

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**FAKULTA TEXTILNÍ**



**Ing. Miroslava Znojilová**

**Termomechanické vlastnosti PET/PEN vláken a jejich  
vyhodnocování pomocí metodiky Six Sigma**

**TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE**



Název disertační práce: **Termomechanické vlastnosti PET/PEN vláken a jejich vyhodnocování pomocí metodiky Six Sigma**

Autor: **Ing. Miroslava Znojilová**

Obor doktorského studia: Textilní materiálové inženýrství

Forma studia: kombinovaná

Školící pracoviště: Katedra materiálového inženýrství

Školitel: prof. Ing. Jiří Militký CSc.

Školitel specialista:

**Liberec 2013**



# 1. Předmět a cíl práce

Práce se zabývá hodnocením termomechanických vlastností vláken s přihlédnutím k jejich dalšímu využití.

V práci byla použita speciální PET/PEN vlákna s různým zastoupením PEN složky. Zkoumaná vlákna byla vyrobena firmou Dupont a jedná se o nový druh vláken, u kterých výrobce předpokládá výrazné zlepšení mechanických vlastností, zejména odporu materiálu proti namáhání, dále zlepšení tepelných vlastností materiálu – zvýšení teploty zesklenní. K ověření těchto vlastností byly v této práci využity metody termomechanické analýzy. Hlavní část výzkumu byla prováděna na přístrojích DSC.6 (Differential Scanning Calorimetry), DMA (Dynamic Mechanical Analysis) a TMA (Thermomechanical Analysis). Výsledky těchto měření byly ještě rozšířeny o hodnoty jemnosti, tažnosti a pevnosti vláken získané na přístroji Vibrodyn – Vibroskop.

Důležitým kritériem v posuzování zkoumaných vláken byl účel jejich použití v praxi. Výrobce předpokládal využití daných vláken při výrobě výztužných kordů do pryžové matrice například pro výrobu pneumatik nebo různých pryžových výrobků zatížených zvýšeným namáháním při vyšších provozních teplotách, nebo při jejich náhlém střídání.

Celkové zhodnocení bylo provedeno na principech metody Six Sigma a celý experiment byl veden jako projekt.

Za cíl si tato disertační práce klade:

- ověřit výrobcem deklarované zlepšení vlastností zkoumaných vláken - zvýšení mechanické odolnosti a zlepšení termických vlastností v závislosti na vyšším poměru naftalenových jader v řetězci tereftalátu.
- představit a aplikovat v práci metody Six Sigma a DFSS a ukázat možný způsob vedení projektu na vývoj nových materiálů.
- nalézt optimální stav mezi požadovanými vlastnostmi vláken vzhledem k požadavkům trhu, jejich využití v praxi a jejich materiálovým složením.
- porovnat dosažené vlastnosti se stávajícími materiály, které se běžně pro daný účel používají.

## 2. Přehled současného stavu problematiky

V současné době se pro obdobné účely – kordové výztuže pryžových výrobků používají různé přírodní a syntetické materiály (viz. tab I.)

Dle studie, která byla vypracována za přispění výrobců výztuží bylo zjištěno, že mezi důležité požadavky zákazníka na vstupní surovinu, tedy vlákno, patří materiálové složení, jemnost, dále pak jeho mechanické vlastnosti jako je pevnost a tažnost, termomechanické charakteristiky, z kterých je za významné považováno smrštění vlákna při dané teplotě a za určitý časový interval a v neposlední řadě samozřejmě i cena výrobku.

Některé vlastnosti jsou udávány pouze jednou konkrétní hodnotou, jiné jsou specifikované jako rozmezí mezi dvěma limitními hodnotami a ve většině případů jsou tyto hodnoty podmíněny normou.

materiál	T[tex]	pevnost [N]		pevnost [cN/tex]		tažnost [%]		smrštění [%]	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
PES	110	76,8	75,4	68,5	69,8	11	11,5	5	7,3
	144	95,1	102,9	66,0	71,4	12,2	12,9	4,1	4,8
	167	112,4	118	67,3	70,6	12,4	12,5	5,3	7,2
	220	155	157	70,4	71,3	9,2	12	3,8	5,2
PA 6	94	77,7	78,6	82,6	83,6	21,2	21,4	5,8	6
	140	111,5	129	79,6	92,1	19,9	24	5	6,6
	188	158,3	158,4	84,20	84,25	21,8	22,3	5,8	6,9
PA 6.6	94	76,9	81,9	81,8	87,1	17,3	18,3	5,4	6,9
	140	116,7	119,3	83,3	85,2	16,5	20,1	5	6,1
	188	152,6	165	81,1	87,7	17,6	20,3	5,1	6,5
	210	175,1	195,8	83,3	93,2	18,4	18,5	5,6	6,6
VS	184	90,6	100,1	49,2	54,4	9,58	11,3		
	244	110,5	130,7	45,2	53,5	10,7	11,8		
BA (útek)	14,5	2,4	2,9	16,5	20				
	20	3,4	4,6	17	23				
	29,5	5,5	6,7	18,6	22,7				
Jádrová příze (útek)	22	2,2	3,3	10	15				

Tabulka I. : Parametry kordových výztuží jinýchpoužívaných materiálů

U zkoumaných vláken výrobce uvádí následující parametry a deklaruje zlepšení mechanických a termických vlastností v závislosti na množství naftalenové složky v řetězci tereftalátu.

