

Progetto ALPSPORTEC n. ITAT1027

Relazione finale

1	WP3 - CORDE D'ALPINISMO	3
1.1	Introduzione	3
1.2	Obiettivi	3
1.3	Analisi dello stato dell'arte	4
1.4	Metodo di indagine	5
1.5	Risultati – Prove meccaniche	9
1.6	Risultati caratterizzazione morfologica e chimica dei campioni di corda presi in esame	18
1.7	Fibra fotocromatica	53
2	WP4: ATTRITO TESSILE	56
2.1	Introduzione e stato della ricerca e della tecnologia	56
2.2	Metodo di prova - materiali	58
2.3	Misurazione dell'attrito	59
2.4	Risultati	61
2.5	Metodo di prova in condizioni di laboratorio	63
3	WP5: TESSUTI ERGONOMICI	65
3.1	Obiettivi	65
3.2	Sviluppo di membrane a base di nanofibre idrofiliche super-assorbenti	66
3.3	Sviluppo di membrane a base di nanofibre idrofobiche	95
3.4	Accoppiamento con tessuti e caratterizzazione mediante test di colonna d'acqua	113

1 WP3 - Corde d'alpinismo

1.1 Introduzione

Nella pratica degli sport alpinistici il legame tra utilizzatore e attrezzatura utilizzata è estremamente intimo: non solo l'attrezzatura permette la progressione dell'alpinista (sia essa su roccia, ghiaccio o terreno innevato) ma nella maggior parte dei casi costituisce un vero e proprio elemento di protezione contro lesioni, traumi o, nella più sfortunata delle ipotesi, morte.

All'interno del Work Package 3 del progetto AlpSporTec si è voluto in particolare dar risalto al grado di protezione offerto dalle corde utilizzate nell'alpinismo e di come questo cambi nel tempo durante un prolungato utilizzo in ambiente alpino.

Questo aspetto è legato alla natura del materiale utilizzato nella costruzione di corde e cordini per arrampicata/alpinismo. Le fibre di natura polimerica solitamente utilizzate (Nylon, Kevlar, Dyneema etc.), possono ridurre le loro proprietà meccaniche per due cause principali:

- ✓ Usura di tipo meccanico;
- ✓ Invecchiamento ambientale.

Mentre per il primo aspetto esiste intrinsecamente alla tipologia di fenomeno di usura la possibilità di studiarlo con metodologie ripetibili e realistiche, per l'invecchiamento ambientale questa possibilità non è ancora stata ben definita.

È noto difatti come la trasposizione in metodologie di laboratorio dell'azione offerta dagli agenti atmosferici sui materiali sia un campo ancora molto aperto: pochi studi ci sono ad oggi sulla correlazione dell'invecchiamento offerto dall'esposizione in ambiente e metodologie di invecchiamento artificiale in laboratorio. Questo è dovuto all'alto numero di variabili che entrano in gioco (range di temperature ambientali, posizione geografica, stagione, altitudine etc.).

In questa carenza si inseriscono gli obiettivi del WP3 del progetto AlpSporTec.

1.2 Obiettivi

L'obiettivo principale di questo WP è quello di riuscire a valutare come l'ambiente alpino influisca sulle proprietà meccaniche delle corde e, dunque, sulle caratteristiche protettive delle stesse.

Parallelamente a questo si vuole ricercare la possibilità di creare una fibra tessile da utilizzarsi all'interno della struttura della calza esterna delle corde che abbia proprietà fotocromatiche: conseguentemente al cambio di colore dovuto al raggiungimento di un determinato grado di esposizione all'ambiente dovuto al normale utilizzo della corda, l'utilizzatore riuscirà a valutare la necessità di cambiare corda, poiché il grado di protezione va scemando.

1.3 Analisi dello stato dell'arte

Nelle prime battute del progetto si è condotta un'analisi dello stato dell'arte delle corde e cordini utilizzati nella pratica dell'alpinismo.

Questa analisi è servita per riuscire ad individuare dei parametri da tenere in considerazione durante la scelta dei materiali su cui condurre le esposizioni all'invecchiamento.

In particolare l'attenzione si è rivolta a diversi tipi di dispositivi:

- ✓ Cordini statici;
- ✓ Fettucce statiche;
- ✓ Corde da alpinismo dinamiche;
- ✓ Corde a basso coefficiente d'allungamento.

All'interno di queste categorie si sono dunque analizzate varie tipologie di dispositivi presenti sul mercato, andando a selezionare per il nostro studio dispositivi che avessero diversa tipologia di materiale costituente all'interno di una stessa categoria, ampliando al massimo il campo d'azione dello studio.

In particolare si è deciso di condurre lo studio sui seguenti dispositivi:

- ✓ Cordini statici:
 - ✓ Cordini in Fibre aramidiche
 - ✓ Cordini in Poliammide
 - ✓ Cordini in UHMWPE
- ✓ Corde da alpinismo dinamiche
 - ✓ Mezze corde in poliammide con trattamento impermeabilizzante DRY
 - ✓ Mezze corde in poliammide senza trattamento impermeabilizzante
- ✓ Corde a basso coefficiente d'allungamento
 - ✓ Corde in Poliammide
 - ✓ Corde in UHMWPE

In relazione alle corde dinamiche da alpinismo è dovuta una precisazione. Sul mercato oggi si trovano corde di diversi diametri, lunghezze e caratteristiche costruttive ma il materiale che viene utilizzato sono fibre polimeriche a base poliammide. Non avendo possibilità di diversificare la ricerca sul materiale costituente le fibre utilizzate, si è rivolta l'attenzione sul trattamento che i produttori forniscono alle stesse. È infatti ormai uso comune che i produttori di corde dinamiche da alpinismo abbiano a catalogo tipologie di corde fornite con trattamenti impermeabilizzanti.

Questa soluzione tecnologica deriva da un problema intrinseco alle fibre di poliammide utilizzate nella costruzione delle corde da arrampicata. La poliammide essendo molto igroscopica, tende ad inglobare all'interno della corda e a trattenere notevole quantitativo di acqua quando viene in contatto con questa, diminuendo notevolmente le prestazioni meccaniche della corda rispetto alla stessa corda asciutta.

I trattamenti impermeabilizzanti solitamente utilizzati sulle corde sono trattamenti effettuati sulle fibre prima della costruzione della corda, riducendo così la loro igroscopicità.

Abbiamo dunque pensato di studiare l'effetto dell'invecchiamento su di una stessa corda, fornita con trattamento impermeabilizzante e senza dal produttore stesso, per vedere come questo trattamento preservi la struttura della stessa durante l'esposizione agli agenti atmosferici.

1.4 Metodo di indagine

Per condurre lo studio finora brevemente descritto si è proceduto in due diverse fasi.

Una prima fase ha visto l'esposizione del materiale testato presso la stazione per il disaggio controllato di valanghe situata sull' Hafelekar.



Figura 1

Per poter condurre quest'esposizione si è progettata un'apposita struttura per poter posizionare i dispositivi da condizionare senza che vi fossero porzione degli stessi che si accavallassero.

Sono state dunque esposte tutte le tipologie di dispositivi selezionati e, ad intervalli regolari dell'ordine delle due settimane, sono stati prelevati piccoli campioni per poter essere analizzati presso i laboratori dell'Università degli Studi di Padova.

L'analisi condotta è stata un'analisi FTIR (spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier): attraverso questa analisi chimico-fisica si è verificato l'insorgere di effetti foto-degradativi dovuti all'esposizione.

Parallelamente a questo metodo di indagine, si sono condotte anche analisi di tipo meccanico sui dispositivi esposti. Si sono condotte difatti due diverse metodologie di prove:

- ✓ Prove meccaniche di trazione ad alta velocità sulle fibre costituenti le corde/cordini esposti;
- ✓ Prove di meccaniche sulle corde/cordini esposte/i nella loro costruzione effettiva.

Come si può notare, si è optato per l'analisi degli effetti dell'invecchiamento in ambiente sia sulle fibre che costituiscono le corde che sui dispositivi come effettivamente costruiti, per cercare di discretizzare il più possibile gli effetti dell'invecchiamento.

Per quanto riguarda le prove meccaniche sui dispositivi interi sono state condotte presso i laboratori di Dolomiticert Scarl.

Tra le varie prove di resistenza meccanica effettuate, una delle prove che ha dato sicuramente risultati più interessanti è la prova dinamica effettuata sulle corde da alpinismo in accordo allo Standard Europeo EN 892:2012 + A1:2016.

La prova è condotta mediante caduta libera di una massa di 55 kg con un fattore di caduta pari a circa 2 su di uno spezzone di corda opportunamente fissato ad un punto fisso e passante attraverso un orificio con raggatura simulante un connettore da alpinismo. Le cadute vengono ripetute, dopo la prima, ad intervalli di 5 minuti, finché non si incorre nella rottura del campione sottoposto a prova.

Le prove dinamiche sulle corde da alpinismo sono state condotte su campioni condizionati come segue:

- ✓ Campioni vergini (nessuna esposizione);
- ✓ Campioni dopo 2 mesi di esposizione estiva;
- ✓ Campioni dopo 4 mesi di esposizione estiva;
- ✓ Campioni dopo 5 mesi di esposizione invernale.

Analogamente sono state condotte le prove di trazione statica in accordo allo Standard Europeo EN 566:2017 sui cordini statici oggetto dell'indagine, come precedentemente descritto.

Le prove di resistenza statica sui cordini sono state condotte su campioni condizionati come segue:

- ✓ Campioni vergini (nessuna esposizione)
- ✓ Campioni dopo 3 mesi di esposizione invernale;
- ✓ Campioni dopo 5 mesi di esposizione invernale;
- ✓ Campioni dopo 2 mesi di esposizione estiva;
- ✓ Campioni dopo 4 mesi di esposizione estiva.

Parallelamente al condizionamento per esposizione all'ambiente alpino sono stati condotti studi circa l'effetto dell'usura meccanica sulle corde da alpinismo utilizzate con un noto "mezzo barcaiolo".

A tal proposito si è sfruttata una collaborazione con il Centro Studi Materiali e Tecniche del Club Alpino Italiano che ha permesso di sfruttare un'apparecchiatura in loro possesso per poter effettuare suddetta usura.



Figura 2

In questa tipologia di condizionamento dei campioni si sono eseguite le prove su campioni condizionati come segue:

- ✓ Campioni vergini (nessuna usura);
- ✓ Campioni usurati per 1000 metri;
- ✓ Campioni usurati per 2000 metri;
- ✓ Campioni usurati per 3000 metri.

Questa tipologia di condizionamento è stata effettuata considerando il mezzo barcaiolo come strumento di assicurazione più usurante sulle corde da alpinismo: comportando frizione di corda su corda con carico applicato, può comportare sia perdita di proprietà meccaniche delle corde che, nel caso delle corde con rivestimento impermeabilizzante, la perdita dello stesso.

Al fine di valutare quest'ultima proprietà in Dolomiticert sono state effettuate prove di bagnabilità della superficie della corda: è stata misurato l'angolo di contatto di una goccia di acqua depositata sulla superficie esterna della corda (vedi immagine seguente). Maggiore risulta l'angolo di contatto maggiore è l'idrofobicità della superficie.

