Pont, či Twaronom firmy Enka, ktorá vyvíjala aramidové vlákna od roku 1972 a dlhší čas viedla spor s firmou Du Pont o patentové práva na výrobu aramidových vlákien.

V súčasnej dobe je najväčším výrobcom aramidových vlákien s vysokou pevnosťou firma Du Pont. [1]

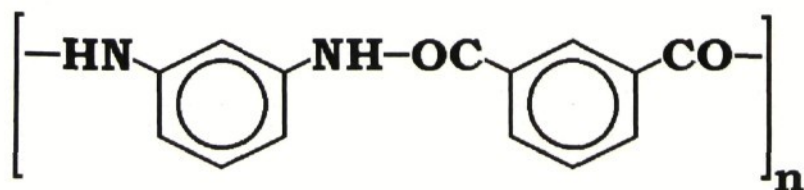
### 2.1.1. ŠTRUKTÚRA VLÁKIEN Z AROMATICKÝCH POLYMÉROV A ICH VLASTNOSTI.

Vlákna z aromatických polymérov s ich vysokými pevnosťami, modulmi pružnosti, termostabilitou, zníženou horľavosťou, dobrou chemickou odolnosťou a nízkymi deformačnými vlastnosťami sa podobajú anorganickým technickým vláknam ako sú napríklad sklenené, grafitové alebo ocelové vlákna, pričom si zachovávajú dobré vlastnosti organických vlákien, ako je nízka hustota, dobrá spracovateľnosť, odolnosť proti únave a odere. Tieto vlastnosti vlákien sú podmienené ich výrobou, relatívnou molekulovou hmotnosťou a vysokou organizovanosťou reťazcov do širokých lamelárnych štruktúr, ktoré vytvárajú individualizované fibrilárne usporiadanie s vysokou kryštalitou a orientáciou.

Podľa molekulovej štruktúry môžeme vlákna z aromatických polymérov rozdeliť do nasledujúcich skupín:

- 1) Vlákna z aromatických polymérov a ich kopolymérov

#### Nomex

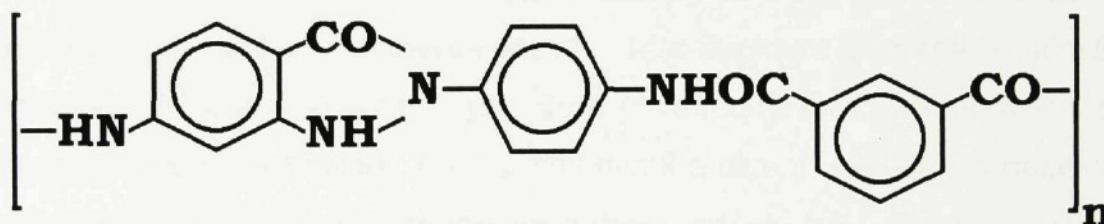




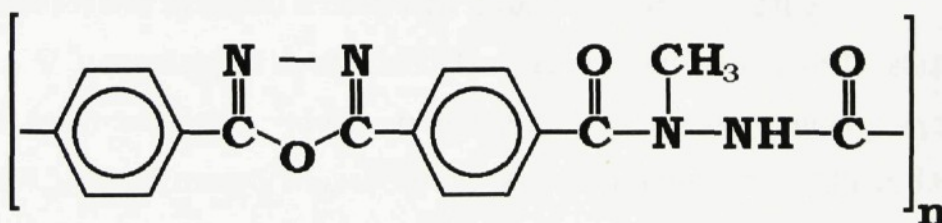
## Kevlar



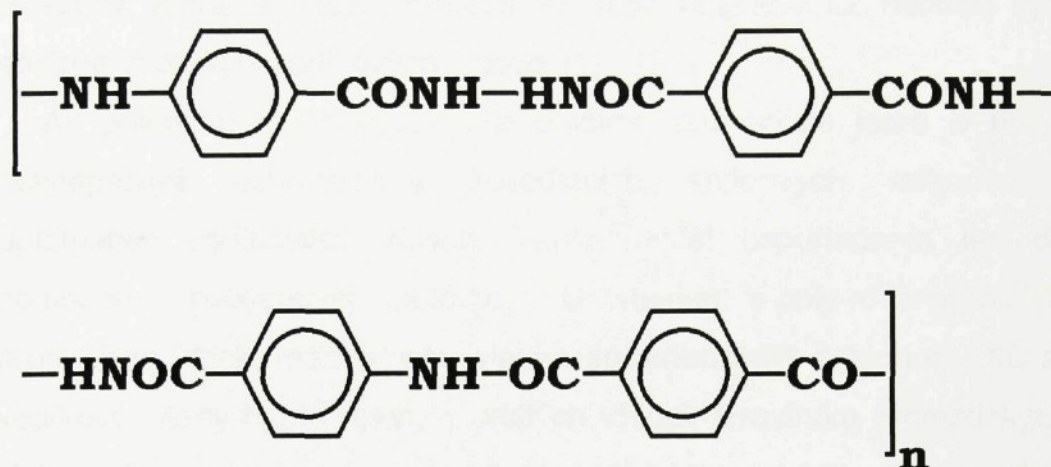
2) Vlákna z heterocyklických polymérov s obsahom aromatických polyamidov. Zaujímavým predstaviteľom je polymér s chynazolínovou bázou. Túto skupinu zastupuje vlákno ATF 2 000 s amorfnou štruktúrou.



3) Vlákna z heterocyklických polymérov. Vhodný typ vlákna s dobrým vlastnosťami je založený na príprave z monoesteru kyseliny tereftalovej, dimethyletereftalátu a hydrazínu.



4) Vlákna z ďalších typov polymérov na baze polyamidhydrazidov.



Aromatické polyméry majú určité odlišnosti od klasických vláknotvorných polymérov. Predovšetkým bod tavenia je v oblasti ich termickej degradácie. Ich konformačná štruktúra v roztoku pri mezomorfnom usporiadaní reťazcov je paličková pri vzniku vodíkových väzieb. Táto štruktúra je charakteristická pre polyméry s tuhými reťazcami, pre ktoré je termodynamická rovnováha daná geometrickou anizotropiou. Pri zvlákňovaní a dĺžení vlákien z aromatických polymérov neprebíha proces termickej dezorientácie tak, ako pri polyméroch s ohybnými reťazcami. [1]

Najrozšírenejšou produkciou vlákien z aromatických polymérov sú vlákna na báze polyamidov - ARAMIDY. Štruktúra a vlastnosti polyamidov sú vo všeobecnosti určené polárnymi účinkami vodíkových väzieb amidových skupín. Vysoká vibračná energia amidových skupín dáva planárnu fixáciu amidového systému a čiastočný charakter dvojitej väzby.

V aromatických polyamidoch sú okrem amidových skupín planárne aromatické jadrá, ktoré pravdepodobne tvoria kapilárny systém do určitej miery stabilizovaný mezomernou energiou. Interakčná sila vodíkovej väzby sa podstatne znižuje so vzdialenosťou skupín vodíkových väzieb. V alifatických polyamidoch vzdialenosť medzi atómami kyslíka a dusíka je 0,293 nm. Ak predpokladáme koplanárne usporiadanie amidových skupín a aromatických jadier vidíme, že existuje vysoká sterická zábrana vodíkových atómov v ortho- a meta- polohe aromatických jadier. Táto zábrana zväčšuje vzdialenosť



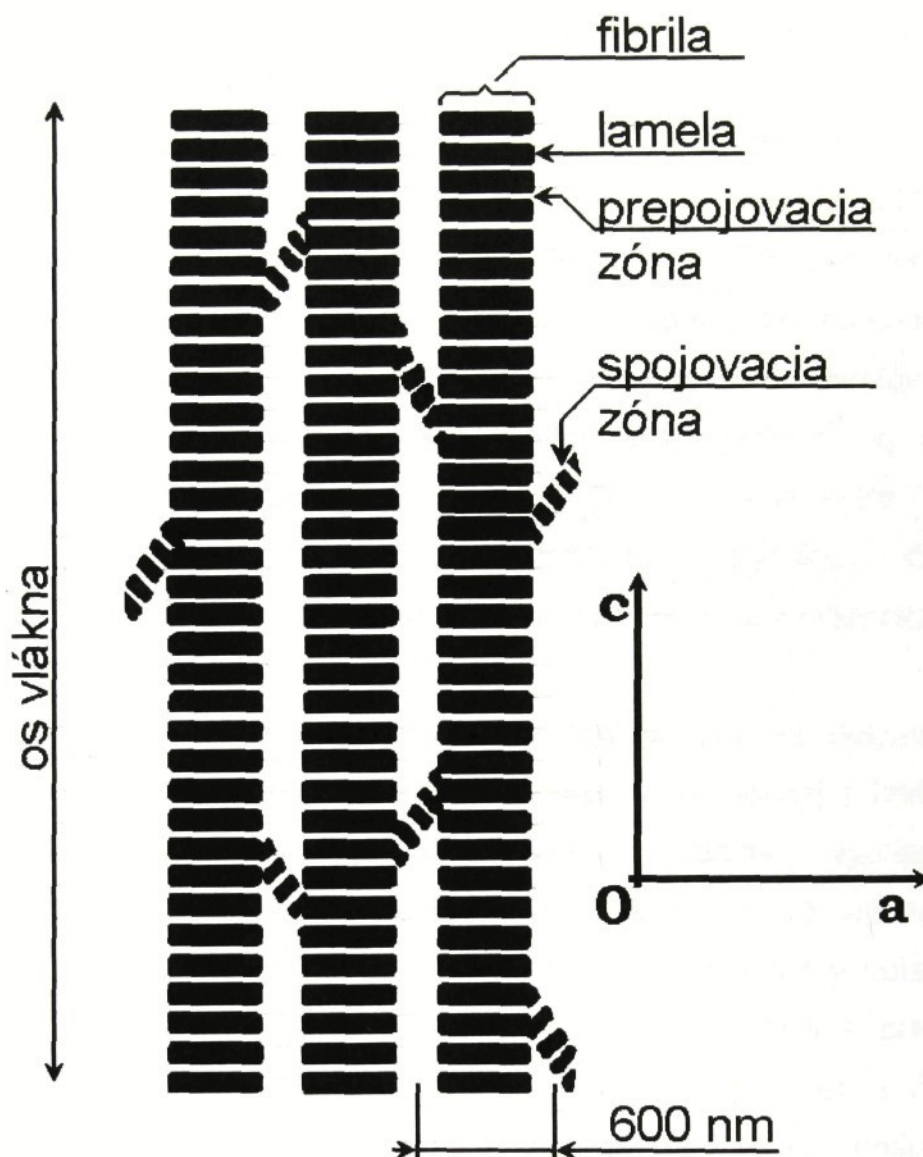
dusíkových a kyslíkových atómov amidových skupín susedných polymérnych reťazcov, ktorá je v tejto formácii asi 0,67 nm, kde už nebude vystupovať polárna interakcia vodíkových väzieb. [1]

Ak prijmeme inú koncepciu a otočíme aromatické jadrá o  $90^\circ$ , zistíme beznapäťové usporiadanie susediacich amidových reťazcov s plným uplatnením vodíkových väzieb. Tento model usporiadania bol dokázaný pomocou röntgenovej metódy. U vlákien s poly-m-fenylénizoftalamidu aromatické jadrá ležia v osi vlákna so striedavým odklonom 10 až  $15^\circ$  a vodíkové väzby tvoria roviny v určitých uhloch k rovinám aromatických jadier. Vplyv celkovej symetrie je podmienený homologickým radom oligomérov, pričom v systéme meta- a para- fenylénov je u poly-p-fenylentereftalamide lepšia. Toto usporiadanie sa prejavuje aj v bode topenia.

Táto rozdielna symetria sa prejavuje aj v pevnostiach, moduloch pružnosti a termostabilite. Môžeme preto povedať, že čím je symetria molekúl vyššia, tým sú vyššie aj termotechnické a mechanické vlastnosti. Vysoká chemická a stereochemická symetria vo všeobecnosti je podmienkou, aby nastala tvorba p väzieb. Termofyzikálna úroveň materiálu striktné závisí od pohyblivosti molekúl, respektíve ich segmentov so stúpajúcou teplotou.

V aromatických polyamidoch sú vrstvy vzdialenejšie jedna od druhej, ale toto sa kompenzuje zosietením vodíkových väzieb. Vysoká termostabilita a ohňovzdornosť sa dosahuje v syntetických polyméroch a zosietenou formáciou kov - iónchelát. [1]

Termomechanické a mechanické vlastnosti sú dané nielen molekulovou ale aj nadmolekulovou a morfológickou štruktúrou. Vysoká úroveň termomechanických vlastností je aj v dôsledku vysokej teploty prechodu druhého stupňa nekryštalických a vyššie bode topenia kryštalických oblastí. Pevnosť a modul pružnosti závisia od vysokej orientácie celého systému. To sa dosahuje tým, že už pri zvlákňovaní z anizotropného roztoku mezomorfného usporiadania makromolekúl najprv prebieha orientácia a potom kryštalizácia.