Tabulka II.: Základní charakteristiky zkoumaných vláken

Vzorek	Množství PEN [%]	Jemnost [dtex]	Srážlivost ve vroucí vodě [%]	Teplota tání Tm [°C]	Pevnost [g/den]	Prodloužení [%]
A	0	5,64	0,4	255,1	2,52	88,58
B	5	5,61	1,4	247,7	2,59	70,3
C	10	5,67	1,2	235,9	2,75	91,38
D	15	6,33	2,2	225,43	2,24	62,43
E	20	7,10	2,2	214,14	2,19	39,76

### 3. Použité metody

Ke zjišťování základních termických a mechanických veličin byly využity následující měřicí přístroje a metody. Aparatura DSC 6 firmy Perkin-Elmer, přístroj TMA CX O3R, aparatura DMA DX04T a přístroje Vibroskop 400 a Vibrodyn 400. V souvislosti s použitými metodami by bylo vhodné zde zmínit metodiku Six Sigma, která byla použita jako vodítko pro vyhodnocení celé práce.

#### 3.1. Aparatura Vibrodyn/ Vibroskop 400

Jednotlivá vlákna předloženého materiálu se nejprve proměřila na přístroji Vibroskop 400, kde byla změřena jemnost vláken v dtex a na základě získaných informací o jemnostech vláken bylo zvoleno vhodné předpětí, pro druhou část zkoušky, která se provádí na přístroji Vibrodyn 400 a jedná se o zjištění pevnosti a tažnosti.

#### 3.2. TMA

Jedná se o metodu, kdy zkoumaný vzorek je podroben konstantnímu zatížení a sleduje se expanze vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obalu, aby nedošlo k nalepení zkoušeného materiálu na měřicí zařízení. Pomocí této metody byla zjišťována teplota zesklnění zkoumaných materiálů.

Pro měření byl zvolen následující teplotní program:

1. ohřev na 200°C rychlostí 5°C/min při statické síle 100mN
2. chlazení na 30°C rychlostí 5°C/min při statické síle 100mN

U každého typu vlákna byla provedena dvě měření [30].

#### 3.3. DMA

Metoda je založena na principu dynamického namáhání materiálu a zaznamenávání fyzikálních vlastností vláken měnících se v závislosti na rozdílných frekvencích, teplotách anebo časech. Pomocí této metody je možné získat informace o teplotě skelného přechodu, míře mechanických ztrát v materiálu, stupni krystalizace a míře orientace a dále o teplotní stabilitě například stárnutí materiálu. Pro tuto práci byly využita tahová zkouška. Vzávislosti na charakteru zkoušených vzorků – jejich vysoké plastičnosti nebyly přes veškerou snahu dosaženy uspokojivé výsledky [14].

#### 3.4. DSC

Pomocí přístroje DSC 6 se měří elektrická energie přídavného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek. Touto metodou lze získat ucelený obraz o termických vlastnostech dané látky – teplotě skelného přechodu, teplotě tání, teplotě tuhnutí, studené krystalizaci.[13]. Experimentální část v této práci je nejvíce zaměřena na výsledky získané metodou DSC.

Vzorky pro tento experiment byly připraveny dvěma různými způsoby. V první metodě byl materiál nastříhán na přibližně stejně dlouhé úseky cca 1mm a u druhé metody přípravy byl materiál použit v neporušeném stavu. Následná příprava vzorků byla už stejná a to následujícím způsobem. Materiál se vložil do hliníkové měřicí pánvičky, která byla předem zvážena na laboratorních vahách a zalisován ručním lisem. Poté se pánvička opět zváží a z rozdílu konečné hmotnosti (pánvička + materiál) a počáteční hmotnosti se zjistí hmotnost materiálu, která je potřebná pro zapsání vstupních parametrů do měřicího programu DSC6. Z důvodů udržení tepelného spádu na minimum se hmotnosti měřených vzorků musí pohybovat mezi 3 – 30 mg. Za optimální hmotnost je považována hodnota 10 mg [20]. Při našem měření

jsme se snažily této hodnotě co nejvíce přiblížit. Pro daný materiál byly zpracovány tři různé způsoby měření

První metodika využívá klasický postup měření a to ohřev z počáteční teploty 25 °C na 260 °C s konstantním přírůstkem teploty 5 °C za minutu a následným ohřevem.