La misurazione dell'angolo di contatto è stata effettuata per i campioni condizionati come menzionato sopra, valutando se l'usura meccanica incidesse sull'idrofobicità delle corde stesse.

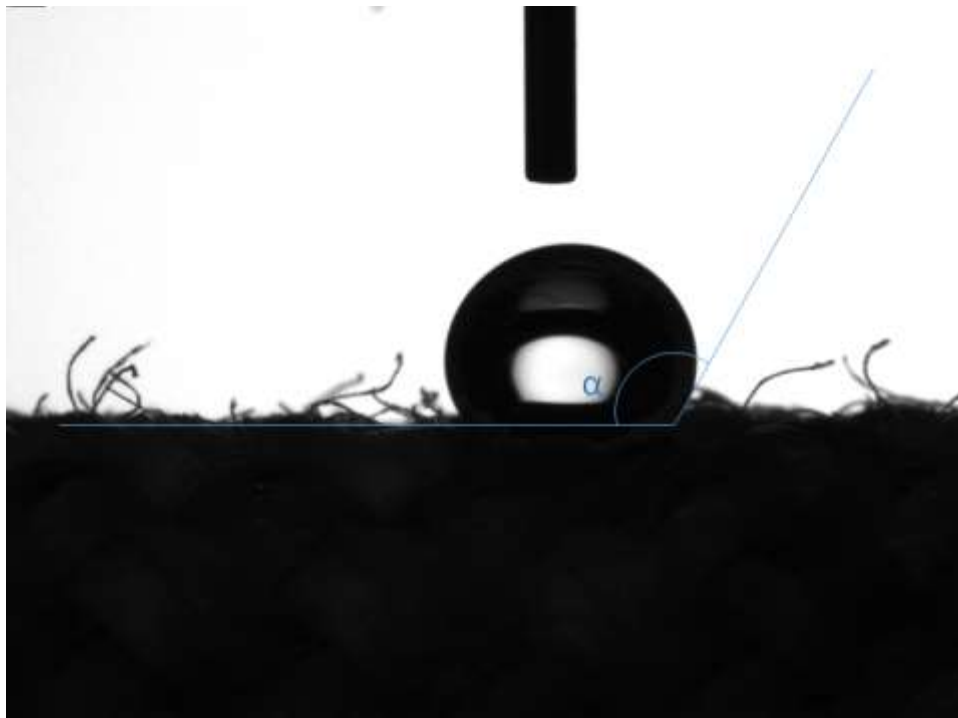


Figura 3

Le corde da arrampicata dinamiche sono costituite dalla cosiddetta struttura anima-guaina. Sia la guaina che il nucleo sono costituiti da singoli fili, a loro volta formati da filati. Infine, le singole fibre si trovano in una corda da arrampicata come componente più piccolo. Questa struttura consente alla corda di assorbire una notevole quantità di energia. La funzione principale della guaina è quella di proteggere il nucleo dall'usura, ma svolge anche altri compiti importanti. Per registrare in dettaglio la costruzione della corda, è stato contato a mano il numero di fili, filati e fibre di sezioni di corda di 1 metro di lunghezza. Il diametro della fibra è stato misurato con un dispositivo di misurazione ottica Keyence VHX-5000 microscopio (Keyence Corporation, Osaka, Giappone). Allo stesso modo, le torsioni dei filati o delle fibre per metro sono state determinate contando il numero di "protuberanze" nel filamento in 1 m e dividendo per il numero di fili ritorti nel filo.

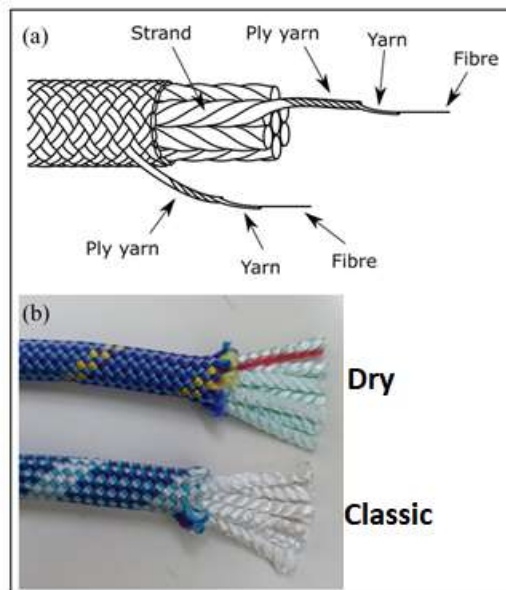


Figura 4

Sebbene siano stati utilizzati sostanzialmente gli stessi modelli di corda (Dry e Classic), la loro costruzione era leggermente diversa. La corda non rivestita (Classic) utilizza sei trefoli nell'anima, mentre l'anima della corda rivestita (Dry) è composta da 7 trefoli.

Sono state riscontrate differenze anche nella guaina della corda circostante. Mentre la guaina della corda non rivestita era composta da filati di colore bianco, blu scuro, azzurro e viola, i colori della corda rivestita erano bianco, azzurro, viola e giallo. I filati d'anima non sono stati tinti in entrambi i tipi di corda.

Per l'invecchiamento artificiale, i filati selezionati sono stati inseriti nella macchina per l'invecchiamento Q-Lab QUV/spray e testati secondo la norma ISO 4892-3:2006, lampade UV fluorescenti di tipo 1A (UVA 340), metodo A, ciclo n°1. La durata dell'esposizione è stata fissata a 4 settimane e i campioni sono stati prelevati ogni settimana (168 ore) per ulteriori sotto-test (FTIR, UV-VIS, test meccanici).

1.5 Risultati – Prove meccaniche

Per quanto riguarda i risultati salienti delle prove meccaniche eseguite sui campioni esposti all'ambiente alpino possiamo sicuramente dividerli come segue:

- ✓ Prove dinamiche su corde da alpinismo secondo Standard Europeo EN 892
- ✓ Prove statiche su cordini da alpinismo secondo Standard Europeo EN 566

Come spiegato nel capitolo precedente, sono stati sottoposti a esposizione all'ambiente alpino per periodi diversi due tipologie di mezze corde, una delle quali provvista di trattamento impermeabilizzante.

Parallelamente alle prove su campioni esposti all'invecchiamento ambientale, come già detto, sono state eseguite prove dinamiche su corde usurate meccanicamente attraverso scorrimento prolungato su di un nodo mezzo-barcaiolo. Di seguito verranno esposti i risultati di entrambe le modalità di prova.

Per quanto riguarda le prove su corde con diversi gradi di esposizione ambientale, i seguenti grafici ne riportano i risultati in termini di numero di cadute sopportate prima della rottura e di carico trasmesso all'utilizzatore alla prima caduta.

Sono difatti queste due le grandezze che vengono misurate, grandezze per cui lo Standard EN 892 pone i seguenti limiti per poter assicurare la conformità di una corda:

- Numero di cadute sostenute prima della rottura superiore a 5
- Picco di forza trasmessa alla prima caduta inferiore a 8 kN.

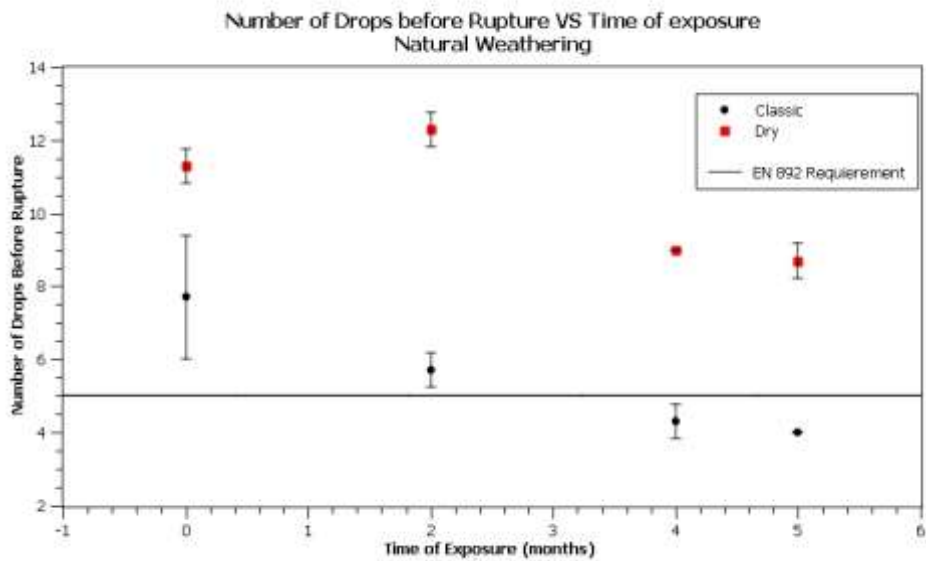


Figura 5

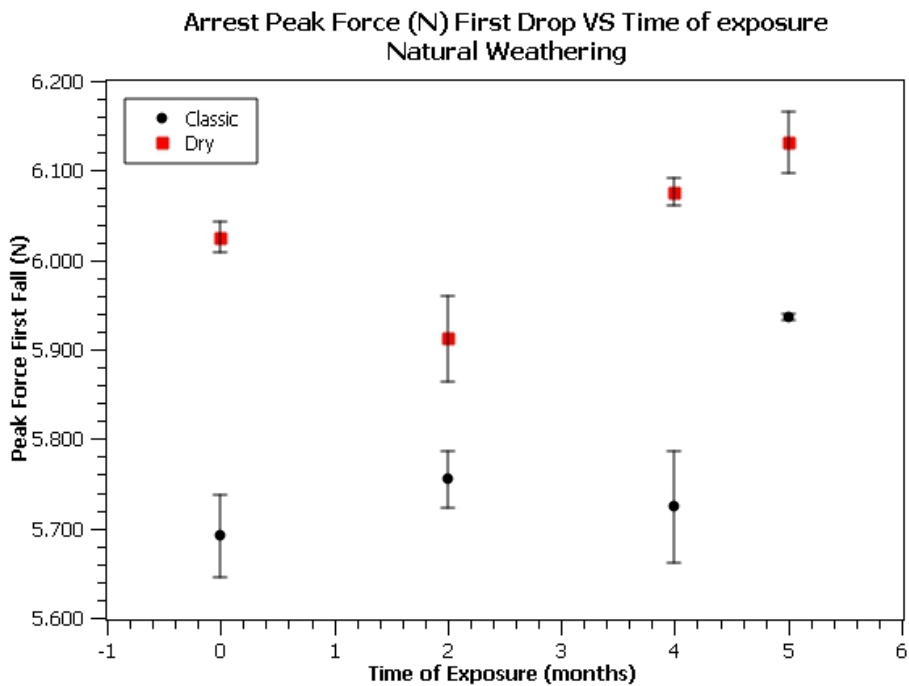


Figura 6

Dai grafici sopra riportati emerge come vi sia una dipendenza dal tempo di esposizione della perdita di capacità delle corde di assorbire cadute ripetute. Questa tendenza porta a dimezzare le cadute sopportate dalle corde senza trattamento impermeabilizzante dopo già 4 mesi di esposizione, risultando anche in una non conformità al requisito dettato dallo Standard Europeo EN 892. Per quanto riguarda invece la perdita di capacità di assorbire cadute ripetute per le corde con trattamento impermeabilizzante, queste dimostrano una decrescita nel numero di cadute prima di rottura, ma molto meno marcata delle corde "classiche" (senza trattamento).