**Obr. 1.:** Lamelárne usporiadanie morfolologickej štruktúry vlákien z aromatických polymérov. [1]

Stupeň orientácie pre kryštalické oblasti vyjadrený Hermansovým faktorom vyjadrený z röntgenového merania u niektorých vlákien z aromatických polyamidov je  $f_k \approx 1,0$ . Takisto orientačný faktor vyjadrený z rýchlostí zvuku  $f_a \approx 1$ , ktorý vyjadruje priemernú celkovú orientáciu. U klasických komerčných typoch vlákien, napr. PES, POP, orientácia kryštalických oblastí je podstatne vyššia, ako je priemerná orientácia. Vysoká orientácia vlákien z aromatických polymérov naznačuje, že ide o usporiadanie reťazcov vo fibrilách s napriamenou formou. Fibrily sú tvorené lamelami, v ktorých reťazce sú



usporiadané tak, že umožňujú kontinuitu v usporiadaní vo fibrile a predstavujú systém blízky úplnej trojrozmernej periodickosti. Na obrázku č. 1 je uvedený model morfolologickej štruktúry aramidov, ktorý je charakterizovaný svojou fibrilárnou štruktúrou tvorenou lamelami. Šírka fibrily je približne 600 nm a veľkosť spojovacej časti asi 30 až 60 nm, čo bolo dokázané malouhlovým rozptylom rontgenového žiarenia a mikroskopickým sledovaním po chemickom naleptávaní. Spojovacie zóny medzi fibrilami majú tiež vysokú orientáciu a ich vzdialenosť meraná na základe šírky píku 001 meridianovej reflexie rontgenového žiarenia je asi 80 nm. Rozdiel v štruktúre vlákien z aromatických polymérov v porovnaní s vláknami z polymérov, ktoré sú tvorené ohybnými reťazcami, môžeme vidieť aj na elektronovomikroskopickom obraze (REM). [1]

Ak pripúšťame, že vlákna z aromatických polyamidov sú polymorfné a vysoko orientované, nie je tak rozhodujúci pomer nekryštalickej a kryštalickej oblasti, ale skôr korelácia distribúcie orientácie vypriamených makromolekulových reťazcov a kryštalitov s osou  $c$  a  $a$  vo vlákne. Toto pravidelné usporiadanie vyžaduje, aby prevažná časť kryštalitov bola svojou osou  $c$  orientovaná rovnobežne s osou vlákna, čo sa pozitívne prejaví na pevnostiach a module pružnosti. Na získanie vysokých pevností a modulov pružnosti z aromatických polyamidov je potrebná podstatne menšia dĺžka reťazca ako pri klasických typoch polymérov. Pri vláknach, získaných zo zriedených roztokov vysokomolekulového polyetylénu, boli namerané najvyššie pevnosti. Vysoké pevnosti sa získali v dôsledku vzniku fibrilárnej štruktúry s vypriamenými reťazcami vo vlákne s niekoľkonásobne dlhšími reťazcami ako pri aromatických polyamidov. Novú štruktúru bolo možné získať pri polyetyléne len v dôsledku vysokej molekulovej hmotnosti rozsiahleho prepojenia reťazcov v gélu, podobne ako pri aromatických polyamidoch v roztoku s mezomorfnou anizotropnou štruktúrou. Tuhosť a ohybnosť reťazcov polymérov je rozhodujúca pri tvorbe novej štruktúry. Tuhosť reťazcov sa zvyčajne prejaví aj geometrickou asymetriou, ktorú môžeme vyjadriť ako strednú kvadratickú dĺžku rozvinutia reťazca v roztoku. Pri aromatických



polyamidoch je táto rádovo 40 nm a pri polyetyléne asi 0,58 nm, ktorá je typická pre konformáciu paličkovitú a kĺbovito zvinutú.

Okrem vysokej pevnosti aramidových vlákien majú tieto vlákna výbornú tepelnú odolnosť a chemickú stálosť.

Kevlarové vlákna nie sú ovplyvňované dlhodobým vystavením extrémnym teplotám v rozmedzí - 40 až + 220°C. Pri nízkych teplotách dochádza k ľahkému zvýšeniu ťažnosti a malému zníženiu predĺženia. Pri vysokých teplotách dochádza k opačnému efektu. Vlákno sa netaví, ale uhoľnatie, na 425 °C dochádza k deštrukcii.

Kevlar je odolný voči bežným rozpúšťadlám, olejom, tukom a vode. Odolnosť pri 21°C voči kyselinám a zásadám je tiež vynikajúca. Pri dlhodobom pôsobení koncentrovaných kyselín a zásad (nad 24 hodín a 10 %) dochádza k závažnému ovplyvneniu pevnosti. Hlavnou výnimkou je kyselina dusičná, ktorej 1 %-ný roztok spôsobí 18 %-ný úbytok ťažnosti po 100 hodinách pri 21 °C. Nevýhodou Kevlaru je, že dochádza k degradácii pôsobením ultrafialového žiarenia (silné slnečné žiarenie). [1][5][10]

### **2.1.2. POUŽITIE ARAMIDOVÝCH VLÁKIEN.**

Aramidové vlákna sú určené pre aplikácie, kde sa požaduje vysoká pevnosť pri nízkej hmotnosti, odolnosť voči korózii, vysokým teplotám a chemikáliám. Hlavnou oblasťou použitia sú najmä kompozitné materiály pre vysokonáročne konštrukčné diely pre leteckú, vodnú a pozemnú dopravu, tiež pre niektoré oblasti strojárstva.

Ďalšou rozšírenou aplikáciou aramidových vlákien sú vystužujúce pásy pre radiálne ťažko namáhané pneumatiky u nákladných automobilov a lietadiel.

Pre svoju vysokú pevnosť, rozmerovú stálosť, nízku ťažnosť a dobrú ohybnosť nachádzajú svoje uplatnenie v mnohých oblastiach gumárskeho priemyslu, napríklad u dopravníkových pásov a rozvodných remeňov.

Ďalšou oblasťou výlučne aramidových vlákien je výroba povrazov a lán, zdvíhacích lán u žeriavov a helikoptér. Kvôli slabej odolnosti voči



ultrafialovému žiareniu by mali byť laná z týchto vlákien chránená ochranným plášťom.

V textilnom priemysle sa aramidové vlákna používajú ako náhradný materiál za azbest u ochranných odevov a iných ochranných prostriedkov, ale i pre potahové a dekoračné textílie vo verejných budovách a dopravných prostriedkoch.

Okrem týchto oblastí použitia aramidových vlákien sa tieto vlákna používajú i na vystužovanie betónu, pre výrobu nepriestrelných ochranných viest a ochranných prílb, alebo ako filtračné vložky a tesniace materiály. [5][10]

#### Triedy a použitie vlákna **KEVLAR 29**:

| Typ | Použitie                                                                          |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 959 | rybárske siete                                                                    |
| 960 | laná a kably, so špeciálnou povrchovou úpravou pre zvýšenie odolnosti proti oderu |
| 961 | laná a kably, so štandardnou povrchovou úpravou                                   |
| 962 | laná a kably, bez povrchovej úpravy                                               |
| 963 | zbrojárske aplikácie                                                              |
| 964 | laná a kably, tvrdené vlákna a ostatné aplikácie tkania a pletenia                |
| 971 | zápalné kably                                                                     |
| 972 | zosilenie produktov                                                               |
| 973 | sekanie, rezanie                                                                  |
| 974 | aplikácie brániace pretiahnutie                                                   |
| 977 | pumpy                                                                             |
| 980 | priemyselné aplikácie vinutia vláknitej výstuže                                   |
| 984 | certifikované inžinierske produkty pre kozmický priemysel                         |
| 985 | pásky a remene                                                                    |

Nomex je registrovaná známka pre jedno z aramidových vlákien firmy Du Pont, ktoré sa vyznačuje odolnosťou proti vysokej teplote, má výbornú teplotnú

stabilitu a dobrú odolnosť proti širokému spektru chemických a priemyselných rozpúšťadiel.

Vlákná Nomex vykazujú vynikajúce vlastnosti pri rôznych teplotných podmienkach a v rôznych korózných atmosférach, čo je predurčuje pre použitie najskôr ako tvrdená vlákna, elektrická izolácia, filtry horkého plynu, kryty lisov, ochranné oblečenie, pogumované pásy, hadice. [5][10]

#### Triedy a použitie **NOMEXU**:

| Typ | Použitie                                                      |
|-----|---------------------------------------------------------------|
| 430 | štandardná lesklá priadza pre použitie pri vysokých teplotách |
| 432 | obdobné ako typ 430, ale zafarbené na „olivovú zeleň“         |
| 433 | obdobné ako typ 430, ale zafarbené na „šalvejovú zeleň“       |

## **2.2. POLYETYLÉNOVÉ VYSOKOPEVNÉ VLÁKNA - POLYOLEFÍNY.**

Súčasné zdokonalenie mechanických vlastností človekom vyrobených vlákien vyústilo v komerčné využitie modifikovaných polyetylénových vlákien. Tieto vlákna sú vyrobené z polyetylénu veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou s pomocou gelového zvlákňovania, kde veľmi dlhé molekuly sa rozpustia v rozpúšťadle a pretlačia sa cez zvlákňovacie trysky. Spriadací roztok má koncentráciu 5 - 10 % a teplotu 150 °C. Ochladením na 130 °C vzniká gel, ktorý sa vytlačuje do vodného kúpeľa. Dženie sa prevádza za tepla pri 120 °C, kedy sa tiež oddelí rozpúšťadlo. V roztoku sa dlhé molekuly rozpletú a zostanú tak po vychladnutí vlákien. Potom sa vlákno usuší a tým je dosiahnutá veľmi vysoká makromolekulárna orientácia dlhých rozpletených molekúl. Výsledné vlákno vysokopevného polyetylénu má vysoký stupeň orientácie makromolekulárnych reťazcov na os vlákna a vysoký stupeň kryštalizácie, čo dáva vláknu vynikajúce mechanické vlastnosti.



Vysokopevné polyetylény sa stávajú priemyselne dostupné od firmy DSM (Holandsko) pod obchodným názvom DYNEEMA a od firmy ALLIED - SIGNAL Inc. (USA) pod obchodným názvom SPECTRA . U Dyneemy je molekulová hmotnosť základného polyméru  $M_w - 10^6$  a rozpúšťa sa v dekalínu. [5][10]

### **2.2.1. VLASTNOSTI VYSOKOPEVNÝCH POLYETYLÉNOVÝCH VLÁKIEN**

Čo sa týka pevnosti ťahu a počiatočného modulu, vysokopevné polyetylénové vlákna majú pevnosť blížiacu sa k aramidovým vláknám (Kevlar, Nomex). Vysokopevné polyetylénové vlákna majú hustotu o 30 % nižšiu ako vlákna aramidové a preto niektoré mechanické vlastnosti sú lepšie ako rovnaké vlastnosti aramidových vlákien.

Vysokopevné polyetylénové vlákna majú vynikajúcu chemickú, oderovú odolnosť a tiež nízku absorpciu vlhkosti a dobrú odolnosť proti ultrafialovému žiareniu a proti degradácii na svetle.

Avšak existuje nevýhoda, že majú nízky bod topenia (150 °C) a vykazujú veľkú stratu pevností už okolo 130 °C, preto ich najvyššia použiteľná teplota je do 90 °C. Majú nízku pevnosť v tlaku 0,07 GPa a vykazujú vysokú trvalú deformáciu.

Vysokopevné polyetylénové vlákna vykazujú lineárnu charakteristiku predĺženia s modulom v ťahu blížiacemu sa modulu v ťahu vysokopevných uhlíkových vlákien. Výkon v stlačení a medzilaminárnym šmykom kompozitov založených na vysokopevných polyetylénových vláknach je relatívne malý. Tieto charakteristiky sú výsledkom hlavne slabej vzájomnej väzby medzi vysokopevnými polyetylénovými vláknami a živitou používanou ako matričný systém. Bola skúmaná celá rada technik spracovania vlákien s cieľom zdokonaľiť ich vzájomnú väzbu (napr. chemické leptanie, opálenie plameňom, mechanické spracovanie, spracovanie studenou plazmou). Posledné výskumy dokázali, že najlepších výsledkov je možné zatiaľ dosiahnuť pomocou

spracovania studenou plazmou, čím bolo dosiahnuté značné zdokonalenie pevnosti vo vzájomných väzbách. [5][10]

### **2.2.2. POUŽITIE VYSOKOPEVNÝCH POLYETYLÉNOVÝCH VLÁKIEN.**

Vysokopevné polyetylénové vlákna sú určené pre použitie tam, kde sa požaduje vysoká pevnosť pri nízkej hmotnosti, odolnosti voči chemikáliam a odolnosti voči korózii. Ďalšou oblasťou použitia sú i kompozitné materiály pre vysokonáročné konštrukčné diely pre leteckú, vodnú a pozemnú dopravu a tiež niektoré oblasti strojárstva.