Druhá metoda spočívá v stanovení teplotních charakteristik u materiálu, kde doba ohřevu byla prodloužena a pro třetí a čtvrtou metodiku byl připraven speciální teplotní program, který je založen na rozsáhlejších – více krokovém programu s rychlým chlazením. Přesný popis jednotlivých metod je uveden níže:

#### **Program číslo 1.**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 280 °C rychlostí 5 °C/min

Ochlazení z 280 °C na 25 °C rychlostí 5 °C/min

#### **Program číslo 2. – prodloužená doba ohřevu**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 300 °C rychlostí 5 °C/min

Chlazení z 300 °C na 40 °C rychlostí 5 °C/min

#### **Program číslo 3. a 4. – rychlé ochlazení**

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 275 °C rychlostí 50 °C/min

Isoterma 2 min na 275 °C

Vyjmutí z pece

Ochlazení na chladicí destičce (destička umístěná v mrazícím boxu)

Isoterma 1 min na 25 °C

Ohřev z 25 °C na 85 °C rychlostí 50 °C/min (k odstranění vnitřního pnutí)

Ochlazení z 85 °C na 25 °C rychlostí 5 °C/min

Následný ohřev z 25 °C na 275 °C rychlostí 15 °C/min

Ochlazení z 275 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min

### **3.5. Six Sigma**

Metoda Six Sigma je úplný a flexibilní systém dosahování, udržování a maximalizace obchodního úspěchu. Metoda je založena zejména na porozumění požadavků a očekávání zákazníků, disciplinovaného používání faktů, dat a statistické analýzy na základě pečlivého přístupu k řízení, zlepšování a vytváření nových obchodních, výrobních a obslužných procesů [26].

Pro zavádění a vývoj nových výrobků byla vyvinuta modifikace DFSS – Plán pro Six Sigma, která se zabývá hledáním optimálních a správných designových řešení a to jak procesů tak konkrétních produktů. Tato práce využívá jednotlivé nástroje Six Sigma a blíže se zaměřuje na nástroje používané pro vývoj a výzkum nových produktů. Jedním ze základních pravidel Six Sigma metodiky, které si tato práce bere za cíl a snaží se jej akceptovat je takzvané pravidlo Six Sigma Plus principu, kdy jde o sled následujících pravidel, která se navzájem doplňují a navazují na sebe. Jedná se o tyto kroky – identifikovat příležitosti a požadavky trhu (zákazníka), specifikovat hodnotu vlastnosti výrobku v očích zákazníka, analyzovat stávající situaci na trhu s obdobnými výrobky – produkty a vyhodnotit rizikové faktory, které by mohly negativně ovlivnit působení vyvíjeného produktu na trhu a najít odpovědi na klíčové otázky [23, 25].



## 4. Přehled dosažených výsledků

### 4.1. Výsledky z aparatury Vibrodyn/ Vibroskop

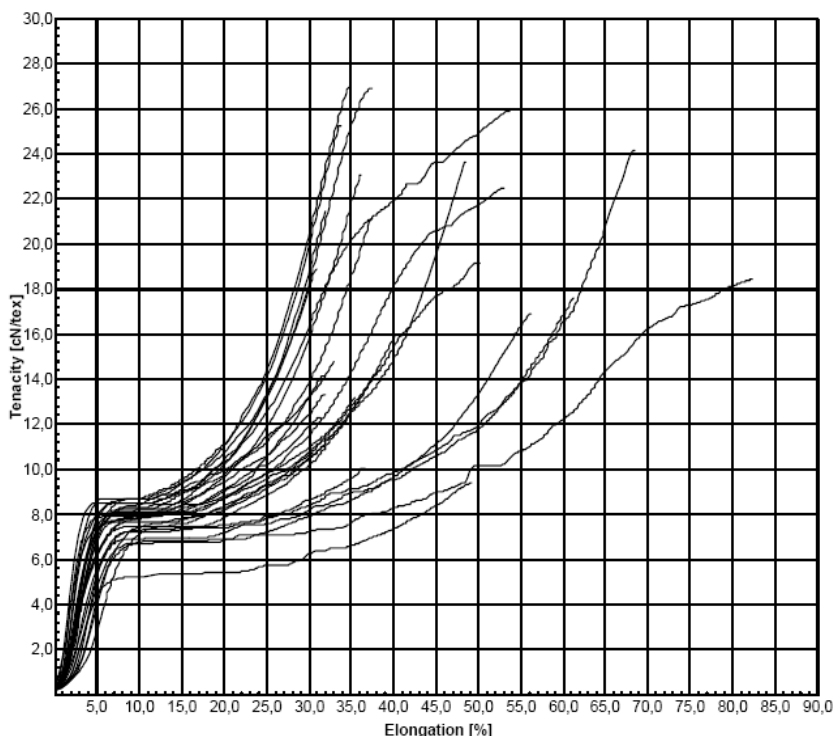
Tabulka III.: Průměrné hodnoty jemnosti, pevnosti a tažnosti vláken naměřené na přístroji Vibroskop a Vibrodyn