In termini di forza d'arresto alla prima caduta si nota altresì un incremento, pur non sempre lineare, con il tempo d'esposizione, mantenendo però i valori ben al di sotto del requisito dello Standard Europeo EN 892 (8 kN) anche dopo 5 mesi di esposizione.

Parallelamente a questa tipologia di corde sono state condotte anche le prove inerenti all'usura meccanica operata con l'aiuto del CSMT (si veda capitolo precedente per i riferimenti).

Premettendo che questo condizionamento è stato condotto per studiare se vi fosse la possibilità che l'usura meccanica andasse a diminuire il grado di impermeabilizzazione delle corde (in particolare per le corde con trattamento DRY), sono state condotte al contempo prove di tipo dinamico, prove di bagnabilità della superficie e una caratterizzazione chimico-morfologica (via FTIR e SEM).

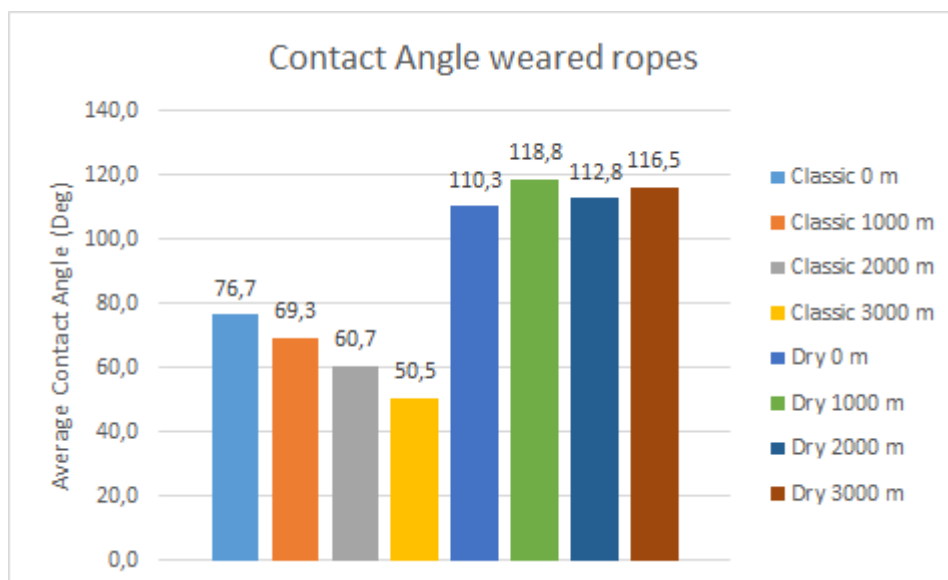


Figura 7

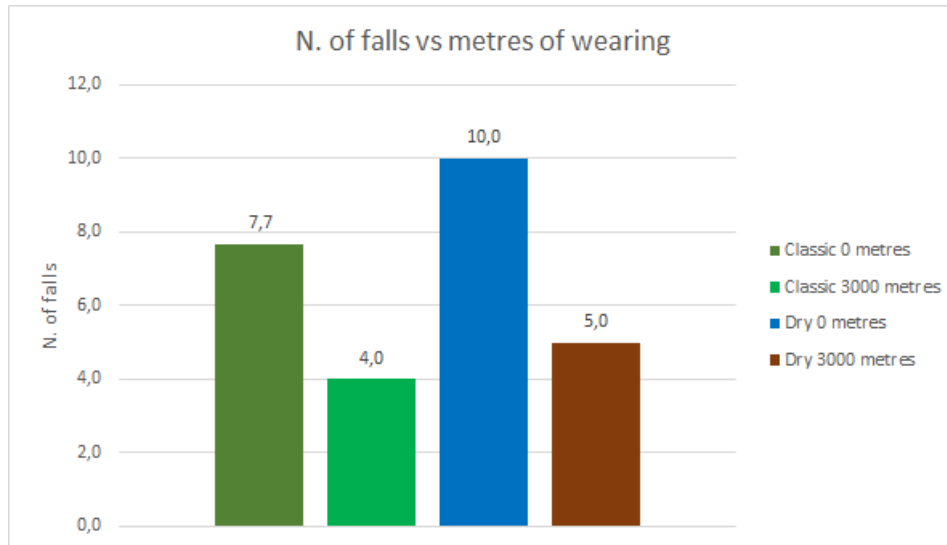


Figura 8

In riferimento agli istogrammi sopra riportati, rappresentanti alcuni dei risultati delle prove, possono essere tratte le seguenti considerazioni:

- ✓ Per le corde senza trattamento idrorepellente con l'aumentare dell'usura l'angolo di contatto diminuisce significativamente e, di conseguenza, diminuisce l'idrofobicità della superficie della corda;
- ✓ Per le corde con il trattamento idrorepellente non varia significativamente quest'angolo all'aumentare dell'usura;
- ✓ Per entrambe le tipologie di corda tuttavia le prestazioni dinamiche in termini di numero di cadute prima della rottura vanno decrescono del 50% circa.

Questi risultati permettono di capire come le corde usurate meccanicamente non perdano le loro proprietà di impermeabilizzazione ma perdano molte proprietà meccaniche.

Questo è dovuto principalmente al fatto che le corde non vengono trattate con la soluzione impermeabilizzante dopo la loro costruzione, ma a monte dell'intreccio dei trefoli che ne costituiscono la struttura. Di seguito si riporta a titolo di esempio la caratterizzazione FT-IR dei campioni dry da cui è possibile osservare come i picchi caratteristici del Nylon 6 rimangano praticamente inalterati.

Intorno ai 3300 cm^{-1} si ha un picco che riguarda lo stretching del legame N-H. Intorno ai 3100 cm^{-1} si ha un piccolo picco presumibilmente riferibile allo stretching del legame O-H del gruppo carbossile che termina la poliammide ad un capo. Si presume che l'ampiezza, di questo picco, molto piccola sia dovuta alla presenza maggiore di gruppi ammidici all'interno del polimero. Anch'essi possono dare luogo a legami deboli intermolecolari ad idrogeno, nascondendo, o meglio limitando, così la rilevazione di un -OH all'interno della molecola. Tra i 3000 cm^{-1} e i 2800 cm^{-1} sono presenti due picchi che rappresentano lo stretching del legame C-H saturo. Tra i 1700 cm^{-1} e i 1500 cm^{-1} si notano due picchi: quello più a sinistra corrisponde allo stretching del carbonile presente abbondantemente nel polimero, mentre quello più a

destra corrisponde al bending del legame N-H. Al di sotto dei 1500 cm⁻¹ si trovano i picchi del bending del CH₂ e i vari assorbimenti della "finger print".

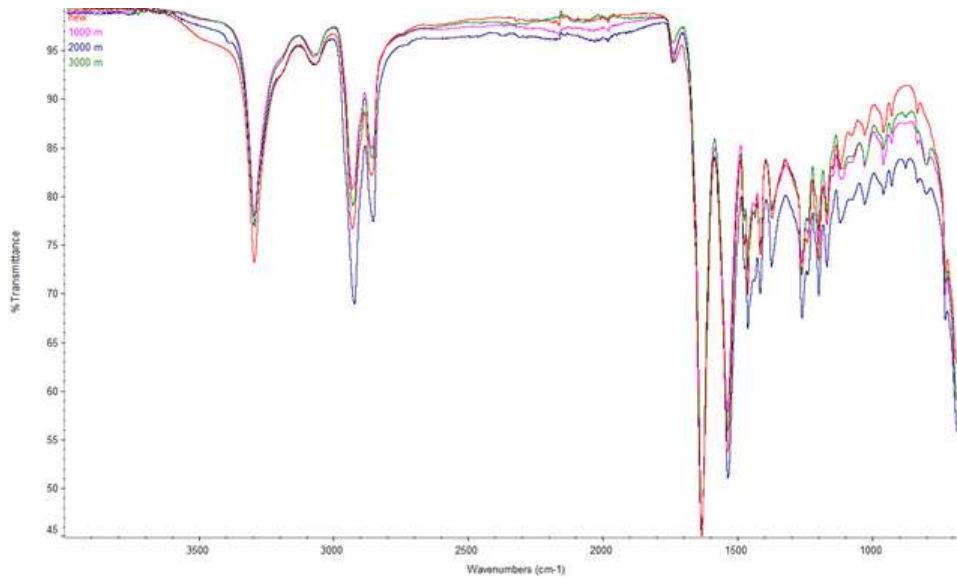


Figura 9

Dopo l'invecchiamento artificiale dei singoli filati di corda per 0, 1, 2, 3 e 4 settimane, sono stati analizzati con la spettroscopia infrarossa a riflessione totale attenuata (ATR-FTIR) su un Thermo Scientific Nicolet iS50. L'ATR-FTIR è stata utilizzata per caratterizzare i processi ossidativi del nylon durante gli agenti atmosferici. I cambiamenti chimici sono stati analizzati con particolare attenzione alla regione carbonilica (1770-1705 cm⁻¹). Tutti gli spettri sono stati inoltre bilanciati dopo il picco CH₂ a 2862 cm⁻¹ e l'integrazione con una linea di base zero è stata eseguita utilizzando il software dedicato Spectragryph.