V oblasti rybárskeho priemyslu sa vysokopevné polyetylénové vlákna používajú na výrobu lán, sietí a plachiet.

Čo sa týka odolnosti proti vniknutiu a proti poškodeniu, kompozity založené na báze vysokopevných polyetylénových vlákien majú vynikajúce vlastnosti podobné aramidovým laminátom, kde tieto vlákno nevykazujú krehký lom. Energii absorbujú oddelením jednotlivých vrstiev v okolí nárazu. Toto predurčuje vlákna z vysokopevných polyetylénov pre balistické použitie ako sú helmy a kompozitné štíty. Pre potreby polície a bezpečnostných zložiek sa z týchto vlákien pre svoju nízku mernú hustotu vyrábajú nepriestrelné vesty.

Výrobky vysokopevných polyetylénových vlákien sa tiež používajú v hybridných aplikáciach k ochrane štruktúry karbonových vlákien proti vniknutiu cudzích telies. Odolnosť proti vniknutiu, elektrická ochrana a priehľadnosť radarom robí z vysokopevných polyetylénových vlákien materiály pre kompozitné kryty radarov. [5][10]

### **2.3. PEVNOSTI ŠPECIÁLNYCH VLÁKIEN.**

Príčinou menšej skutočnej pevnosti špeciálnych vlákien proti teoretickej sú mikroštruktúrové a technologické defekty. Rozmery mikroštruktúrových



defektov závisí na chemickej a makromolekulárnej štruktúre. Ich nebezpečnosť z hľadiska vzniku predčasného, obvykle krehkého lomu, súvisí mimo iné s obmedzenou schopnosťou špeciálnych vlákien vytvárať plastické deformácie.

Okrem štruktúrnych charakteristík rozhodujú o raste defektov a vzniku nebezpečných náhlych lomov pseudokrehkého charakteru podmienky, za ktorých vonkajšie sily pôsobia. Najdôležitejšia je rýchlosť zaťažovania a vplyv susedného prostredia (teplota, relatívna vlhkosť vzduchu, prostredia pôsobiaceho koróziu). Uvedené faktory vo vzájomnej kombinácii rozhodujú o tom, či dojde k rýchlemu zväčšeniu mikrodefektov za vzniku trhliny kritickej dĺžky a ku krehkému lomu, alebo či bude zväčšenie mikrodefektov pomalé a pred porušením dojde plastickou deformáciou ku spevneniu špeciálneho vlákna a k tvárnemu lomu. [2][3]

Z hľadiska metodického sa jedná o pevnosti podľa podmienok namáhania. Najčastejšie sa pevnosť delí na:

- a) pevnosť vyznačujúca sa väčšími hodnotami zmluvného alebo skutočného napätia, ktorú materiál získa pri krátkodobom pseudostatickom alebo rázovitom namáhaní. Čas do lomu je krátky.
- b) pevnosť vyznačujúca sa malými hodnotami napätia pri dlhodobom pôsobení statických alebo cyklických síl (únava, starnutie).

Krátkodobými skúškami sa charakterizuje pevnostné a deformačné chovanie pri spojitom zväčšovaní vonkajších síl. U špeciálnych vlákien sa najčastejšie prevádzajú skúšky ťahom alebo ohybom, menej už v šmyku alebo v tlaku. Z deformačných charakteristík sa určuje pomerná deformácia pri pretrhnutí, označovaná pri skúške ťahom ako ťažnosť. Podľa typu špeciálnych vlákien zahrňuje hodnota pomernej deformácie pri pretrhnutí prevážne len elastické deformácie (vysoko orientované vlákna) alebo naopak prevážne deformácie trvalé (semikryštalické a niektoré lineárne amorfné polyméry).

V technickej praxi sa zatiaľ používajú prevážne hodnoty porúch v štruktúre. V zásade existujú dve možnosti zvyšovania pevnosti jednoduchých materiálov. Jednou z nich je príprava materiálu s veľmi malým množstvom porúch a to buď s dokonalou štruktúrou (whiskery) alebo o tak malom objemu (submikronová



vlákna), že sa pravdepodobnosť výskytu porúch výrazne zníži. Táto cesta zvyšovania pevnosti je využívaná najviac pri príprave vlákien. Druhou možnosťou je naopak vnesenie veľmi jemných porúch rovnomerne do celého objemu vzorku. K vzostupu hodnoty pevnosti tak dôjde v dôsledku interakcie lokálnych napätových polí, ktoré vznikajú okolo každej poruchy. Týmito poruchami sú najčastejšie cudzie atómy (zmesi) v kryštalickej mriežke. Tohoto spôsobu sa využíva u prípravy kovových materiálov, kde po tepelnom mechanickom spracovaní dochádza k vylučovaniu atómov zmesi s presýtených tuhých roztokov. U zložených (kompozitných) materiálov je pevnosť húževnaté matrice zvyšovaná výstužou z materiálu o vyššej pevnosti, ako má matrica. [2]

## **2.4. MIKROMECHANIKA ŠPECIÁLNYCH VLÁKIEN.**

Na základe súčasných poznatkov o štruktúre semikryštalickej vlákien sa môžeme pozerat' na vlákno ako na kompozit, a využiť niektorých základných poznatkov z mikromechaniky kompozitov pre vyhl'adanie čo najvhodnejšieho usporiadania kryštalickej a amorfnej fázy pre dosiahnutie požadovaných vlastností. To je prvý a nezbytný krok pri optimalizácii vlastností materiálov. Za ním pochopiteľne musí nasledovať navrhnutie takej technológie, ktorou by bolo možno vyhl'adanú optimálnu štruktúru vyrobiť.

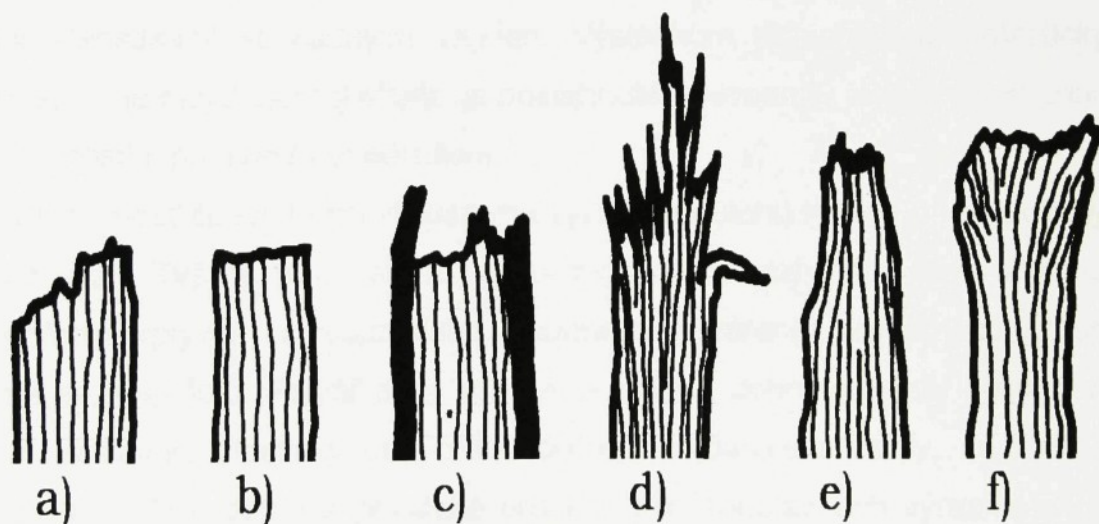
Prírodné kompozitné materiály a dlžené textilné vlákna zo syntetických polymerov sú zložené z dvoch mikroskopicky zreteľne odlišných zložiek rozdielných vlastností - fibril, ktoré sú hydrofóbne a orientované do smeru osi vlákna a amorfná matrica, ktorá je hydrofilná. Zložky sú oddelené rozhraním a sú vzájomne oddeliteľné chemicky. Zo štruktúrneho hľadiska sú teda textilné vlákna s fibrilárnou štruktúrou samé o sebe vláknovým kompozitom.[2]



## 2.5. CHARAKTER LOMOV A ICH ČLENENIE.

Podľa vzhľadu lomu môžeme usudzovať o príčinách porušenia a rozsahu plastických deformácií lomu, ktoré tomu predchádzali. Získané informácie je možno vzťahovať ako ku štruktúre materiálu, tak k podmienkam namáhaniu.

V analógii s kovovými materiálmi sa rozdeľujú lomy vznikajúce pri krátkodobom namáhaní na krehké a tvárne. Skutočný charakter lomu, najskôr z hľadiska mikromechanizmov porušovania, nie je možno uvedenými pojmami jednoznačne postihovať, lebo väčšina krehkých lomov, ako sa javí z makroskopického pohľadu, obsahuje malé oblasti, vo ktorých došlo k plastickým deformáciám veľkého rozsahu. Preto sa tieto lomy nazývajú kvazikrehké.



**Obr.2.** Morfológia pretrhu vlákien:

- a) stupňovitý pretrh
- b) plochý pretrh
- c) porušenie na rozhraní jadra a plášťa vlákna
- d) pretrh s fibriláciou
- e) pretrh s krčkom
- f) pretrh s rozšírením [3]

Ako krehký lom sa preto v praxi označuje také porušenie telesa, pri ktorom pôsobiace namáhanie (najčastejšie ťahové) nevyvolá pri hodnotení len okom alebo pri malom zväčšení známky plastickej deformácie. Rozmery prierezu telesa v oblasti lomu pred jeho porušením a po ňom sú prakticky rovnaké. Rovina lomu je orientovaná kolmo na hlavné ťahové napätie.

Za tvárny lom sa z makroskopického hľadiska považuje taký lom, ktorému predchádzala veľká plastická deformácia. Pri skúške ťahom je vznik tvárnych lomov spojený s výrazným zmenšením prierezu v mieste lomu a s veľkou ťažnosťou. Ukazuje sa, že makroskopické hľadisko je veľmi zjednodušené, lebo mechanizmus tvorby lokálnej kontrakcie (krčku) v závislosti na štruktúre vlákna a podmienkach namáhania je značne komplikovaný. Napríklad len u skúšky ťahom môže dochádzať k zahajovaniu makroskopickej deformácie rôznymi spôsobmi, ktorý závisí na lokálnej rýchlosti deformácie a ohrevu v mieste krčku a na následnom procese spevňovania. Tieto javy sú riadené viskoelastickými charakteristikami špeciálnych vlákien. Výsledkom pribiehajúcich plastických procesov na molekulárnej úrovni je dosiahnuté spevnenie, jednak to sú prejavy plastičnosti i pri krehkom porušení.

Plastičnosť špeciálnych vlákien má významnú úlohu hlavne u kompozitných materiálov. Tvárne lomy sa rozvíjajú z dutín na rozhraní fáze. Postupne dochádza vplyvom vzrastajúceho napätia k vytváraniu fibrilárnych útvarov, ktoré sa spevňujú. Pokiaľ majú špeciálne vlákna dobrú adhéziu sekundárnej fáze, zostávajú plasticky pretvorené oblasti, najčastejšie fibrily, na vláknach zakotvené. Prebiehajúce plastické procesy v mikrooblastiach výrazne zvyšujú húževnatosť tvárnych materiálov, a to i kompozitných, zvýšenou spotrebou energie na uskutočnenie deformačných procesov. [2][3]



## **2.6. TEORETICKÁ PEVNOSŤ V ŤAHU.**

Teoretickou pevnosťou pevnej látky sa rozumie pevnosť látky s ideálnou štruktúrou (bez vnútorných defektov) pri teplote rovnej absolútnej nule (0 K), v podmienkach pomalého jednoosého namáhania ťahom lebo šmykom.

Tieto podmienky zaručujú rovnomerné zaťaženie všetkých medziatomových (kovalentných) a medzimolekulových väzieb a súčasné porušenie všetkých väzieb v mieste pretrhu vzorku. Teoretická pevnosť závisí na štruktúre látky a najviac na orientácii makromolekul.

Skutočná meraná hodnota pevnosti je o niekoľko rádov nižšia ako teoretická. Keďže žiadny materiál nedosahuje hodnôt teoretickej pevnosti, skutočná pevnosť je rádovo  $10^2$  -  $10^4$  než teoretická, je jej praktický význam v tom, že predstavuje medzu, ktorej sa snažíme priblížiť pri výrobe vysokopevných materiálov.

Dôvodom je rada vplyvov, z nich najvýznamnejší je pôsobenie medzimolekulárných síl, vplyv nadmolekulovej štruktúry, vplyv orientácie molekúl a malej štruktúrnej nehomogenity a defekty vo vzorkách, ktoré nie je možné pri meraní deformačných charakteristík postihnúť.

Premenlivosť týchto vplyvov spôsobuje značný štatistický rozptyl nameraných hodnôt pevností, ktorý nie je možné vysvetliť chybami experimentu.