Vzorek	Jemnost [dtex]	Pevnost v tahu [cN/tex]	Prodloužení [%]
A	6,60	26,7	107,8
B	6,58	24,6	93,7
C	7,86	30,2	64,2
D	8,25	28,6	52,9
E	7,79	24,2	64,1

Z naměřených hodnot, které jsou uvedeny v tabulce číslo III je patrné že v porovnání s hodnotami, které uvádí výrobce (tabulka II) je jistý nesoulad a například hodnoty jemnosti vláken jsou ve všech případech vyšší. Při měření jemnosti vláken byla také prokázána ještě vysoká variabilita těchto hodnot.

V případě pevnosti vláken výrobce uvádí hodnoty s klesající tendencí v závislosti na míře množství naftalenových jader v řetězci tereftalátu, tento trend se i při opakovaných měřeních nepotvrdil a naopak z měření získaných během experimentu vyplývá, že na celkovou pevnost vlákna má materiálové složení vlákna zanedbatelný vliv. Pouze je možné konstatovat, že tvar a charakter tahové křivky se vzrůstajícím množstvím PEN složky ve vlákně se mění tvar tahové křivky a ta má spíše charakter a chování nízkouhlíkových ocelí nebo hliníkových slitin.

Hodnoty prodloužení nebo-li tažnosti vlákna s vyšším podílem PEN složky v řetězci lineárně klesají a je otázkou zda tento trend by pokračoval i při vyšších podílech než je 20 % . Jinými slovy se dá říct, že s rostoucím množstvím naftalenových jader v řetězci tereftalátu klesá míra protažení vlákna a mění se i charakter tahové křivky deformace vlákna. Tato skutečnost je především patrná na grafickém záznamu měření (obrázek číslo 4.1), kde u vláken s vyšším obsahem naftalenových jader v řetězci se vytváří výrazná mez kluzu, která není pro běžné textilní polymery obvyklá a jak již bylo řečeno svým charakterem připomíná spíše chování kovových vláken. Tahová křivka má výrazně strmější charakter a na základě těchto zjištění je možné usuzovat, že při nižších deformacích si vlákna zachovávají vyšší pevnosti než je tomu u klasických polymerních vláken.



Obr. 4.1: Grafický záznam měření na aparatuře Vibrodyn, Vibroskop –tahové křivky vlákna typu E

## 4.2. Výsledky z aparatury TMA

Získané hodnoty teploty zesklnění  $T_g$  byly odečteny z grafického záznamu a s pomocí softwaru, který je součástí přístroje TMA.

Tabulka IV: Hodnoty  $T_g$  získané na přístroji TMA

Vzorek	$T_g$ vzorek 1	$T_g$ vzorek 2
A	115°C	114°C
B	120°C	121°C
C	118°C	122°C
D	112°C	111°C
E	114°C	115°C

Na základě těchto hodnot byl proveden test, který nám identifikoval, zda je zde nějaká závislost mezi proměnnými jako je materiálové složení – množství naftalenu v řetězci a hodnoty bodu zesklnění odečteného z křivky TMA. K ověření správnosti dat byla měření zopakována, variabilitu naměřených výsledků mezi testem číslo 1 a číslo 2 lze považovat za minimální až nulovou. Z naměřených dat je patrné že se jedná o závislost ve tvaru polynomu třetího stupně, kdy nejprve hodnoty teploty zesklnění  $T_g$  při zvyšujícím se množství naftalenyých jader v řetězci rostou a od množství 10 % a více dochází k jejich prudkému poklesu.

## 4.3. Výsledky z přístroje DMA

Pomocí programu DMA Grapher byly vyhodnoceny grafické záznamy měření závislostí mezi ztrátovým činitelem  $\tan \Delta$  a modulem pružnosti  $E$  a mezi reálnou složkou modulu pružnosti  $E'$  a jeho imaginární složkou  $E''$  v závislosti na teplotě.

Pro měření bylo třeba zkoušená vlákna předem vydloužit (dloužení za studena). Jako neoptimálnější dlužící poměr vzhledem k dalšímu měření vláken se jevila hodnota

50 % jejich původní délky. Tato informace byla podložena získanými informacemi z předchozích měření na aparatuře Vibrodyn, kdy ještě ve vláknech nedochází k trvalým plastickým deformacím.

U vláken typu A, které neobsahují naftalenovou složku, byl z experimentálních důvodů vyzkoušen vyšší dlužící poměr a dosažené hodnoty porovnány, výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce V. Z naměřených hodnot, ale není patrné žádné provázání, nebo závislost mezi vyšším dlužícím poměrem a získanou hodnotou  $T_g$ .