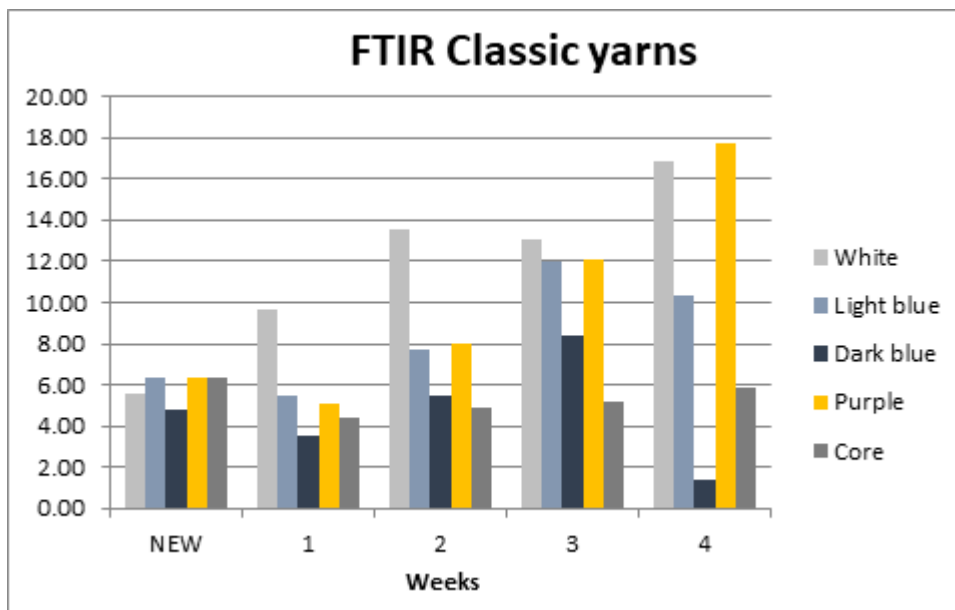


Figura 10

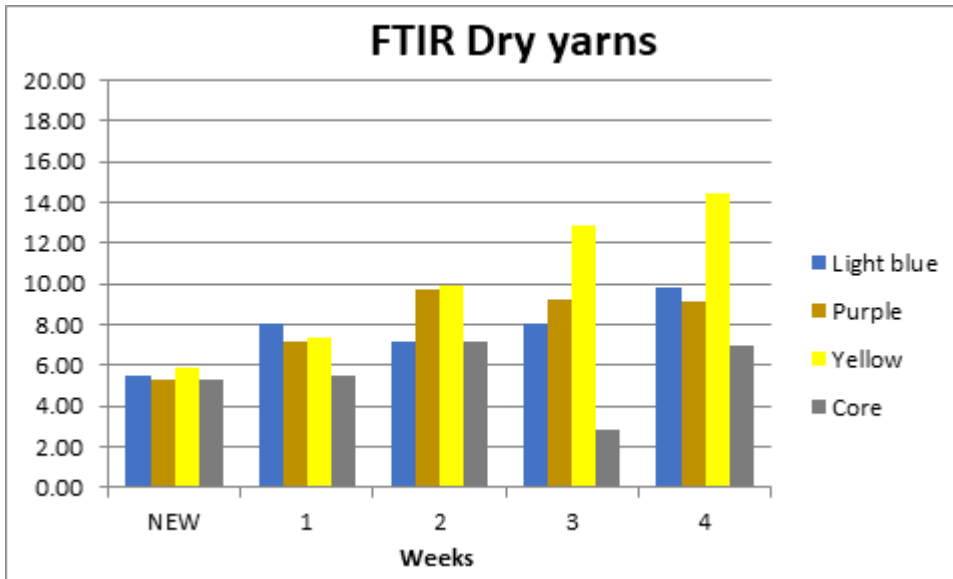


Figura 11

Per le indagini UV-VIS, il picco è stato misurato nell'intervallo 300-350 nm circa. Lo sfondo dell'acido formico e gli spettri del campione non trattato sono stati sottratti.

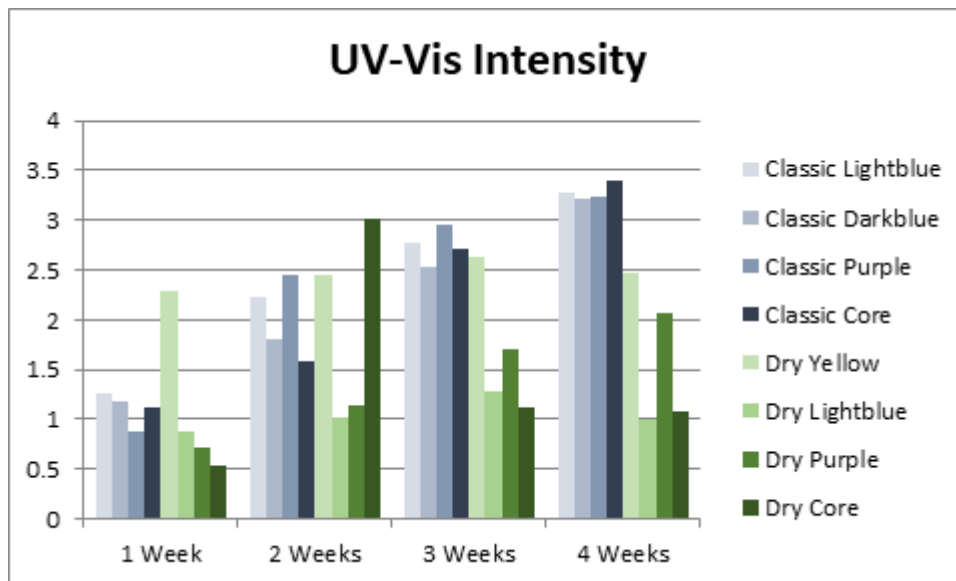


Figura 12

I test meccanici sono stati eseguiti presso l'Istituto di Scienza delle Costruzioni e dei Materiali dell'Università di Innsbruck. Si trattava di prove di trazione quasi statiche su filati e fibre sulla macchina di prova universale Shimadzu AG-X Plus 10kN con pinze Shimadzu 100N. La lunghezza del calibro era di 115 mm, il precarico di 1 N, la velocità di spostamento di 115 mm/min e il numero di campioni 10 per ogni prova. La resistenza e la deformazione massime sono state calcolate dalle curve forza/spostamento.

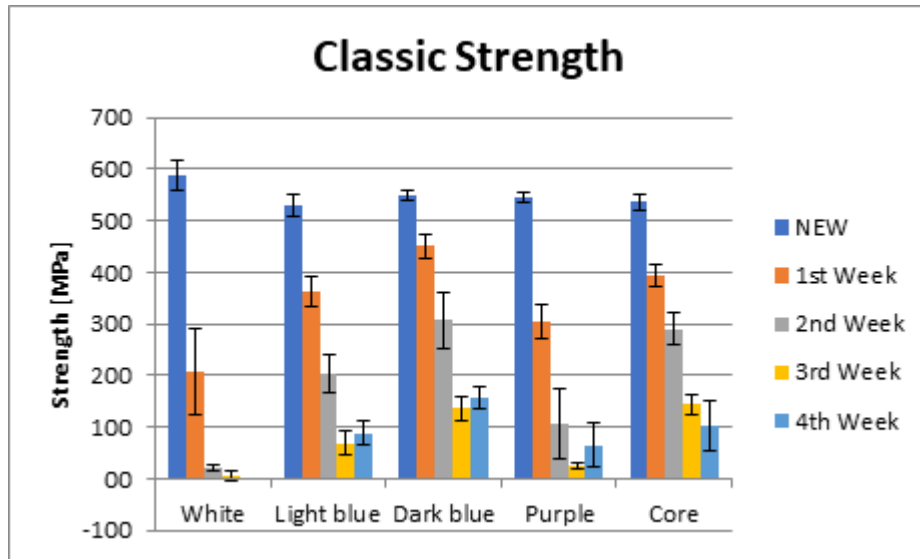


Figura 13

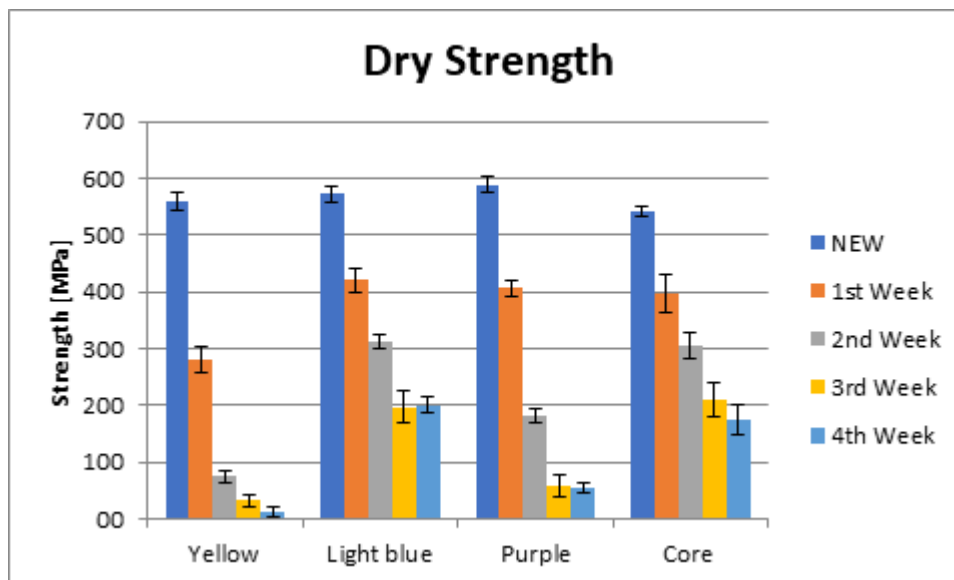


Figura 14

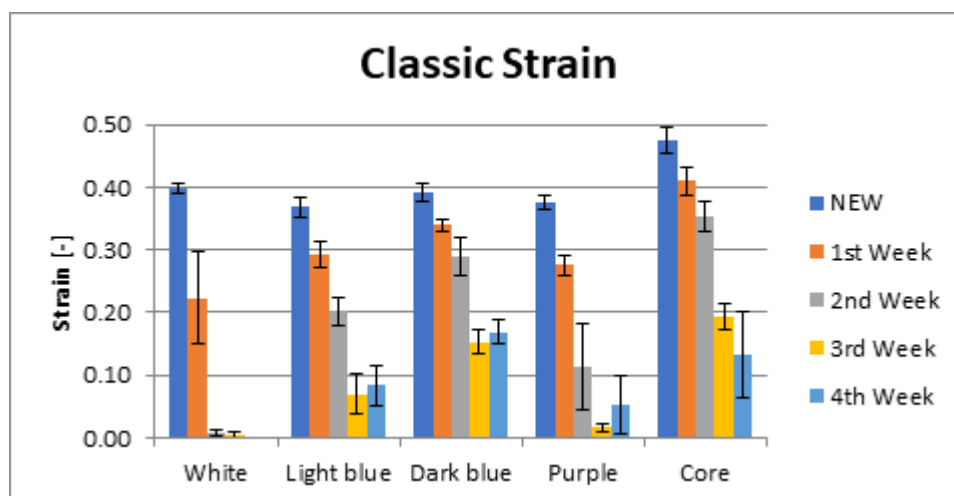


Figura 15

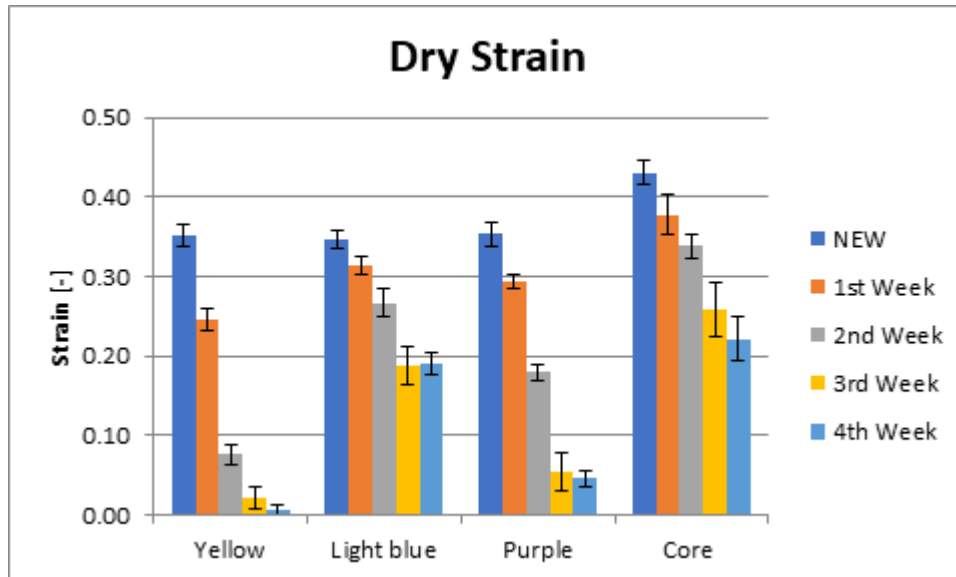


Figura 16

Come si può notare dalle figure precedenti, la resistenza alla trazione diminuisce continuamente nel corso dell'invecchiamento.