Tento rozptyl preto spočíva v samej podstate pevnosti a preto je nutné pevnosť charakterizovať distribučnou funkciou. Štatistickým charakterom pevnosti sa zaoberá štatistická teória pevnosti.[11]

## **2.7. ŠTATISTICKÝ CHARAKTER PEVNOSTI.**

Štatistická teória pevnosti je založená na hypotéze najslabšieho článku, na najnebezpečnejšom defekte, ktorý sa v namáhanom priereze vyskytuje. Týmto



kritickým defektom môže byť napríklad lokálna nehomogenita, trhlina, rozhranie medzi kryštalickými a amorfnými oblasťami vo štruktúre apod.

Základne myšlienky štatistickej teórie pevnosti je možné zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- v rôznych vzorkách, rovnakých vonkajších rozmerov rovnakého materiálu, pripravených rovnakou technológiou sa vyskytujú defekty s rozdielnym stupňom nebezpečnosti,
- nebezpečnosť defektov rastie s jeho veľkosťou, pravdepodobnosť výskytu defektu s jeho rastúcou veľkosťou (nebezpečnosťou) klesá,
- čím väčší je objem vzorku, tým pravdepodobnejší je výskyt nebezpečných defektov,
- pevnosť je určená najnebezpečnejším defektom.

Zo štatistickej teórie vyplýva, že čím je väčší objem alebo povrch vzorku (presnejšie namáhaná oblasť materiálu), tým menšia je pevnosť. Tento jav nazývame rozmerovým efektom. Rozdiel v pevnosti vzorkou malých a veľkých rozmerov vysvetľujeme v rámci štatistickej teórie pevnosti tým, že vo väčšom vzorku je vyššia pravdepodobnosť výskytu najnebezpečnejších defektov. Potvrdenie tejto hypotézy je napríklad výrazná závislosť pevnosti vlákien a nití na ich dĺžke alebo priemeru.

Štatistický charakter pevnosti nemusí byť jedinou príčinou nameraného rozmerového efektu. Vzorky s rozdielnou veľkosťou môžu mať rozdielnu štruktúru. Tento tzv. štruktúrny efekt pozorujeme napr. u sklenených vlákien.

V súčasnej dobe bolo predložené ešte jedno vysvetlenie rozmerového efektu: malá vzorka je pevnejšia nielen preto, že v nej existujú menej nebezpečné defekty, ale tiež preto, že v nej existuje menej miest, v nich môže dôjsť k porušeniu väzieb medzi časticami vplyvom tepelných fluktuácií (energetický efekt).

Štatistická teória pevnosti kvantitatívne popisuje štatistické rozdelenie pevnosti a štatistický vzťah medzi rozmerom vzorku a jeho pevnosťou. V rôznych štatistických teóriách pevnosti je rozdelenie pevnosti popísané



rôznymi pravdepodobnostnými funkciami a rozdielnym kvantitatívnym vzťahom pre rozmerový efekt. [11]

## 2.8. WEIBULLOVO ROZDELENIE.

Zatiaľ najčastejšie používané rozdelenie, ktoré bolo experimentálne potvrdené pre vláknové materiály je Weibullovo. [3] Toto rozdelenie vyjadruje dobu do poruchy u systému, kde sa pravdepodobnosť vzniku poruchy mení v čase. Ide teda o zovšeobecnenie exponenciálneho rozdelenia na prípady, kedy sa napríklad prejavuje dôsledok skrytých vád alebo únava materiálu. Tiež pevnosť textilných vlákien má často toto rozdelenie (rozšírenie na tri parametre). [8]

Pri použití rozdelenia pre popis pevnosti vlákien sa predpokladá, že k poruche materiálu dôjde v špecifickom mieste s kritickou poruchou (trhlina, vada). Poruchy sú rozmiestnené náhodne po celej dĺžke vlákna (rozmiestnenie porúch je popísané Poissonovým rozdelením), pravdepodobnosti výskytu porúch sú na jednotlivých miestach vzájomne nezávislé. [3][7]

Pravdepodobnosť  $C(V, \sigma)$ , že nedôjde k porušeniu vlákna závisí na úrovni ťahového napätia  $\sigma$  a na objeme vlákna  $V$ . Len vo veľmi malom objeme ( $V \rightarrow 0$ ) nie sú žiadne vady a preto platí [7]

$$C(0, \sigma) = 1 \quad (1)$$

a pre veľké objemy ( $V \rightarrow \infty$ ) sa zavádza

$$C(\infty, \sigma) = 0 \quad (2)$$

Pravdepodobnosť, že neporušenie vlákna zloženého z úseku o objeme  $V$  a objeme  $\Delta V$  má formu [7][9].

$$C(V+\Delta V, \sigma) = C(V, \sigma) * C(\Delta V, \sigma) \quad (3)$$

Rovnica (4) je založená na predpoklade nezávislosti pravdepodobnosti, že nedôjde k porušeniu v objeme  $V$  a v objeme  $\Delta V$ . Pomocou linearizácie s použitím Taylorova rozvoja môžeme písať:

$$C(\Delta V, \sigma) = C(0 + \Delta V, \sigma) \sim C(0, \sigma) + C'(0, \sigma) * \Delta V \quad (4)$$

a  $C(V + \Delta V, \sigma)$  ako

$$C(V + \Delta V, \sigma) \sim C(V, \sigma) + C'(V, \sigma) * \Delta V \quad (5)$$

Využitím rovnice (4) a (5) a podmienky (1) získame výraz:

$$C(V + \Delta V, \sigma) \sim C(V, \sigma) * [1 + C'(0, \sigma) * \Delta V] \sim C(V, \sigma) + C'(V, \sigma) * \Delta V \quad (6)$$

Úpravou rovnice (6) získame konečný tvar [7][9]:

$$[C'(V, \sigma) / C(V, \sigma)] = C'(0, \sigma) = -R(\sigma) / V_0 \quad (7)$$

$R(\sigma)$  sa označuje ako špecifická funkcia risku, je kladná a monotónne rastúca.  $C'(0, \sigma)$  je klesajúca, z toho vyplýva, že v rovnici (7) musí byť znamienko mínus pred členom  $R(\sigma)$ .  $V_0$  je zvolený jednotkový objem.

Integráciou rovnice (7) s podmienkou (1) získame [9]:

$$C(V, \sigma) = \exp [-(V / V_0) * R(\sigma)] \quad (9)$$

Pravdepodobnosť porušenia vlákna  $F(V, \sigma)$  je doplnkom na  $C(V, \sigma)$ . Distribúcia napätia pri pretrhnutí je potom [9]



$$F(V, \sigma) = 1 - \exp [-(V / V_0) * R(\sigma)] \quad (9)$$

Pre známe Weibullovo rozdelenie (model WEIB3) sa empiricky volí  $R(\sigma)$ :

$$R(\sigma) = [(\sigma - A) / B]^C \quad (10)$$

Tu  $A$  je spodný limit pevnosti,  $B$  je parameter merítka,  $C$  je parameter tvaru. Po dosadení (10) do rovnice (9) má  $F(V, \sigma)$  tvar [9]

$$F(V, \sigma) = 1 - \exp [-(V / V_0) * ((\sigma - A) / B)^C] = 1 - \exp [-l / l_0 * ((\sigma - A) / B)^C] \quad (11)$$

Rovnica (11) platí za predpokladu, že prierez vlákna sa významne nezmení ( $S = S_0$ ) a je používaná pri hodnotení vplyvu dĺžky na pevnosť.

Pokiaľ sa významne nemení deformácia do pretrhu ( $l_0 \sim l$ ), potom v rovnici (11) pomer  $l / l_0 = 1$ .

$$F(V, \sigma) = 1 - \exp [-(\sigma - A) / B]^C \quad (12)$$

Pre krehké materiály sa obvykle predpokladá  $A = 0$  (WEIB2)

Weibullové modely [7] majú hornú hranicu pevnosti rovnú nekonečnu, čo neodpovedá realite (viz rovnice (2)). Aby sa prekročilo toto omedzenie navrhuje Kies [7] viacej všeobecnú funkciu riskov (model Kies) vo forme:

$$R(\sigma) = [(\sigma - A) / (A_1 - \sigma)]^C, \quad (13)$$

kde  $A_1$  je horná hranica pevnosti.

Pre krehké materiály je znovu  $A = 0$  (model Kies 2).

V niektorých prípadoch sa Weibullovo rozdelenie nezhoduje s nameranými hodnotami. Pre analýzu rozdelenia pevnosti sa tak používa model zložený z viacej funkcií risku.

Pre bimodálne rozdelenie (lom je výsledkom dvoch druhov väd) s nulovou spodnou hranicou pevnosti je výsledná funkcia risku:

$$R(\sigma) = (\sigma / B)^C + (\sigma / B_1)^D \quad (14)$$

Pre Gumbellové rozdelenie (GUMB) je  $R(\sigma)$  vyjadrené ako:

$$R(\sigma) = \exp [(p - A) / B] \quad (15)$$

Správny výber  $R(\sigma)$  závisí kriticky na odhadoch modálnej hodnoty (relatívne maximum na hustote pravdepodobnosti) a na prítomnosti či neprítomnosti nenulovej spodnej hranice pevnosti.

## 2.9. MODEL DISTRIBÚCIE PEVNOSTI.

### Odhad $R(\sigma)$ a parametrov

Pomocou štatistickej analýzy dát pevnosti  $\sigma_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  špecifikujeme  $R(\sigma)$  a odhad ich parametrov. Vzhľadom k jej špecifickej štruktúre môžu byť parametre Weibullova rozdelenia odhadnuté využitím troch hlavných techník:

- Metóda maximálnej vierohodnosti
- Kvantilová metóda
- Momentová metóda

Niekedy je výhodné kombinovať tieto a ďalšie metódy pre zjednodušenie.

### 1. Metóda maximálnej vierohodnosti (MLE)

Táto metóda slúži k získaniu bodových odhadov. Pre prípady, kedy  $\sigma_i = 1, \dots, N$  sú nezávislé premenné s rovnakou hustotou pravdepodobnosti  $F'(\sigma_i, a)$  má logaritmus vierohodnosti funkcie  $\ln L$  tvar[6][7]

$$\ln L(a) = \sum \ln [F'(\sigma_i, a)], \quad (16)$$



kde sú parametre odpovedajúce funkcii risku MLE.

Odhady  $a^*$  môžu byť získané maximalizáciou  $\ln L(a)$ , čo vedie na úlohu riešenia sústavy nelineárnych rovníc (viď [7]).

## 2. Kvantilová metóda

Metódy tohoto typu využívajú tzv. poriadkové štatistiky  $\sigma_{(i)}$ . Pozn.  $\sigma_{(i)} \leq \sigma_{(i+1)}$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Je známe, že hodnoty  $\sigma_{(i)}$  sú hrubé odhady pre kvantilové funkcie pre pravdepodobnosti [6][7]

$$P_i = F(\sigma_i) = (i - 0,5) / (N + 0,25) \quad (17)$$

Využitím rovnice (17) a poriadkových štatistík je problém odhadu parametrov prevedený na problém nelineárnej regresie. Tzv. metóda Weibullovej transformácie využíva úpravy rovnice (10) pre poriadkovej štatistiky [7]

$$\ln [R(\sigma_i)] = \ln [-\ln(1 - P_i)] \quad (18)$$

Odhady parametrov modelu  $R(\sigma)$  sa získajú metódou najmenších štvorcov, to je minimalizácia kritéria

$$S(a) = [y_i - \ln R(\sigma_i)]^2, \quad (19)$$

kde  $y_i = \ln [-\ln(1 - P_i)]$ .

Tato metóda je založená na nesprávnom predpoklade, že  $y_i$  sú nekorelované náhodné premenné s konštantným rozptylom.

Kritérium najmenších štvorcov pre kvantilovú regresiu má tvar

$$S(a) = [\sigma_i - Q(Z_i)]^2 \quad (20)$$

kde  $Z_i = \text{exú}(y_i)$  a  $Q(Z_i)$  je teoretická kvantilová funkcia.

Pre trojparametrické Weibullové rozdelenie je  $Q(Z_i)$

$$Q(Z_i) = A + B * Z_i^{1/C} \quad (21)$$

Pre trojparametrický Kiesov model platí

$$Q(Z_i) = (A + A_1 * Z_i^{1/C}) / (1 + Z_i^{1/C}) \quad (22)$$

Pre Gumbellov model platí

$$Q(Z_i) = A + B * \ln(Z_i) \quad (23)$$

Vzhľadom k približnosti  $\sigma_0$  a nekonštantným rozptylom môžu byť definované špecifické váhy.

#### Výber modulov $R(\sigma)$

Často sa používajú testy pre zrovnanie odhadnutých a teoretických rozdelení. Transformácie problému odhadu parametrov modelu  $R(\sigma)$  na problém regresie umožňuje využiť štatistické kritéria pre výber optimálneho modelu [7].