Tabulka V: DMA – hodnoty s rozdílnou mírou protažení u typu A

Vzorek	Prodloužení	$T_g$ [°C]
A1	50%	112,70
A2	60%	96,60
A3	65%	104,30

Pro další měření byl použit pouze jeden dlužící poměr a na křivce teplotní závislosti ztrátového činitele, byly odečteny maximální hodnoty. Ztrátový činitel nám udává při jaké teplotě dochází k nejvyššímu zpoždění plastické složky deformace za složkou elastickou [10,14]. Získané hodnoty jsou zaznamenány v tabulce VI.

Tabulka VI: Hodnoty naměřené pomocí aparatury DMA na vzorcích vydložených na 50%

Vzorek	T [°C]	Tan Delta
A1	123,80	0,304
B1	103,20	0,320
B2	107,80	0,295
C1	110,60	0,273
C2	110,60	0,274
D1	108,50	0,298
D2	113,60	0,177
E1	107,20	0,345
E2	109,30	0,276

Ze získaných hodnot této části pokusu lze usuzovat, že ze vzrůstajícím zastoupením PEN složky v řetězci tereftalátu dochází ke zpoždění plastické složky za složkou elastickou již při nižších teplotách než u typů vláken bez obsahu PEN složky.

Kolísání hodnot u jednotlivých typů vláken lze přičítat odlišné době relaxace mezi prvotním vydložením vlákna a jeho vlastním měřením anebo se zde i nabízí jako možná příčina ne zcela stejný dlužící poměr, respektive jeho mírná variabilita (+/-5 %), kterou lze přičíst způsobu, jakým se dložení vláken provádělo a malému množství dostupných dat.

#### 4.4. Výsledky z přístroje DSC

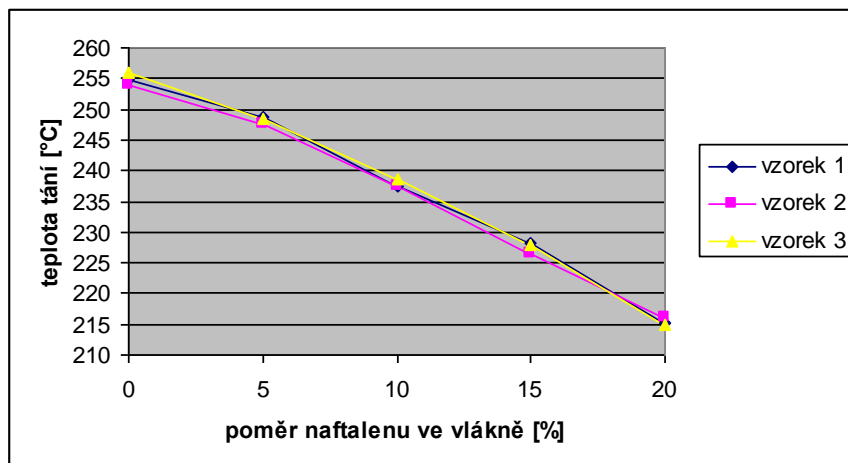
Při měření na aparatuře DSC byly použity čtyři různé metodiky měření a dva odlišné způsoby přípravy vzorků, jak již bylo popsáno v předcházející kapitole.

Tabulky VII: Výsledky měření DSC metodika 1

Vzorek	Ts [°C]	$\Delta C_p$	Tm	$\Delta H$	Txc
A1	136,894	0,144	254,682	51,359	190
A2	138,161	0,202	254,036	47,438	210
A3	137,570	0,185	255,819	54,256	203
B1	128,738	0,320	248,753	43,082	185
B2	128,989	0,331	247,501	64,255	198
B3	128,065	0,162	248,321	61,037	190
C1	129,613	0,317	237,375	47,899	170
C2	129,810	0,297	237,520	49,459	173
C3	127,157	0,289	238,692	49,165	168
D1	127,071	0,288	228,193	32,859	160
D2	129,698	0,314	226,545	40,398	---
D3	126,886	0,271	228,024	35,815	---
E1	129,570	0,357	215,206	41,891	---
E2	127,086	0,270	216,093	36,479	---
E3	129,490	0,341	214,875	43,391	---

Byly zde vyhodnocovány následující termické charakteristiky, jako inflexní bod v oblasti kde docházelo na křivce ke změně tvaru křivky, v tabulce je tento bod označen jako teplota rekrystalizace  $T_s$ , teplota tání  $T_m$ , respektive nejvyšší bod intervalu, ve kterém dochází k tání polymeru, měrnou tepelnou kapacitu  $\Delta C_p$  její rozdíl a rozdíl entalpii  $\Delta H$ , který charakterizuje energii spotřebovanou systémem na změnu stavu látky. A pouze orientačně byly na křivkách odečteny hodnoty pro teplotu krystalizace polymeru při fázi chlazení.