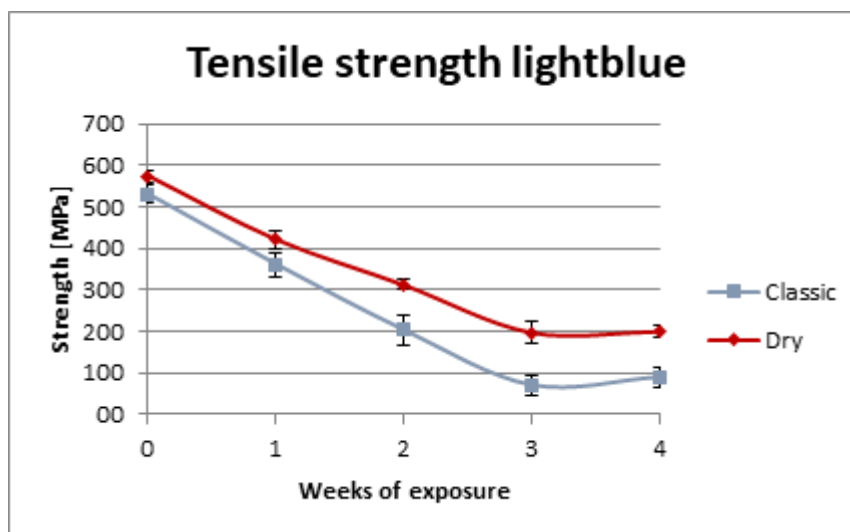


Figura 17

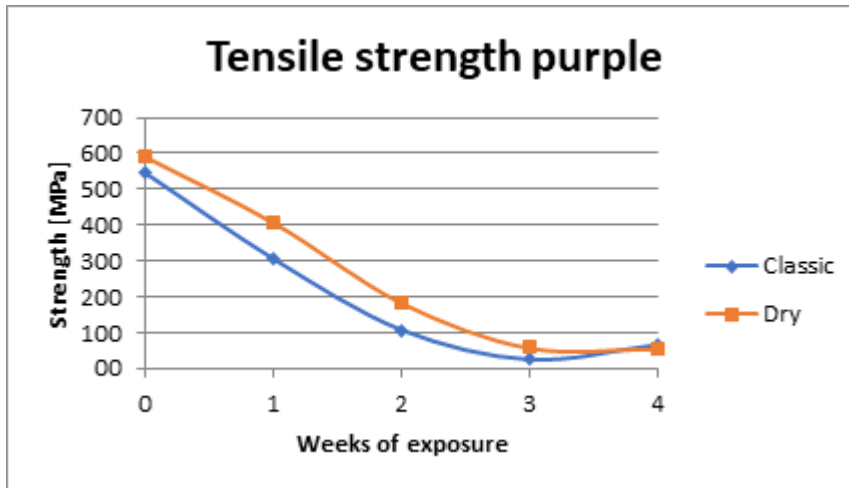


Figura 18

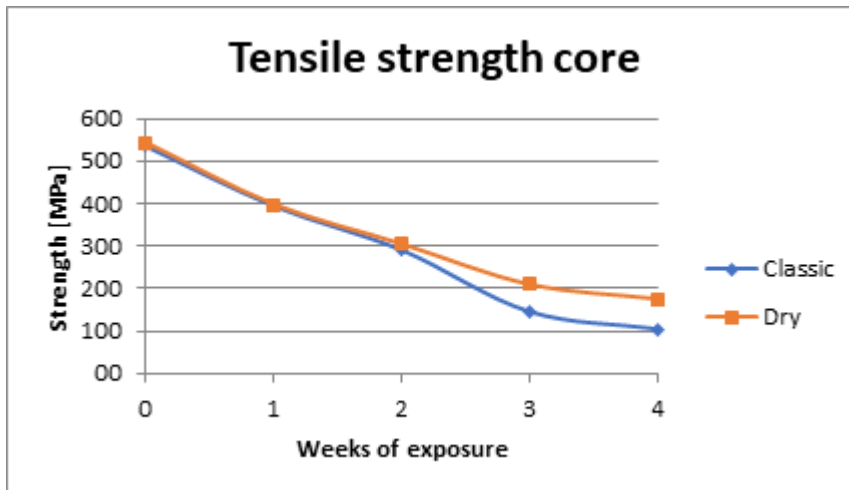


Figura 19

Per quanto riguarda invece le prove inerenti i cordini statici secondo lo Standard Europeo EN 566, si riportano di seguito degli istogrammi riassuntivi.

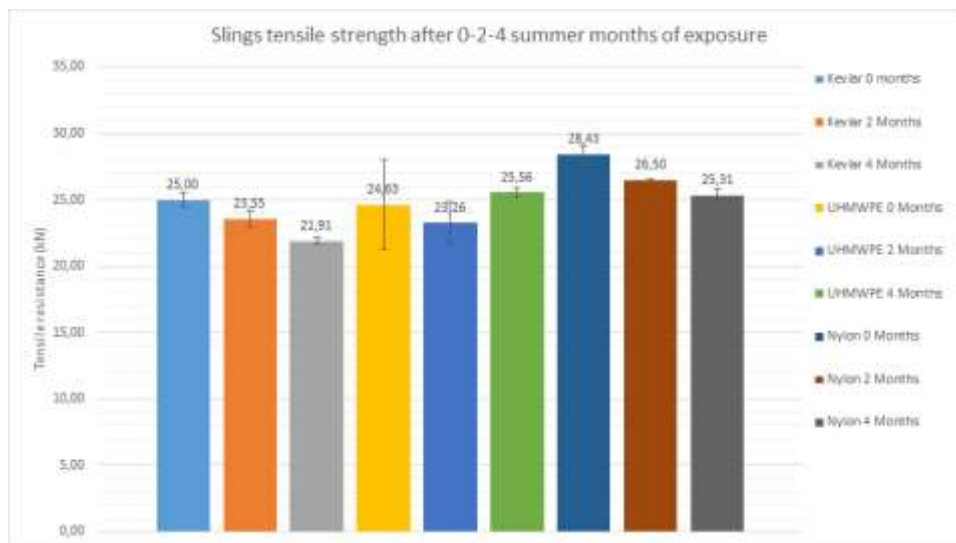


Figura 20

Per i cordini statici si può notare come la decrescita nella resistenza a rottura sia evidente per cordini costituiti da fibre aramidiche (Kevlar) o a base poliammide (Nylon), mentre non vi sia significativa variazione per fibre di UHMWPE.

1.6 Risultati caratterizzazione morfologica e chimica dei campioni di corda presi in esame

Di seguito saranno proposti i risultati delle analisi morfologiche e chimiche dei campioni di corda sottoposti ad invecchiamento accelerato e in ambiente. In particolare si riportano i risultati delle seguenti esposizioni:

- ✓ **Esposizione esterna (estate):**
 - ✓ **Corda Statica UHMWPE** (Vergine, dopo 2 e 3 mesi di esposizione outdoor)
 - ✓ **Corda Statica (Nylon 6)** (Vergine, dopo 2 e 3 mesi di esposizione outdoor)
 - ✓ **Corda Dinamica Classic (Nylon 6)** (Vergine, dopo 2 e 3 mesi di esposizione outdoor)
 - ✓ **Corda Dinamica Dry (Nylon 6 rivestito in teflon)** (Vergine, dopo 2 e 3 mesi di esposizione outdoor)
 - ✓ **Sling statica UHMWPE** (Vergine, dopo 2 di esposizione outdoor)
 - ✓ **Cordino Kevlar (poliaramide)** (Vergine, dopo 2 di esposizione outdoor)
 - ✓ **Sling Nylon (Nylon 6)** (Vergine, dopo 2 di esposizione outdoor)

- ✓ **Invecchiamento accelerato UV: filati (yarns) (Innsbruck)**
 - ✓ **Corda dinamica Classic** (dopo invecchiamento UV: 1-2-3-4 settimane): filati costituenti la corda di diverso colore (Bianco, Azzurro, Blu, Viola e cuore della corda)
 - ✓ **Corda dinamica Dry** (dopo invecchiamento UV: 1-2-3-4 settimane): filati costituenti la corda di diverso colore (Giallo, Blu, Viola e cuore della corda)

- ✓ **Invecchiamento accelerato UV: filati (yarns) (Padova)**
 - ✓ **Corda dinamica Classic** (dopo invecchiamento UV: 100-350 h): filati costituenti la corda di diverso colore (Bianco, Azzurro, Blu, Viola e cuore della corda)
 - ✓ **Corda dinamica Dry** (dopo invecchiamento UV: 100-350 h): filati costituenti la corda di diverso colore (Giallo, Blu, Viola e cuore della corda)

È stata utilizzata la spettroscopia FT-IR per la caratterizzazione chimica dei filati mediante uno spettrofotometro FT-IR Nicolet Is50 – Thermo Scientific. I campioni sono stati analizzati mediante Smart ATR con cristallo di diamante.

L'analisi morfologica è avvenuta mediante Microscopia a scansione elettronica (SEM) con analisi elementare EDAX mediante lo strumento Quanta 200, FEI.