K rozlíšeniu medzi modelmi s rôznym počtom parametrov  $M$  je vhodné Akaikeho informačné kritérium AIC [6][7]

$$AIC = N * \ln [S(a^*) / (N - M)] + 2 * M, \quad (24)$$

kde  $S(a^*)$  je minimálna hodnota  $S(a)$ . Najlepší model je ten, ktorý má toto kritérium najmenšie.



### **3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.**

Pre stanovenie pevnosti špeciálnych vlákien boli použité tri typy vysokopevných vlákien - Nomex, Kevlar 29, Dyneema. Nomex a Kevlar patria do skupiny aramidových a Dyneema do skupiny vysokopevných polyetylénových vlákien. Experiment merania som previedol na trhacom prístroji FM - 27.

#### **3.1. ELEKTRONICKÝ PRÍSTROJ A SKÚŠANIE PEVNOSTI ELEMENTÁRNYCH VLÁKIEN TYP FM-27.**

##### **3.1.1. URČENIE A ROZSAH POUŽITIA PRÍSTROJA.**

Prístroj slúži k skúšaniu trhacej pevnosti vlnených, bavlnených a syntetických vlákien, určovaniu trhacej sily a predĺženiu.

Prístroj môže byť používaný v laboratóriách textilných závodov a výrobcov vlákien k zisťovaniu kvality, ale tiež pre výskumné účely. Skúšky môžu byť prevádzkané pri štandardných podmienkach i na vláknach ponorených do vody.

##### **3.1.2. FUNKČNÝ PRINCÍP.**

Prístroj je vertikálny trhací stroj s jednovretenovým ťažným zariadením a elektromechanickým ovládaním.

Horná upínacia svorka má behom skúšky len zanedbateľný pohyb, tak že môže byť prístroj klasifikovaný ako prístroj s konštantnou predĺžovacou rýchlosťou. Predĺžovacia rýchlosť môže byť plynulo regulovaná vo vnútri troch

stupňov, tak že je možné nastavenie doby trhania predpísané normou. Ťažná silá je indukčným snímačom z meranej hodnoty premenená v elektrický signál. Meranie predĺženia sa prevádza fotoelektrickým snímačom zmeraných hodnôt, ktorý zachycuje otáčanie ťažného vretena. Indikácia hodnôt sily v ťahu a prietahu a ukladanie týchto hodnôt do pamäti sa deje na digitálnom svietiacom displeji.

### **3.1.3. TECHNICKÉ ÚDAJE.**

Silomerné rozsahy s 2 meriacimi hlavami : 0 - 10 /9.99/ , 0 - 50 cN

0 - 100 /99.9/, 0 - 500 cN

Rozsah predĺženia : 0 - 99.9 mm

Uvolnenie predĺženia : 99.9/0.1 mm

Volná upínacia dĺžka : 0 - 140 mm, nastaviteľná v stupňoch 1 mm

Volná upínacia dĺžka pri skúškach za mokra : 10 - 50 mm, nastaviteľná v stupňoch 10 mm (prestavba dolnej svorky)

Presnosť meranej sily : + 1 % pokiaľ ide o zmeranú hodnotu medzi 20 - 100 % rozsahu

Rýchlosť prietahu: v 3 stupňoch

I. : 0.4 - 4 mm/min

II. : 1.8 - 18 mm/min

III. : 14 - 140 mm/min

Rýchlosť spätného chodu: mnohonásobok rýchlosti prietahu

Elektrický prípoj: 220 V, 50 Hz, ochranné uzemnenie

Príkon: max. 75 VA

Referenčné podmienky: normálne klíma, podľa predpisových noriem

Rozmery: 360 \* 390 \* 640 mm

Hmotnosť prístroja: cca 38 kg



### **3.2 POSTUP PRÍPRAVY VZORKU PRE MERANIE.**

Meranie sa týkalo trhania špeciálnych organických vlákien (Nomex, Kevlar 29, Dyneema) na vláknovej trhačke FM - 27. Pre samotné meranie bolo potrebné zhotoviť vzorky - rámečkov. U klasických prírodných vlákien, bavlny alebo vlny, sa vyberie náhodne 150 vlákien na skúšanie pevnosti v ťahu v klimatizovanom stave. Pri skúške sa na jeden koniec vlákna upevní závažie ako predpätie, druhý koniec sa uchopí pinzetou a upevní sa do hornej čelusti prístroja. Pri zvislej polohe vlákna sa utiahne dolná čelusť a uvedie sa prístroj do chodu.

Pre špeciálne organické vlákna tento postup nie je možné použiť. Vlákna sa vyznačujú vysokými pevnosťami, veľkou jemnosťou a majú veľký sklon k prekíčovaniu v čelustiach, preto sa lepia do papierových rámečkov. Z tohoto dôvodu bolo upustené od predpätia závaží. Bežné upnutie v čelustiach sa neosvedčilo lebo hrany plechu vlákno poškodzujú. Na výrobu rámečkov sa používal bežný kancelársky papier. Vnútorne rozmery rámečka sa robia pomocou raznice, ktorej rozmery sú 10 x 10 mm. Medzi takto zhotované 2 rámečky sa vloží a prilepí vlákno. Na lepenie špeciálnych organických vlákien bolo nutné použiť špeciálneho priemyselného lepidla nemeckej výroby značky UNI-POWER, lebo pri použití bežných lepidiel vlákna prekízovala.

### **3.3. POSTUP PRI TRHANÍ V LÁK IEN.**

Trhanie sa uskutočňovalo podľa normy ČSN 800200. Pred začiatkom trhania bolo nutné nechať prístroj 30 minút zapnutý, pretože vláknový trhací prístroj nebol hneď po zapnutí schopný ukázať hodnotu požadovanej ťahovej sily a predĺženia. Ďalej bolo nezbytné uskutočniť kalibráciu prístroja, ktorá sa

prevádzala pomocou 8 g a 40 g závažíami. Vzorka sa musela umiestniť medzi hornú a dolnú čel'usť, pričom horná čel'usť nie je upevnená nastálo, kvôli lepšej manipulácii s jednotlivými vzorkami. Potom sa po stranách rámeček prestrihol a v čel'ustiach sme dosiahli toho, že bolo upnuté samotné vlákno. Pred trhaním sa musel vynulovať digitálny displej. Trhanie sa prevádzalo pri konštantnej rýchlosti 16 mm za minútu. Keď sa vlákna pretrhla, tak ľavý displej ukazoval ťažnú silu  $F$  [cN] a pravý dĺžku predĺženia vlákna  $\Delta l$  [mm]. Pomocou tlačítka na doske prístroja sa dolná čel'usť vrátila do pôvodnej polohy, aby bola pripravená k ďalšiemu trhaniu.



## 4. VÝSLEDKY A DISKUSIA .

V tabuľke 1 sú uvedené základné štatistické charakteristiky pevnosti skúmaných vlákien. Je znateľná kladná šikmosť ukazujúca na rozdelenie zošikmené k vyšším hodnotám.

V tabuľke 2 sú uvedené odhady parametrov Weibullového rozdelenia, rovnica (13) pre prípad  $A = 0$ , získané maximalizáciou vierohodnostnej funkcie. Mierou kvality odhadu je hodnota maxima vierohodnostnej funkcie MLE. Pre odhadnutie parametrov metódou maximálnej vierohodnosti bol použitý program ADSTAT.

Na obr. 3. sú grafy hustoty pravdepodobnosti a na obr. 4. grafy funkcie risku pre všetky vlákna. Hladká čiara je aproximácia normálnym rozdelením a nehladáka čiara je neparametrický odhad z Rosenhlattového pohyblivého histogramu. Je viditeľné výraznejšie zošikmenie k vyšším hodnotám.

V tabuľke 3 sú uvedené odhady parametrov Weibullového rozdelenia (13) získané metódou maximálnej vierohodnosti.

Porovnaním tab. 3 a tab. 2 je vidieť, že pre  $A \neq 0$  raste maximálna hodnota vierohodnostnej funkcie, čo svedčí o potrebe zavedenia nenulového počiatku  $A$ .

Odhady parametrov Weibullového rozdelenia (13) určené metódou kvantilovej regresie sú uvedené v tabuľke 4. Je uvedené kritérium regresie Akaikeho informačné kritérium AIC. Na obr. 5 sú uvedené experimentálne hodnoty kvantilovej funkcie a modelová krivka odpovedajúca Weibullovému rozdeleniu. Je viditeľná pomerne dobrá zhoda svedčiaca o použiteľnosti Weibullového rozdelenia.

Odhady kvantilovej regresie sa všeobecne líšia od odhadov získaných metódou maximálnej vierohodnosti. S ohľadom na fakt, že získanie každej hodnoty napätia pri pretrhu je doprovozené experimentálnou chybou (meriaceho prístroja), je možné konštatovať, že kvantilová regresia lepšie

odpovedá realite ako metóda maximálnej vierohodnosti, ktorá s experimentálnymi chybami nepočíta.

**Tab.1.:** Základná charakteristika pre napätie [Gpa]

|                             | NOMEX   | KEVLAR 29 | DYNEEMA |
|-----------------------------|---------|-----------|---------|
| počet meraní                | 100     | 100       | 100     |
| priemer [GPa]               | 0,30473 | 3,14240   | 1,8057  |
| smer. Odchýlka [GP]         | 0,04053 | 0,47520   | 0,2034  |
| rozptyl [GPa <sup>2</sup> ] | 0,00164 | 0,22582   | 0,0414  |
| špičatost' [ - ]            | 2,79160 | 2,55060   | 3,6998  |
| šikmost' [ - ]              | 0,23696 | 0,17221   | 0,4907  |
| medián [GPa]                | 0,29662 | 3,14240   | 1,8199  |

**Tab.2.:** Odhad parametrov pre Weibullovo rozdelenie(WEIB2)

**A = 0**

|                     | NOMEX  | KEVLAR 29 | DYNEEMA |
|---------------------|--------|-----------|---------|
| lambda (C) [ - ]    | 8,9906 | 7,8395    | 81,648  |
| sigma (B) [GPa]     | 0,3218 | 3,3401    | 0,0221  |
| optimálna hodn. MLE | 172,74 | -71,4020  | 11,036  |

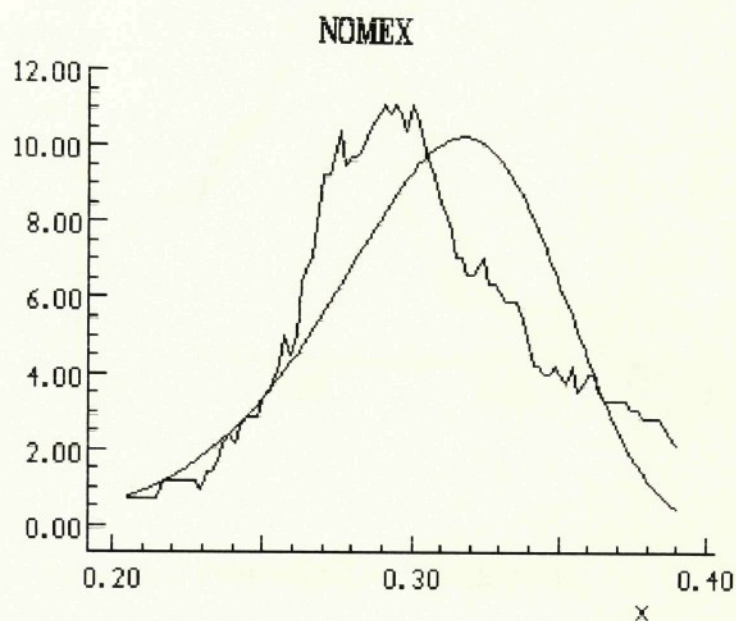
**Tab.3.:** Odhad parametrov pre Weibullovo rozdelenie (WEIB3)

|                     | NOMEX  | KEVLAR 29 | DYNEEMA |
|---------------------|--------|-----------|---------|
| počiatok (A) [GPa]  | 0,1662 | 2,082     | 1,3349  |
| lambda (C) [ - ]    | 3,8415 | 2,377     | 2,4197  |
| sigma (B) [GPa]     | 0,1540 | 1,1971    | 0,5207  |
| optimálna hodn. MLE | 178,70 | -65,085   | 19,6850 |