Ze získaných hodnot je patrné, že teploty tání, tedy vrcholy intervalů se vzrůstající množstvím naftalenových jader v řetězci klesají, a stejně tak spotřebované množství energie na přechod polymeru do jiné fáze. Dále lze z naměřených hodnot  $T_s$  usuzovat, že polymer po roztavení není schopen při vyšších poměrech PEN složky a daných podmínek experimentu rekrystalizovat do takové míry aby se na křivce DSC tato fáze projevila. Při vyšším obsahu naftalenových jader v řetězci není na křivce tento přechod patrný a pokud ano, tak pouze jako mírná vlna. Při daném metodice měření nebylo na křivkách možné detekovat teplotu zesklnění.



Obr. 4.2.: Metodika č.1 – závislost teploty tání na množství naftalenu v řetězci PET

U postupu měření č.2, kde byl teplotní program ohřevu nastaven až do 300 °C a tedy materiál měl více času na roztavení a uspořádání a následnou rekrystalizaci byly dosaženy obdobné výsledky jako u metodiky č.1. Rozdíl je pouze na křivce chlazení, kde je u všech vláken, pouze s výjimkou vlákna typu E, patrný interval ve kterém dochází k následné rekrystalizaci vlákna.

Tabulka VIII Metoda č. 2 – DSC, záznam naměřených hodnot

A1	252,840	197,2 - 263,9	219,019	229,5 – 175,6
B1	249,915	220,9 – 259,6	196,747	212,7 – 157,4
B2	249,257	200,2 – 258,5	189,981	208,2 – 157,3
B3	249,655	217,5 – 256,2	211,964	221,7 – 194,7
C1	239,345	178,3 – 249,3	175,975	197,8 – 131,4
C2	238,588	198,6 – 248,0	187,492	203,9 – 154,0
C3	238,911	196,1 – 248,4	190,000	204,7 – 169,1
D1	228,177	193,0 – 237,0	164,310	187,4 – 137,9
D2	228,078	187,4 – 137,9	171,996	190,2 – 140,1
E1*	238,339*	203,1 – 249,3	191,077*	204,5 – 168,0
E2	216,424	169,6 – 234,7	-----	-----

Metody č. 3 a 4 jsou co se týká pracovního postupu měření zcela stejné, pouze s rozdílem odlišné přípravy zkoumaných vláken, stříhané a nestříhané. Metoda č.3 byla zkoumána vlákna nestříhaná a metoda č.4 se zabývá vlákny stříhanými standardním způsobem na délku cca 1 mm. Cílem těchto odlišných postupů pro přípravu vzorků bylo potvrdit, nebo respektive vyloučit vliv mechanického poškození vlákna na jeho termické vlastnosti. Z výsledných měření a při porovnání jednotlivých grafických záznamů nelze jakýkoliv vliv rozdílné přípravy na další chování materiálu potvrdit.

Od předchozích dvou metod se liší nejvíce nastavením pracovního programu měření s tzv. velmi rychlým ohřevem a následným rychlým ochlazením v prvním kroku. Pomocí této metodiky bylo možné získat lepší neboli viditelnější informaci i o teplotách skelného přechodu  $T_g$  jednotlivých vzorků. Materiál, který byl zahřán vysokou rychlostí do předpokládané oblasti teploty zesklenní, byl velmi rychle následně ochlazen, pak v této fázi již nedošlo k tak vysoké krystalizaci a materiál byl větší mírou amorfní.

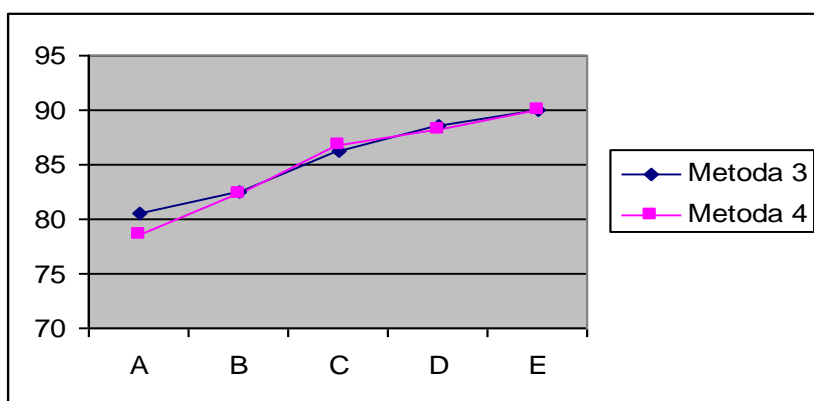
Tabulka IX: Metoda č.3 DSC naměřené hodnoty – vlákna nestříhaná

Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta C_p$	$T_{xc}$ [°C]
A	78,519	255,939	0,376	220,088
B	82,280	248,708	0,158	199,003
C	86,700	237,443	0,173	181,014
D	88,267	223,757	0,417	165,177
E	90,072	213,223	0,447	-----

Tabulka X: Metoda č.4. DSC naměřené hodnoty – vlákna stříhaná

Vzorek	$T_g$	$T_m$	$\Delta C_p$	$T_{xc}$
A	80,510	255,228	0,267	216,212
B	82,534	247,215	0,230	200,099
C	86,261	236,957	0,248	180,000
D	88,515	224,230	0,341	162,933
E	90,025	213,510	0,355	-----

Výsledky u obou metod jsou srovnatelné a odchylky v hodnotách pouze minimální, toto je patrné i v grafu 4.3.