Risultati caratterizzazione campioni con esposizione esterna (estate):

Corda Statica UHMWPE



Figura 21 New and exposed samples (two and three months)

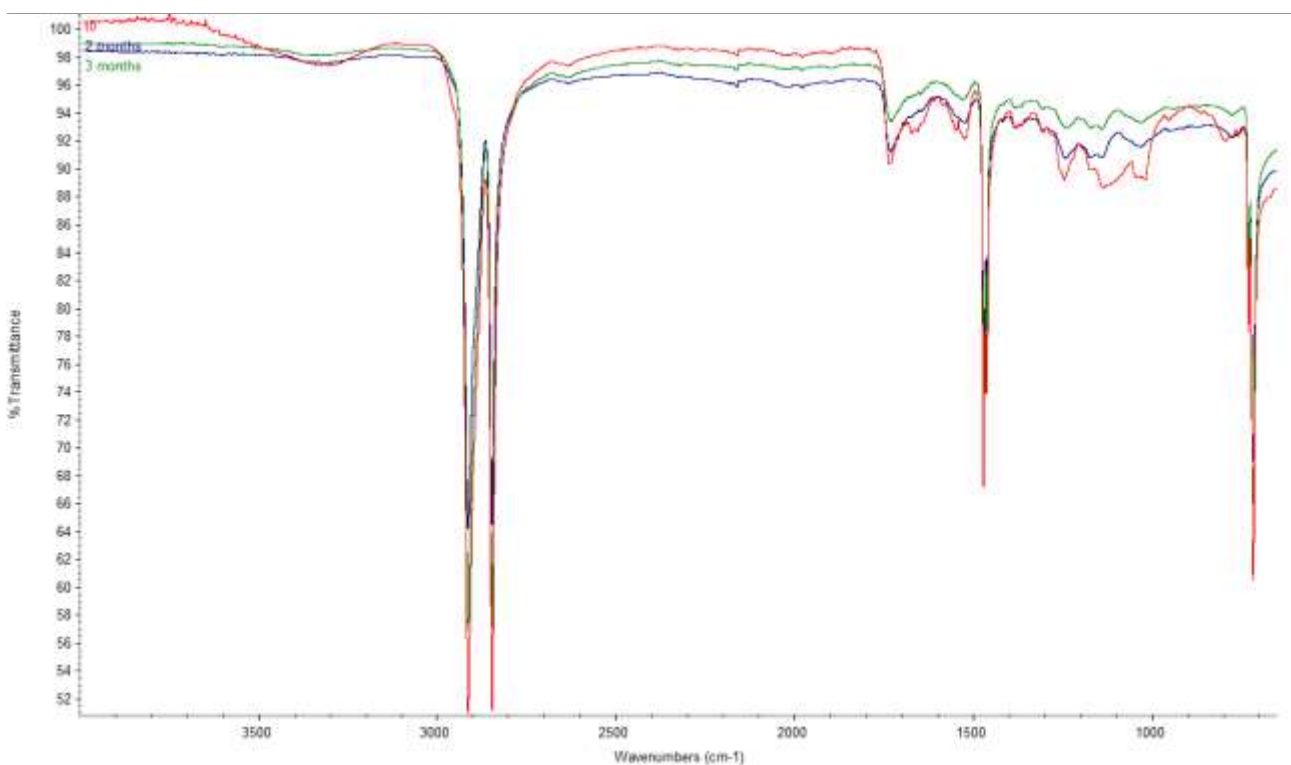


Figura 22 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE and the same sample after exposure (2 and 3 months).

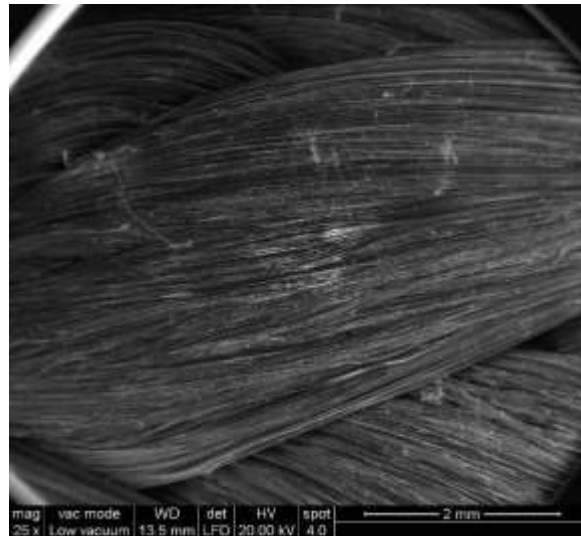


Figura 23 ESEM image (25x) after natural exposure (2 months).

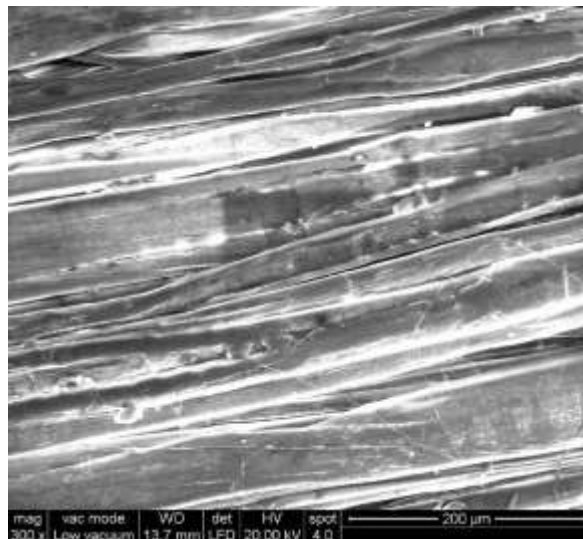


Figura 24 ESEM image (300x) after natural exposure (2 months).

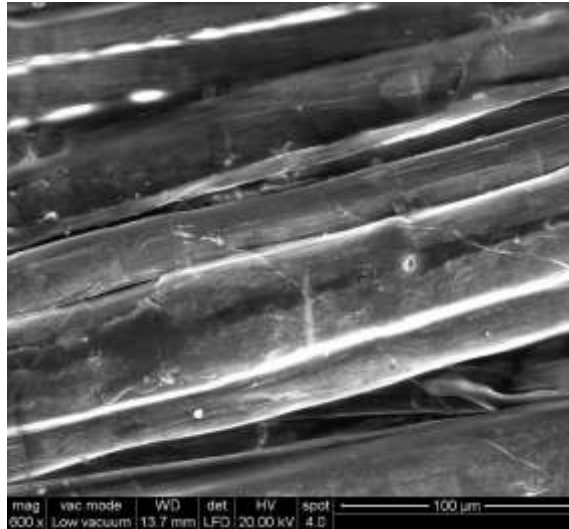


Figura 25 ESEM image (600x) after natural exposure (2 months).

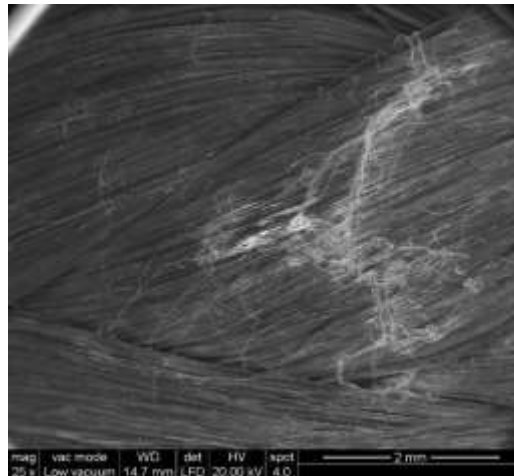


Figura 26 ESEM image (25x) on UHMWPE after natural exposure (3 months).

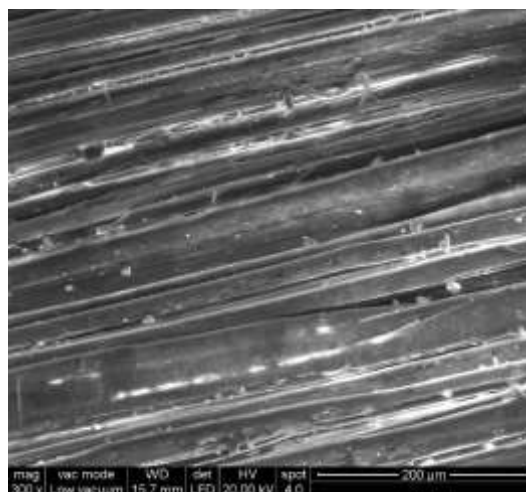


Figura 27 ESEM image (300x) after natural exposure (3 months).

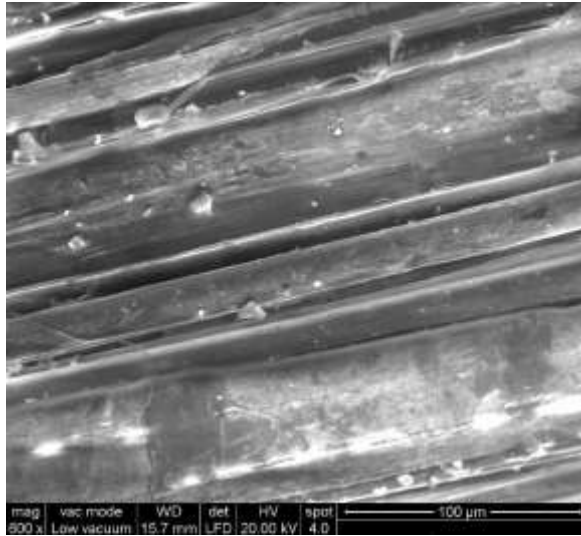


Figura 28 ESEM image (600x) after natural exposure (3 months)

Corda Statica (NYLON 6)



Figura 29 New and exposed Nylon Static samples (two and three months)

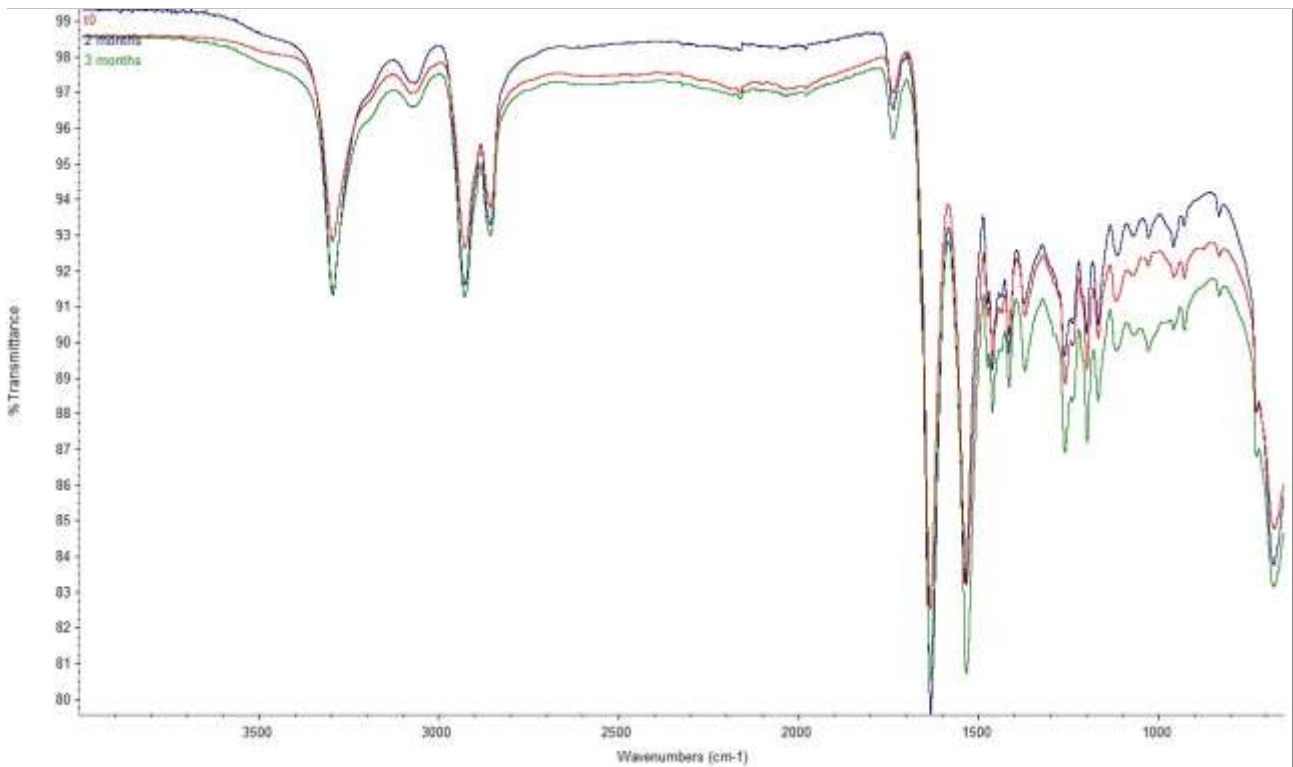


Figura 30 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon Static and the same sample after exposure (2 and 3 months).