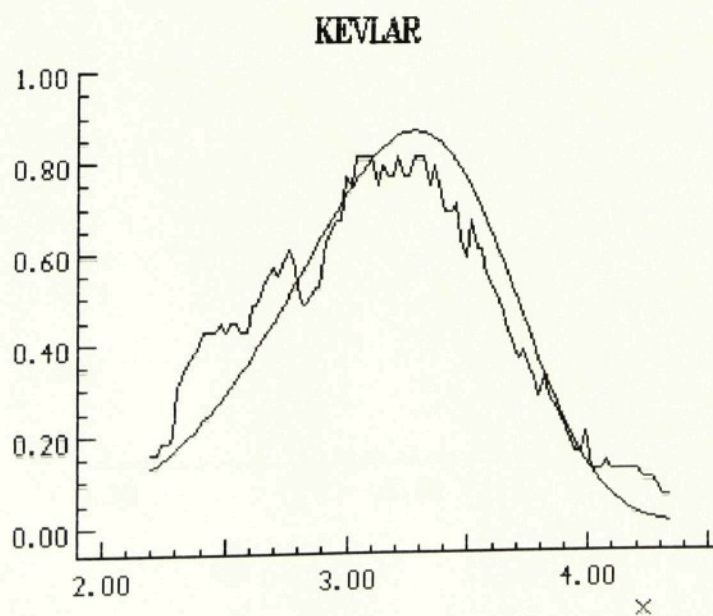


**Obr. 3:** Grafy hustoty pravdepodobnosti Weibullového rozdelenia (WEIB2)  
osa x:  $\sigma$ , osa y: hustota pravdepodobnosti

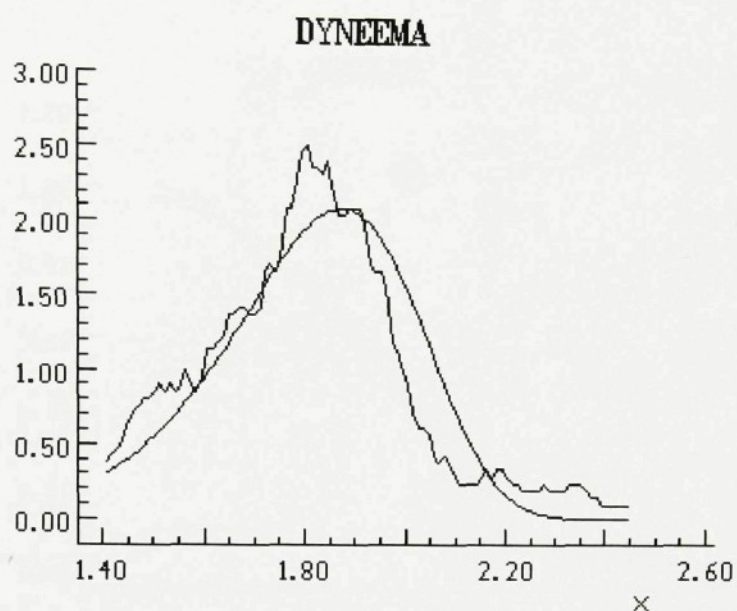
**a)**



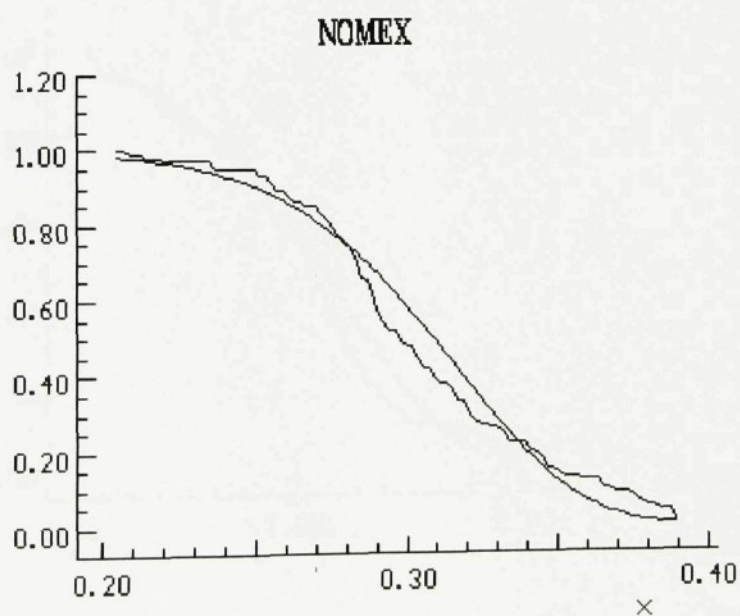
**b)**



c)

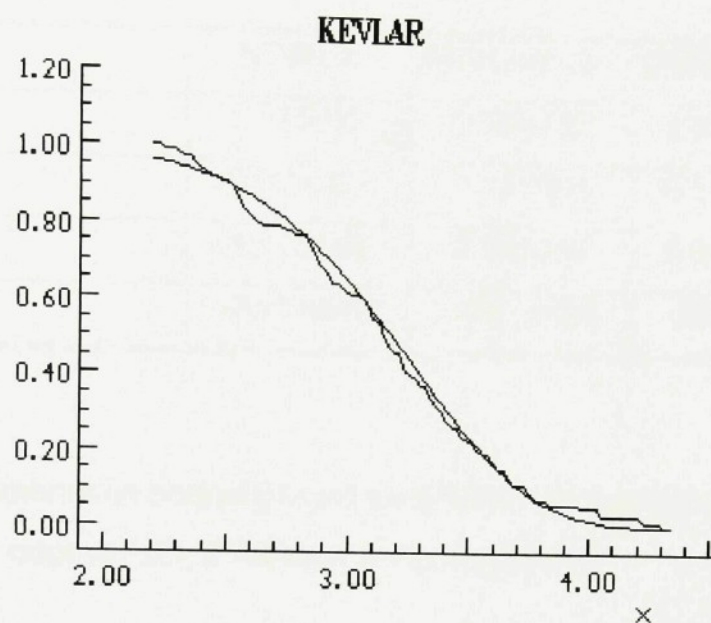
**Obr. 4:** Grafy funkcie risku Weibullového rozdeleniaosa x:  $\sigma$ , osa y: funkcia risku

a)

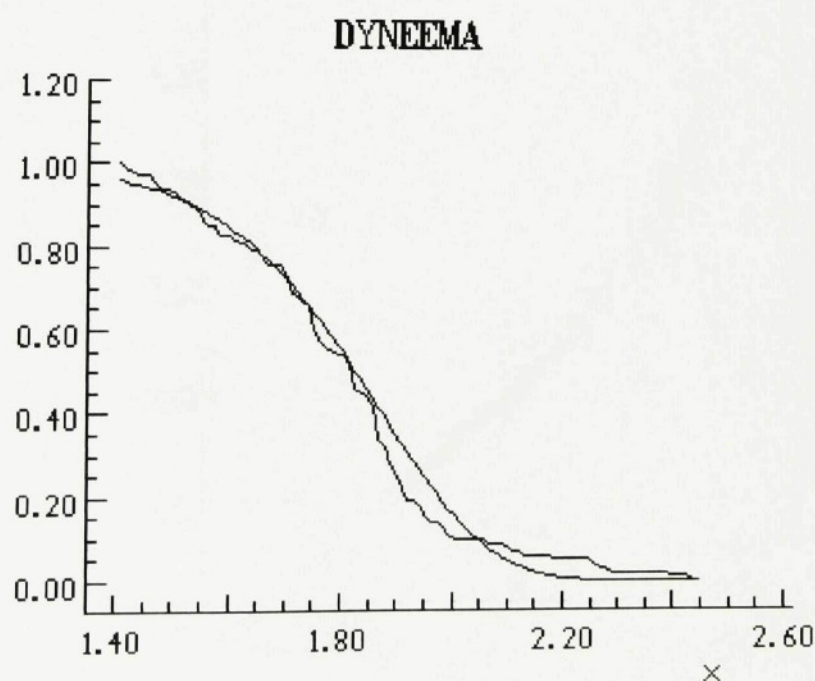




**b)**



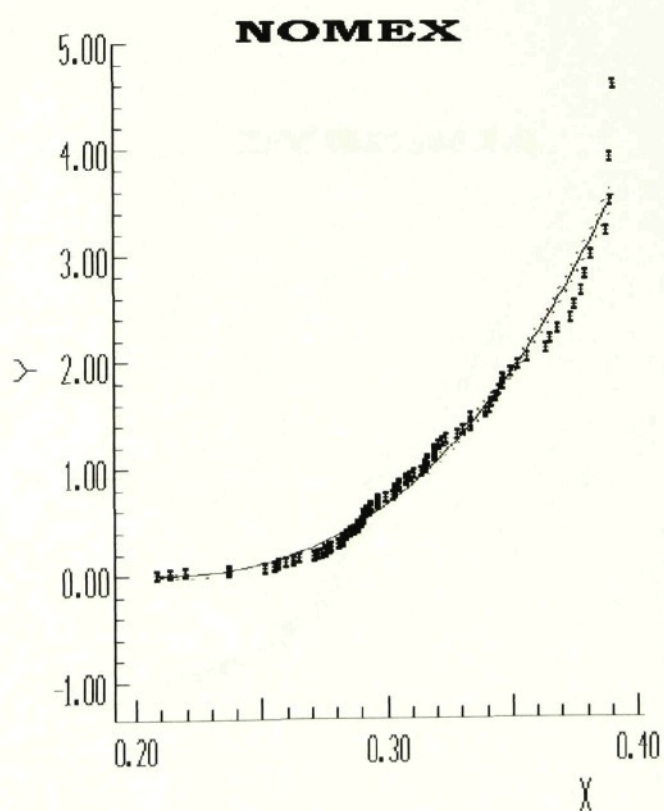
**c)**



**Tab.4.:** Odhad parametrov Weibullového rozdelenia určene metódou kvantilovej regresie.

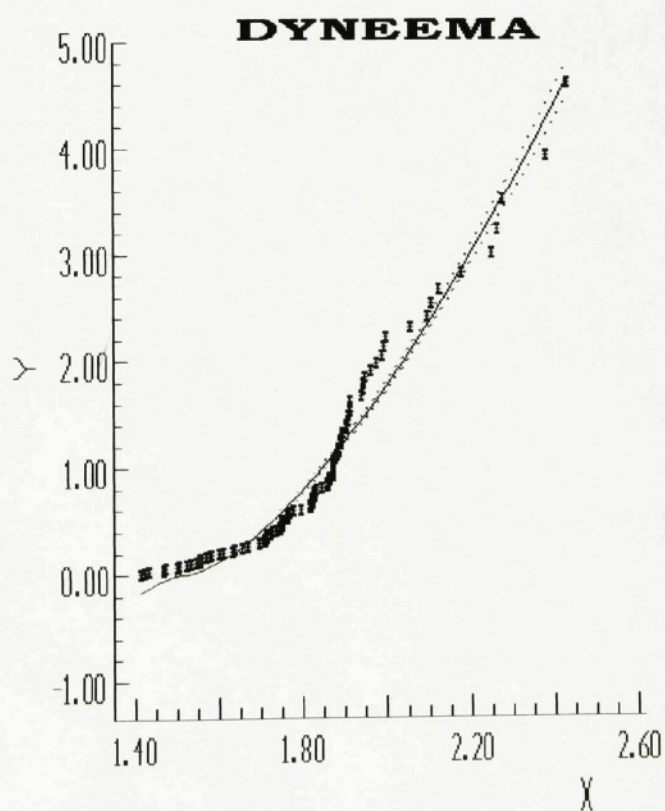
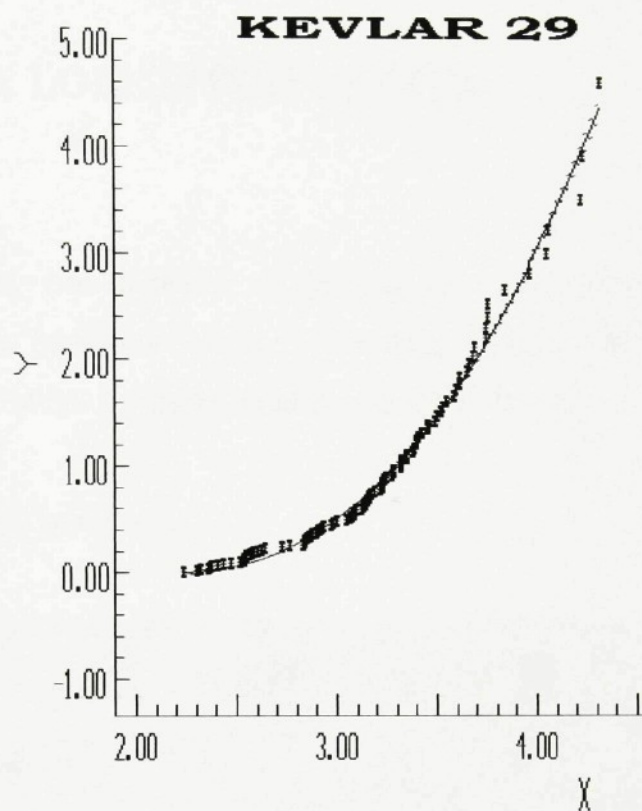
|                 | NOMEX     | KEVLAR 29 | DYNEEMA   |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| $p_1 (A) [GPa]$ | 1,515032  | 2,158732  | 0,1999328 |
| $p_2 (B) [GPa]$ | 0,324567  | 1,131304  | 0,1172488 |
| $p_3 (C) [ - ]$ | 1,515198  | 2,289490  | 2,6131590 |
| AIC             | -351,6078 | -487,9425 | -372,1835 |