Obr.4.3: Závislost  $T_g$  na množství naftalenu v řetězci a porovnání metod 3a 4

## 5. Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Jedním z hlavních cílů předkládané disertační práce bylo navrhnout a představit vhodný a efektivní postup pro vývoj nových produktů. Pro tuto studii byla zvolena vlákna od firmy Du Pont, která svým charakterem a vlastnostmi měla nahradit stávající vlákna určená k výztužení a zpevnění pryžových materiálů. K ověření jejich vhodnosti byla využita metodika Six Sigma.

Výrobce zkoumaných vláken deklaruje vlivem zavedení naftalenové složky do polymerního řetězce tereftalátu výrazné zlepšení mechanických vlastností, jako je odpor materiálu proti namáhání a rovněž zlepšení tepelných vlastností materiálu a to konkrétně zvýšení teploty zesklnění. Všechny tyto parametry uváděné výrobcem byly ověřeny. Z dosažených výsledků je možné vyvodit následující závěry.

Jedním z počátečních zjištění byla informace o srážlivosti vláken, která byla ověřována na počátku experimentu, kdy byly použity dvě odlišné metody – srážení ve vroucí vodě a srážení v horkém vzduchu. V obou případech bylo prokázáno, že se vzrůstajícím množstvím PEN složky v řetězci se srážlivost vláken zvyšuje. Tento jev je, vzhledem k požadavkům zákazníka, klasifikován jako velmi nežádoucí. Na základě naměřených dat a v závislosti na požadavcích zákazníka lze říci, že zastoupení vyšší než 10 % se jeví jako nevhodné.

Dalším zjišťovaným parametrem byla jemnost vláken, kde na základě výsledků získaných z jednotlivých testů, je možné pokládat tuto vlastnost jako méně významnou. Ale ačkoliv jemnost vláken nebyla v provedených testech a experimentech vyhodnocena jako vlastnost s vysokou mírou vlivu na požadované vlastnosti, je její vliv v závislosti na ostatních charakteristikách hodnocen jako nezanedbatelný a její vysokou variabilitu lze klasifikovat jako vysoce nežádoucí pro daný účel použití a především pro další zpracování.

Jako jeden z nejdůležitějších vstupních parametrů byl vyhodnocen materiál, respektive materiálové složení vlákna, tedy poměr PET a PEN složky ve vlákně. Tento parametr se promítá do všech výsledných vlastností, má výrazný vliv nejen na mechanické, ale i na termické vlastnosti výsledného produktu. Vlastnosti PET/PEN vláken jsou ve velké míře závislé na množství PEN složky v řetězci a mají přímý vliv na zlepšení některých termických a mechanických vlastností vláken. Je známo, že nahrazení nebo zavedení 2,6 naftalenových jader na místo tereftalátových vede k přerušování tvorby krystalů, zvýšení hodnot  $T_g$  a snížení pohyblivosti jednotlivých segmentů v amorfní fázi kopolymeru. Tato vlastnost je z velké části připisována geometrické struktuře buněk[21].

Naftalénová jádra jsou mnohem méně mobilní než tereftalátová a jsou i větší, takže pro pohyb mají méně prostoru. Z tohoto důvodu je v amorfní fázi za přítomnosti PEN složky méně volného objemu a pohyb jednotlivých segmentů je omezen. Při zahřívání okolo teploty 60°C dochází k možným pohybům tuhých naftalenových jader. Tyto pohyby mohou být dvojího druhu – první je pohyb naftalenových jader okolo hlavního řetězce a druhá varianta možného pohybu je sklouzávání jednotlivých jader po sobě.

Výsledky měření na aparatuře DSC potvrdily informace, které výrobce u vláken uváděl, že se zvyšujícím se poměrem PEN složky v řetězci dochází k posunu teploty zeskenění  $T_g$  k vyšším hodnotám. Naopak při zkoumání teploty tání  $T_m$  bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím podílu PEN složky v řetězci hodnota teploty tání klesá. Stejně tak se zmenšuje i velikost píku, respektive plocha pod křivkou. Z grafických záznamů měření je patrná skoková změna chování mezi vzorkem D a E.

Z naměřených hodnot lze usuzovat, že v případě zvyšujícího se podílu PEN složky v řetězci klesá krystalický podíl ve vláknech, tento jev je dobře pozorovatelný u všech měřících metod – pracovních programů.