Come si può osservare dal confronto tra gli spettri, non si rilevano delle variazioni significative nei picchi di assorbimento caratteristici del Nylon 6.

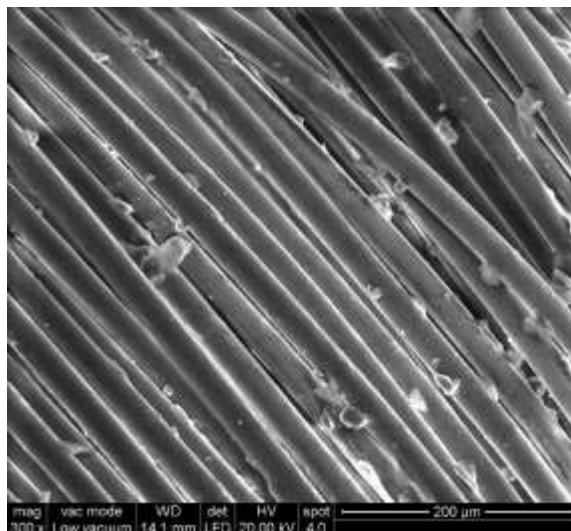


Figura 31 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

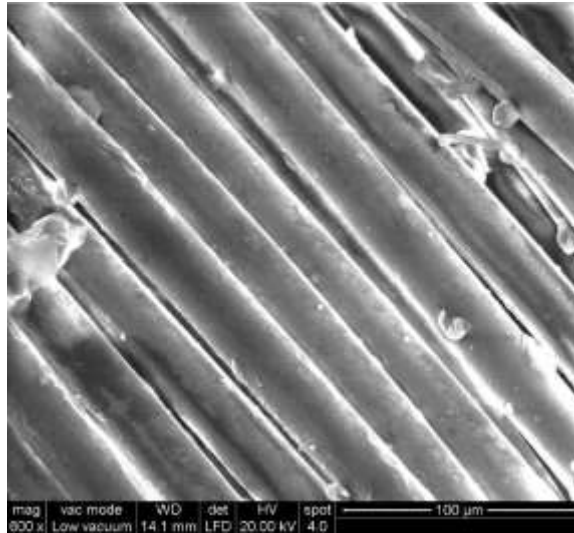


Figura 32 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

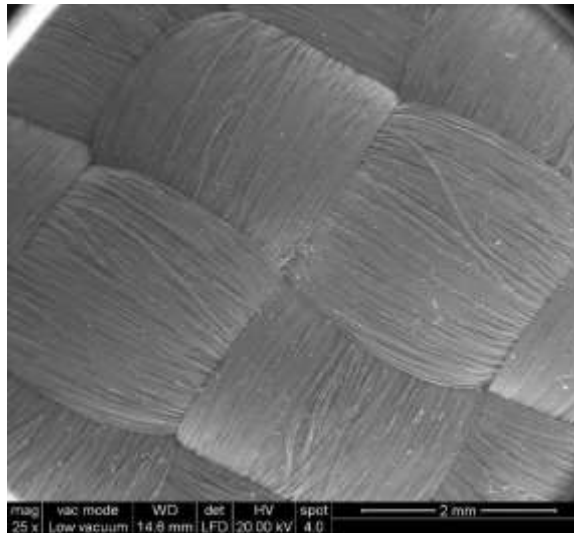


Figura 33 ESEM image (25x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

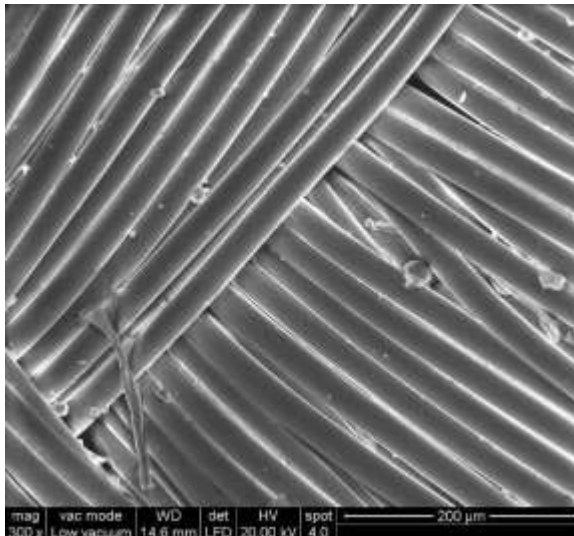


Figura 34 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

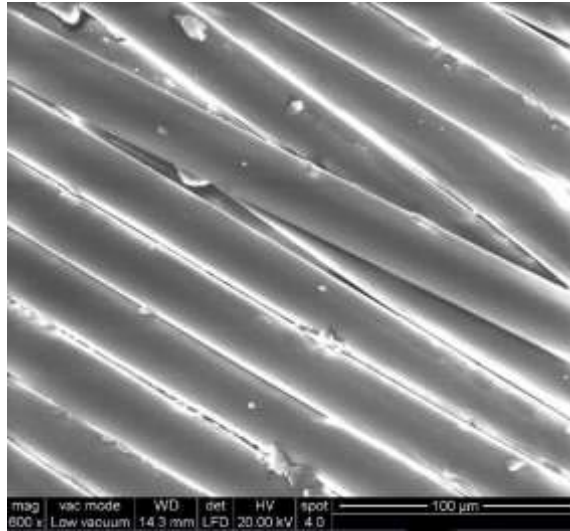


Figura 35 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

Corda dinamica Classic



Figura 36 New and exposed Dynamic Classic samples (two and three months).

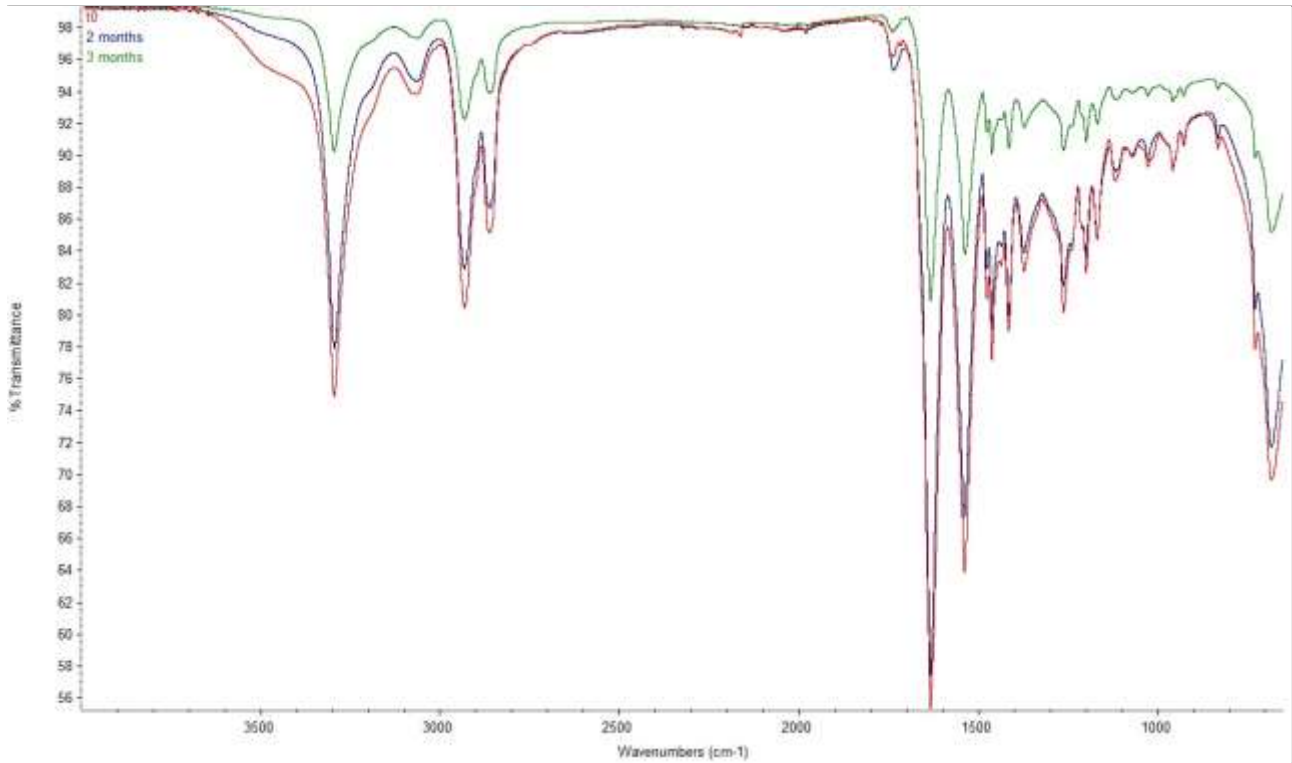


Figura 37 Comparison between FT-IR spectra of new dynamic Classic and the same sample after exposure (2 and 3 months).