**Obr.5.:** Experimentálne hodnoty kvantilovej funkcie a modelová krivka odpovedajúca Weibullovému rozdeleniu.



a)

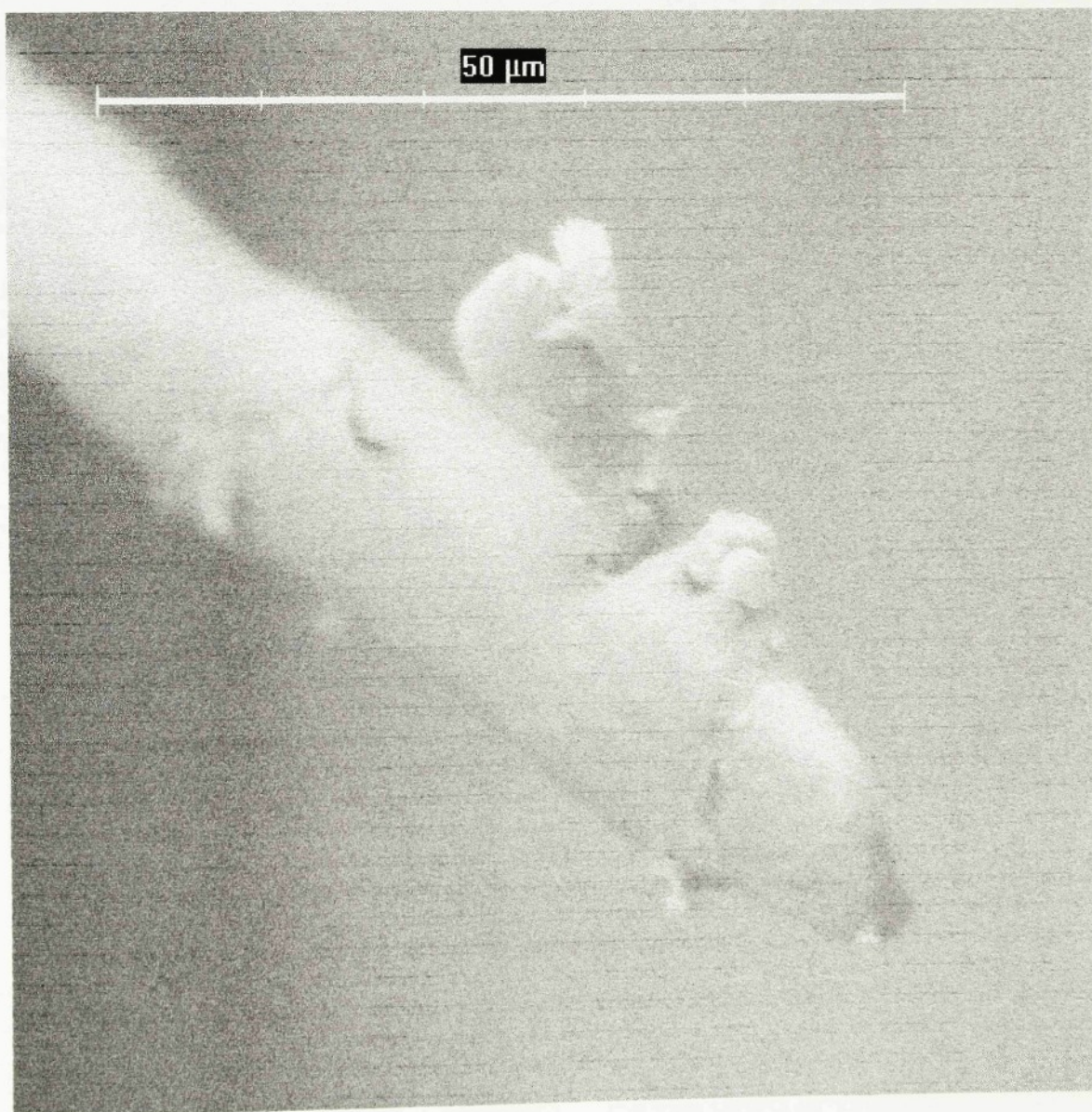




## 5. ANALÝZA LOMOVÝCH PLOCH

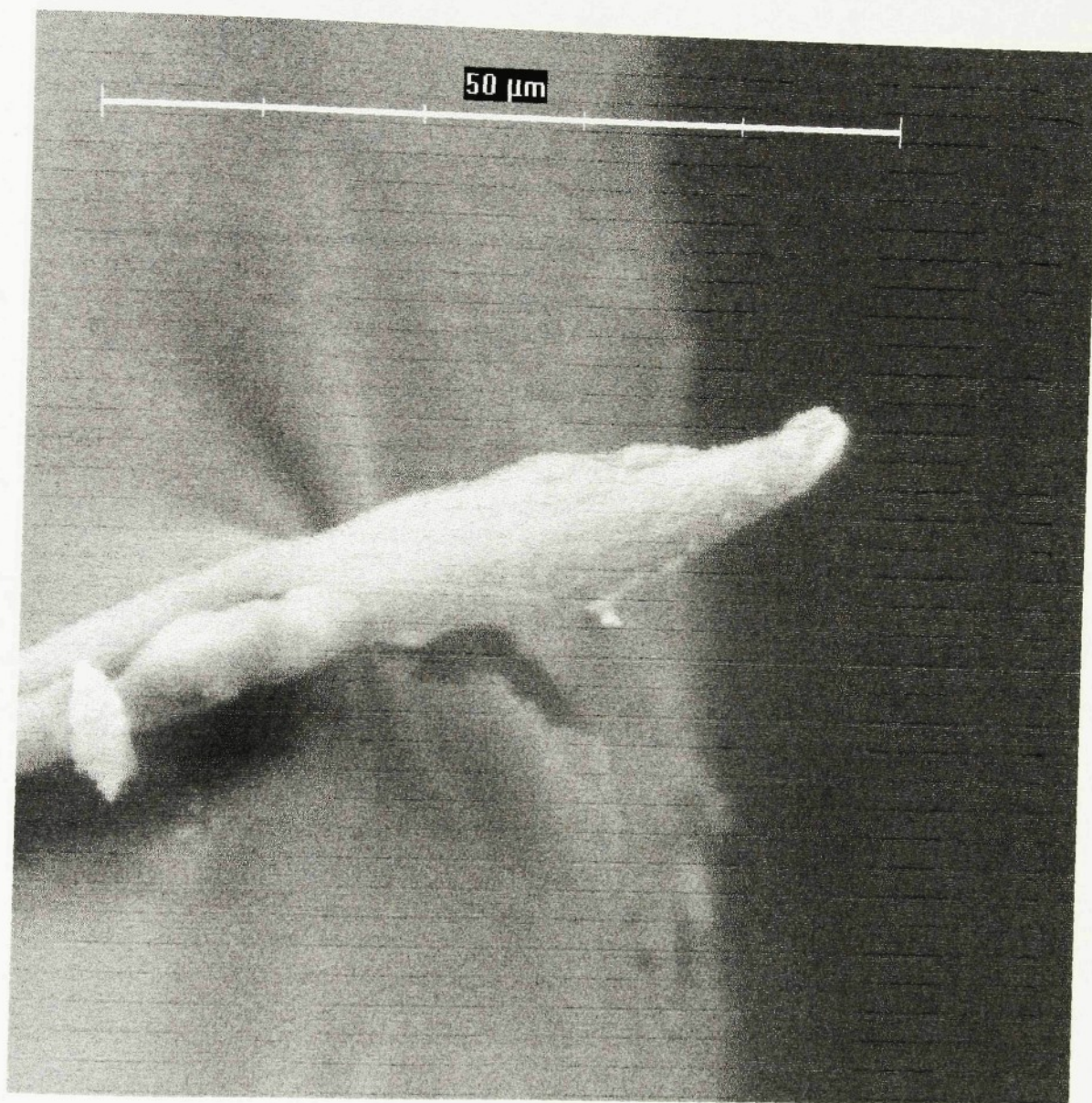
Lomové plochy boli získané na rastrovacom elektronkovom mikroskope REM spojeným so systémom obrazovej analýzy LUCIA - M. Ich analýza je len kvalitatívna a vychádza z typických obrázkov (obr. 6 - 11).

**Obr.6.:** Nomex (typ porušenia 1).





**Obr.7.:** Nomex (typ porušenia 2).



Podľa vzhľadu lomu (oblasti pretrhu) vlákna môžeme usudzovať, že sa jedná o pretrh s rozšírením, ktorý je charakteristický hlavne u vlákien, u ktorých predchádza pri trhaní veľká plastická deformácia. Tieto charakteristiky sa najviac podobajú tomuto vláknu, čo sme zmerali i prakticky (pomerne veľká ťažnosť tohoto vlákna).