Dle zjištěných mechanických charakteristik vlákna, tedy pevnosti a tažnosti lze říci, že hodnoty tažnosti vlákna se vzrůstajícím podílem PEN složky v řetězci klesají. Tento trend je nejvíce patrný do 10% zastoupení PEN složky ve vláknech, dále již pokles není tak výrazný.

Na základě zjištěných výsledků se jako optimální vzhledem ke všem zkoumaným charakteristikám jeví podíl PEN složky ve vláknech okolo 10 %.

Vzhledem k dalšímu testování těchto vláken a pro požadované mechanické charakteristiky by bylo třeba provést vydloužení vláken dle vhodného dloužicího poměru.

Jako zajímavý se jeví experiment s dloužícím poměrem vláken, kdy by bylo možné pomocí metod Six Sigma stanovit jeho optimální hodnotu pro daný výrobek a výrobní proces, tak aby náklady na experimentální část procesu vývoje byly co nejvíce eliminovány a výsledky měly co nejvyšší efekt s minimálními odchylkami od požadavků zákazníka a výrobek byl na trhu konkurence schopný. Bohužel za stávajících laboratorních podmínek není možné tento experiment s uspokojivým výsledkem provést. Byla by zde nutná hlubší spolupráce s výrobcem vláken, proto je možné pouze tento směr dalšího zkoumání doporučit.

Celkově lze říci, že na základě všech použitých metod a provedených měření, zkoumaná vlákna nejsou pro daný účel použití vhodná a pravděpodobnost jejich uplatnění za stávajících podmínek na trhu není příliš vysoká.

Je však možné konstatovat, že použití metod Six Sigma v této práci splnilo svůj účel a jejich další využití při vývoji nových typů vláken, nebo rozvoji stávajících je přínosné a jejich využití má významný vliv na efektivitu a finanční náročnost výzkumu.

Cíle disertační práce byly splněny.

## 6. Práce autora se vztahem ke studované problematice

Bajzik V., Militký J., Znojilová M.: Vliv podmínek předení na vybrané vlastnosti přize bavlnářského typu (ISBN 80-7083-371-8)

M. Znojilová: Využití termických analyz ke studiu vlastnosti textilních materialu (ISBN 80-7083-442-0)

Militký J., Znojilová M., Kovačič V., Thermal and Mechanical Analysis of Modified PET Fibres, Liberec 2002

Znojilová M., Katalog modelových křivek – Aparatura DSC, Liberec 2001

Křemenáková D., Mishra R., Militký J., Šesták J.: Selected topics of textile and material science, chapter 6 (pages 105 – 116) Thermal and mechanical properties of PET/PEN fibres (ISBN 978-80-261-0062-1 ) Liberec, Plzeň 2011

## 7. Literatura

- [1] J. Militký a kol.,: Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1984
- [9] Saleh Y.S., Jabarin A.: Glass transition and melting of PET/PEN blends, J. Appl. Polym. Sci.81 , 11 (2001)
- [13] Firemní literatura fa. Perkin - Elmer
- [14] Firemní literatura fa. R.M.I.
- [20] J. Vaníček,,: Termická analýza a izotermní ohřev polyesterových vláken, 14th Pratur Microsymposia on Macromolecules, Praha, 1974
- [21] J. Militký, M. Maršálková, A. P. Aneja,,: Meeting point and glass transition of PET/PEN fibres, Strutex Liberec, 2002
- [23] Mann David:Creating A Lean Culture - Tools To Sustain Lean Conversions Taylor & Francis Inc (United States), 2005
- [25] DFSS Workbook – firemní literatura fy. Honeywell, Phoenix, 2007
- [26] DMAIC Workbook – firemní literatura fy. Honeywell, Phoenix, 2008
- [30] Manuál k aparatuře TMA CX03RA-T

## 8. Summary

Polyester fibres belong to the most important polymers and their scope of use and importance continue to grow. The polyester fibres are very often modified and treated by purpose of application.

In this work have been used special nondrawn PET fibres with variation of PEN present within the range of 0 to 20 percent. By these fibres has been predicted better thermal and mechanical characteristics.

By the purpose of usage and with regard to requested characteristics has been tested following thermal characteristics – Melting temperature, Glass transition temperature and temperature of Crystallization, mechanical characteristics – elongation at break, strength and density of fibres.

The work is divided into five chapters, in literary research are described contemporary knowledges about material, structure, behaviour, measurement methods and Six Sigma method.

In Experimental part are mentioned used measurement methods and equipments, where was experiment provided – apparatus Vibrodyn/ Vibroskop, TMA, DSC and DMA. Obtained data are registered in chapter “ Measurement results” and their evaluation is described in next chapter. For evaluation has been used Six Sigma method and whole work is introduced there as development project. Summary of results and finished evaluation is in final chapter.



Vydala Textilní fakulta, Technické univerzity v Liberci  
jako interní publikaci pod pořadovým číslem  
DFT/2/2013 v počtu 20 výtisků