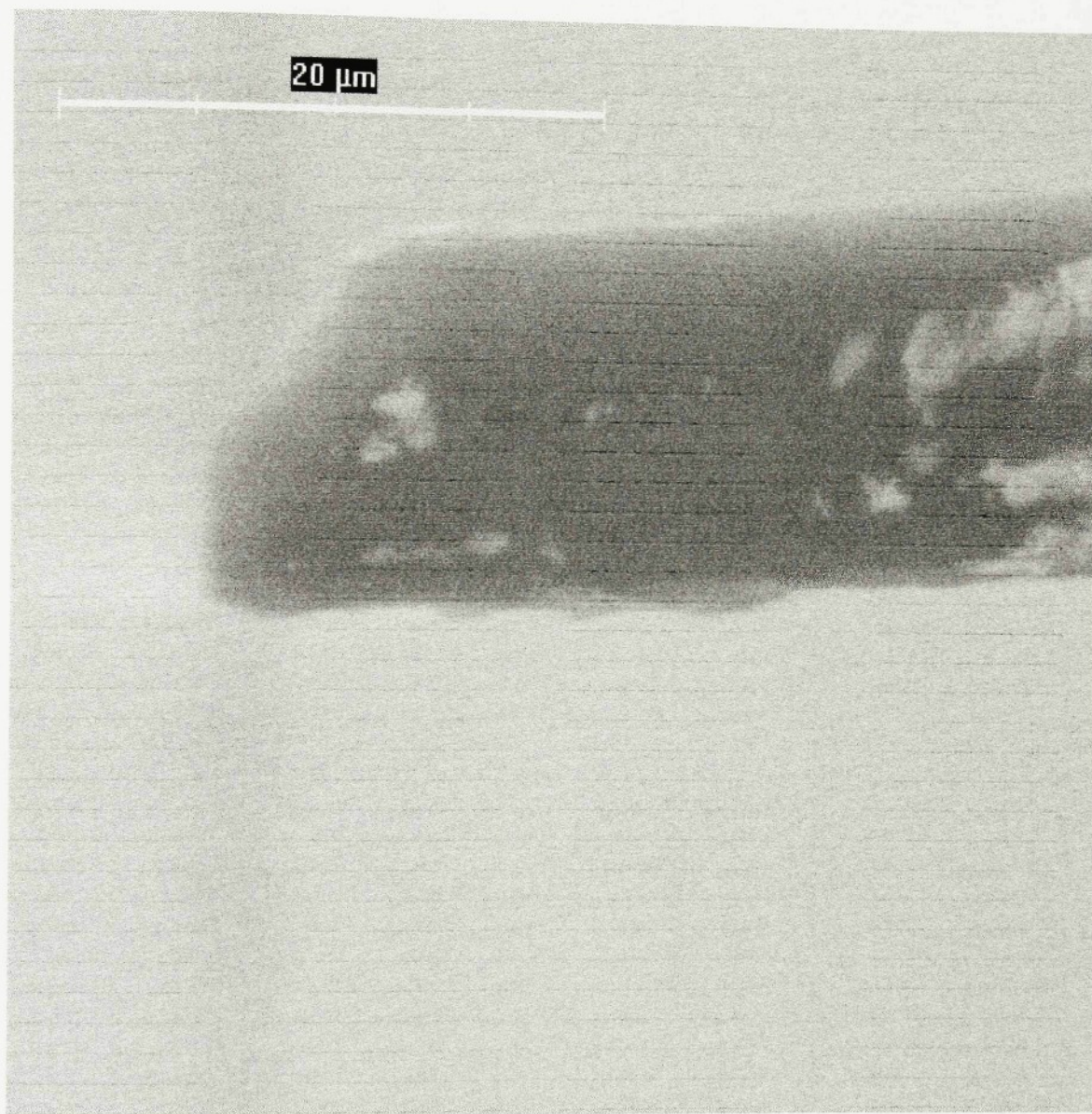


**Obr.8.:** Kevlar 29 (typ porušenia 1)





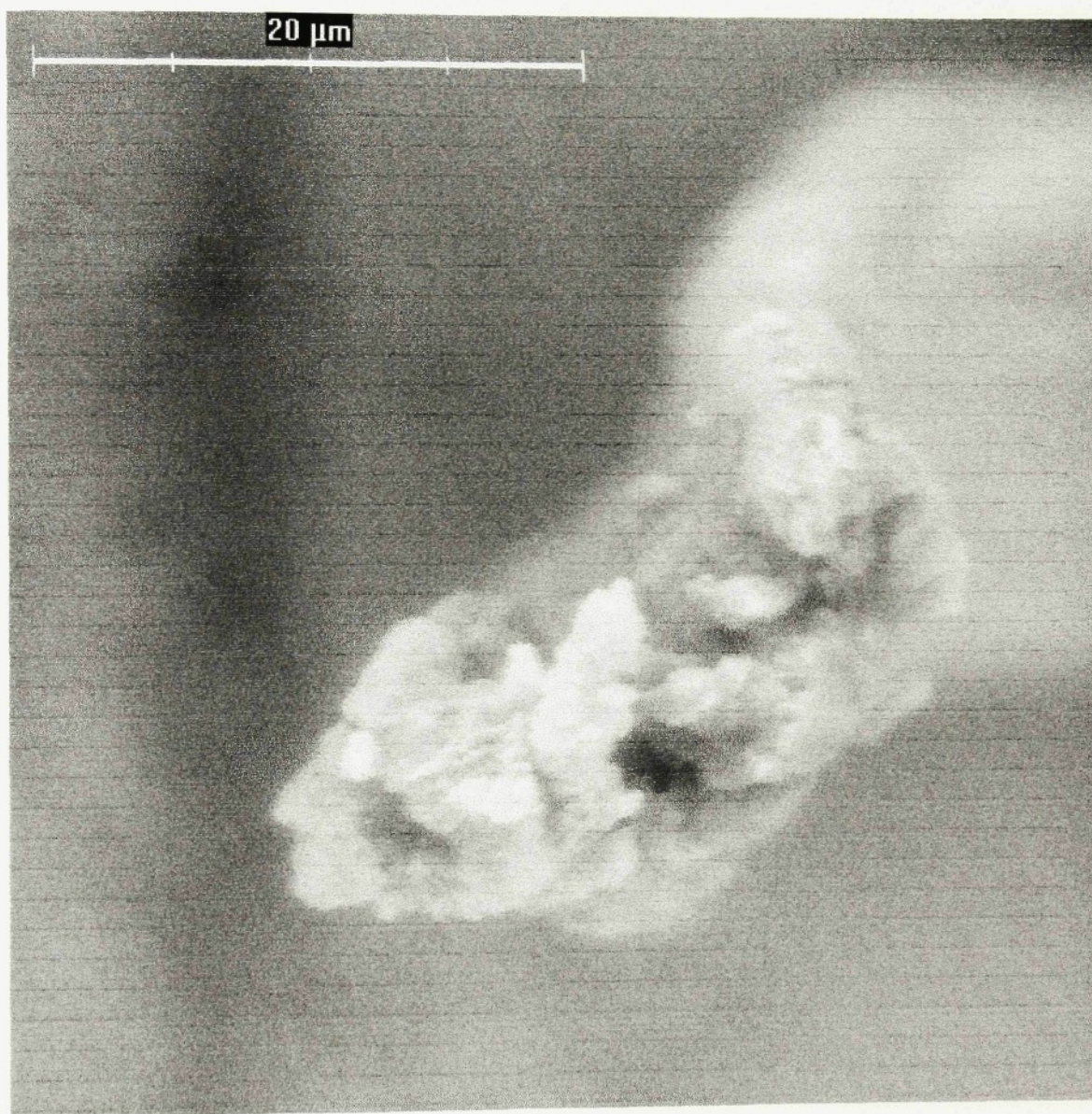
**Obr. 9.:** Kevlar 29 (typ porušenia 2)



Podľa vzhľadu lomu (oblasti pretrhu) vlákna môžeme usudzovať, že sa jedná o stupňovitý pretrh, ktorý je charakteristický u vlákien s heterogennou štruktúrou.

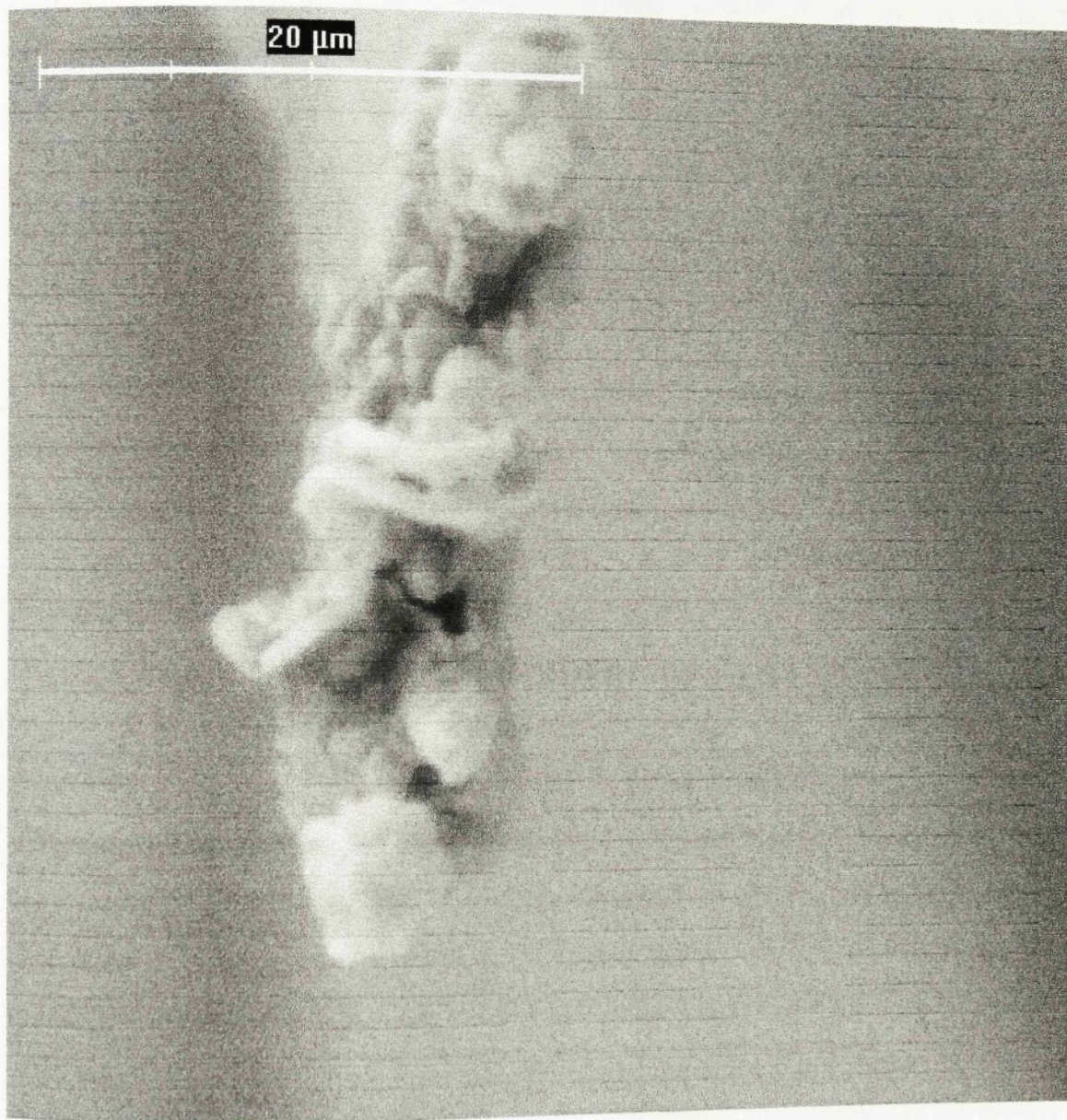


**Obr.10.:** Dyneema (typ porušenia 1).





Obr.11.: (typ porušenia 2)



Podľa vzhľadu lomu (oblasti pretrhu) môžeme usudzovať, že sa jedná o naprosto jasný pretrh s fibriláciou, ktorý je charakteristický u vlákien s vysokou anizotropiou (vysokodĺžené). Pre toto vlákno je charakteristický vznik pozdĺžnych trhlín vedúcich k fibrilácii vlákna a k postupnému pretrhu.



## 6. ZÁVER

V textilnom priemysle je venovaná veľká pozornosť vývoju a výskumu organických vlákien pre ich širokú oblasť použitia. Je dôležité poznať ich základné technické parametre (mechanické, fyzikálne a chemické vlastnosti).

V tejto diplomovej práci sa skúmali a merali predovšetkým mechanické vlastnosti (pevnosť v ťahu), chovanie pri mechanickom zaťažení (predĺženie) a spôsob akým došlo k ich mechanickej deštrukcii (pretrhnutie vlákna a vznik lomových plôch).

K praktickému spracovaniu boli určené tri typy vlákien: Nomex, Kevlar 29 (aramidy) a Dyneema (polyolefíny). Tieto vlákna patria k najpoužívanejším zo špeciálnych vlákien a preto sa pomerne úzko rozobrala ich chemická štruktúra, fyzikálno-mechanické vlastnosti a oblasti ich širokého použitia. Pri meraní sa dospelo k tomu, že najväčšiu ťažnosť vykazuje Nomex, ale za to vykazuje rádovo desaťkrát nižšiu pevnosť ako Kevlar 29. Najpevnejšie vlákno je podľa vykonaných meraní Kevlar 29 a má pevnosť dvakrát vyššiu ako Dyneema. Kevlar 29 a Dyneema majú ťažnosť približne rovnakú. K tomuto výsledku bolo potrebné okolo 150 meraní pre každé vlákno, z čoho sa vybralo 100 platných. Ostatné výsledky boli neplatné merania vzniknuté nejakou vonkajšou chybou (napr. vlákno nedrží v rámečku). Ďalšie chyby pri meraní mohli nastať nesprávnym nalepením vlákna do rámečku, tak že vlákno nebolo vždy kolmé na čeluste trhačky a tým hodnoty pevnosti sa trochu skresľujú.

Táto diplomová práca ponúka ucelený prehľad o vlastnostiach, štruktúre a použití konkrétne troch špeciálnych vlákien (Nomex, Kevlar 29, Dyneema) a môže slúžiť ako podklad k ďalším vedeckým prácam.



## Zoznam použitých skratiek a symbolov.

|                       |                                                                                 |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $f_k$                 | stupeň orientácie kryštalickej časti vlákna                                     |
| $f_a$                 | stupeň priemernej orientácie reťazcov (Hermansov faktor)                        |
| $M_w$                 | molekulová hmotnosť                                                             |
| REM                   | rastrovací elektronkový mikroskop                                               |
| $R(\sigma)$           | funkcia risku                                                                   |
| $A, B$                | konštanty závislé na priemeru a zložení                                         |
| $P$                   | pevnosť                                                                         |
| $P_0$                 | priemerná pevnosť vlákna o dĺžke $l_0$                                          |
| $\sigma$ [GPa]        | napätie                                                                         |
| $A, B, C$             | parametre funkcie risku Weibullového rozdelenia                                 |
| $A, B, A_1$           | parametre funkcie risku Kiesovho modelu                                         |
| $p, A, B$             | parametre funkcie risku Gumbellového modelu                                     |
| MLE                   | metóda maximálnej vierohodnosti                                                 |
| $N, Q, C$             | parametre hustoty pravdepodobnosti W. rozdelenia                                |
| $p_1, p_2, p_3$       | parametre hustoty pravdepodobnosti nelineárnej regresie Weibullového rozdelenia |
| $C(V, \sigma)$        | pravdepodobnosť, že nedôjde k porušeniu vlákna v objeme $V$                     |
| $C(\Delta V, \sigma)$ | pravdepodobnosť, že nedôjde k porušeniu vlákna v objeme $\Delta V$              |
| $P_i$                 | poradová pravdepodobnosť                                                        |

## Použitá literatúra:

- [1] Jambrich M. a kol. - Fyzika vlákien, Nakladateľstvo Alfa  
Bratislava 1988
- [2] Messner B., Zilvar V. - Fyzika polymerov, SNTL Praha 1987
- [3] Košková B. - Struktura a vlastnosti vlákien, Skriptum VŠST  
Liberec 1989
- [4] Černý J. - Teória spoľahlivosti a riadenie akosti, Skriptum VŠST  
Liberec 1987
- [5] Militký J. - Textilné vlákna, Skriptum TU Liberec 1995
- [6] Meloun M., Militký J. - Štatistické spracovanie experimentálnych dát,  
PLUS Praha 1994
- [7] Militký J. - Unifed approach to description of inorganic fibres strength  
distribution, TRJ 1996
- [8] Fabián V. - Základné štatistické metódy, NČSAV, Praha 1963
- [9] Militký J. - nepublikované práce
- [10] informačné prospekty firmy Du Pont
- [11] Cibochová M. - Distribúcia pevností čadičových vlákien, diplomová  
práca, Liberec 1996