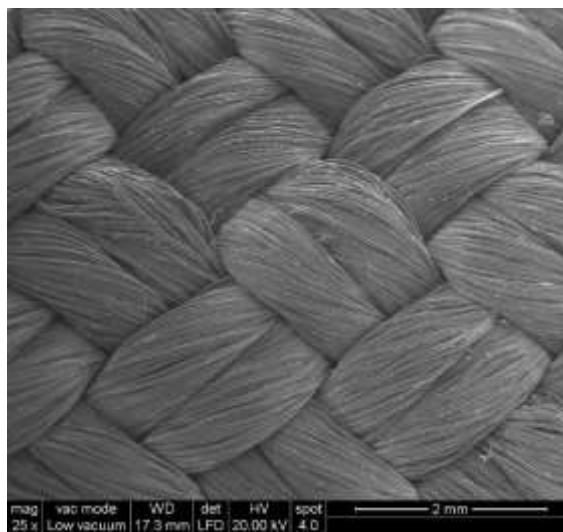


Figura 38 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

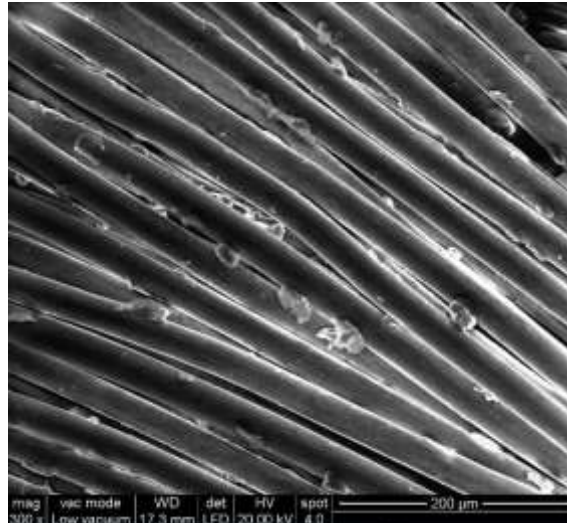


Figura 39 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

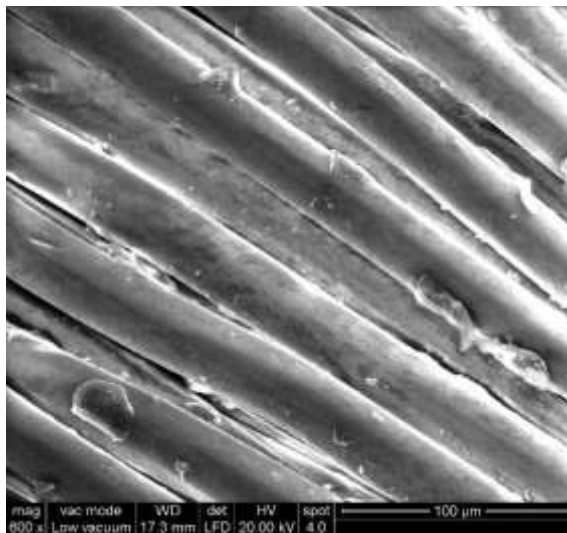


Figura 40 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

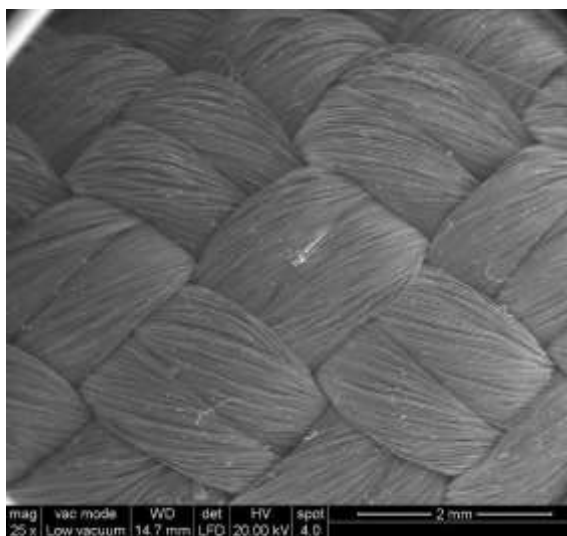


Figura 41 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

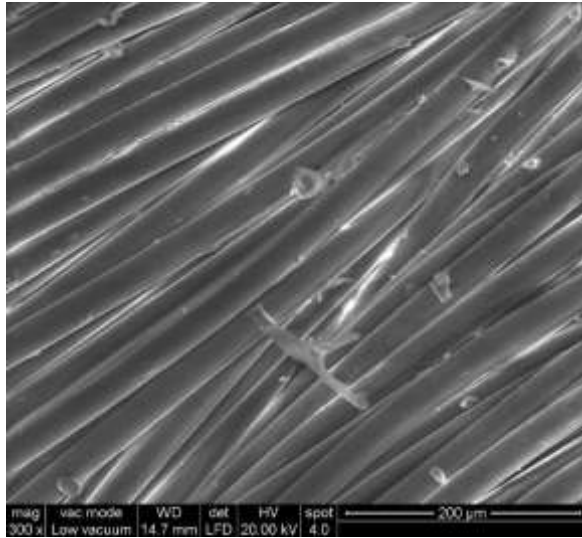


Figura 42 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

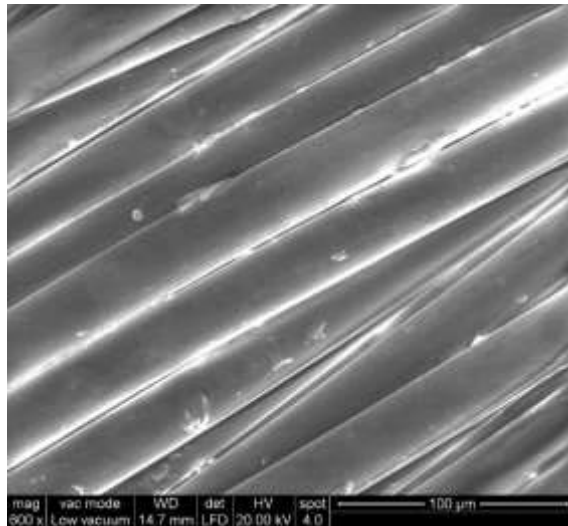


Figura 43 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

Corda dinamica DRY



Figura 44 New and exposed Dinamic Dry samples (two and three months).

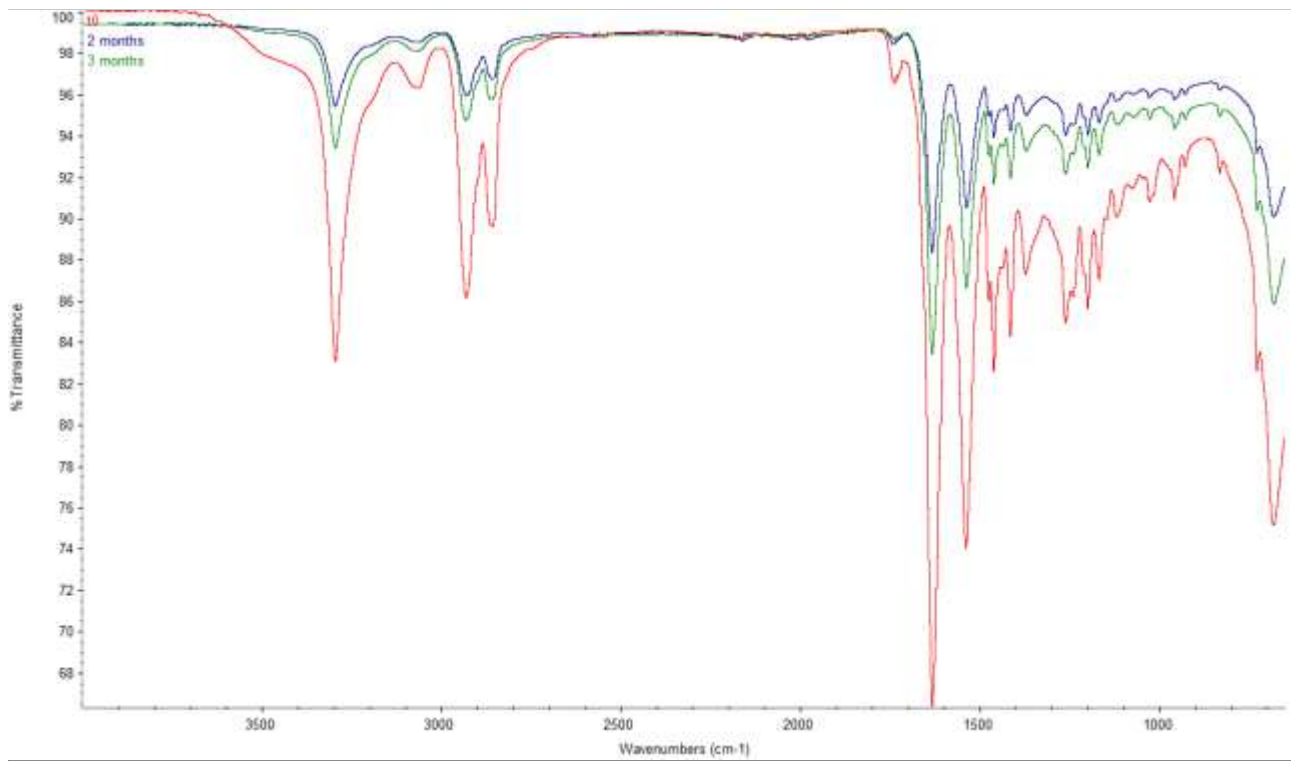


Figura 45 Comparison between FT-IR spectra of new dinamic Dry and the same sample after exposure (2 and 3 months).

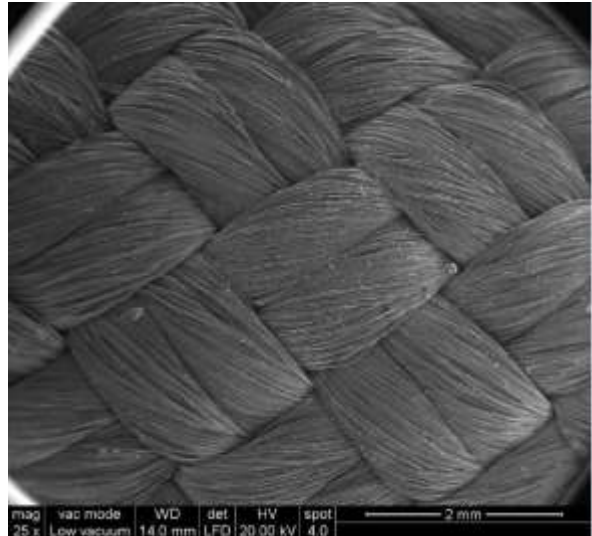


Figura 46 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

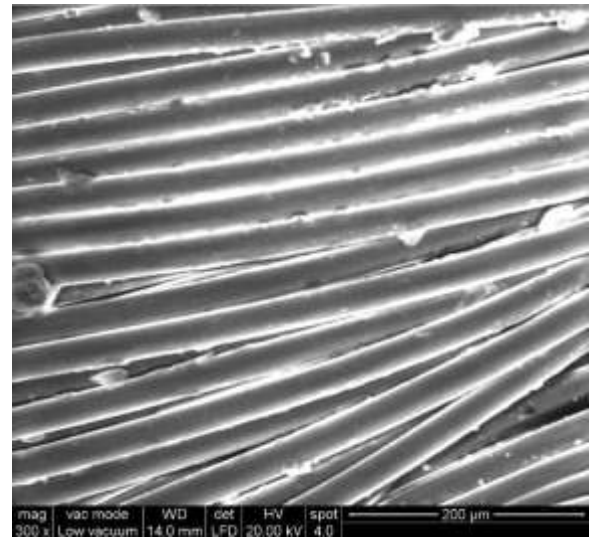


Figura 47 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

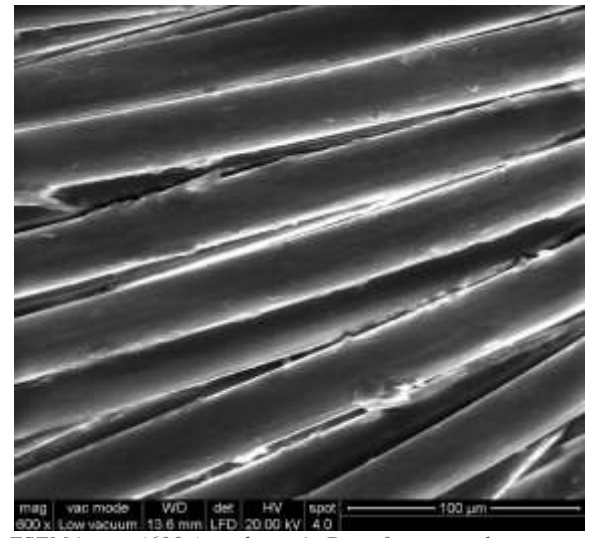


Figura 48 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

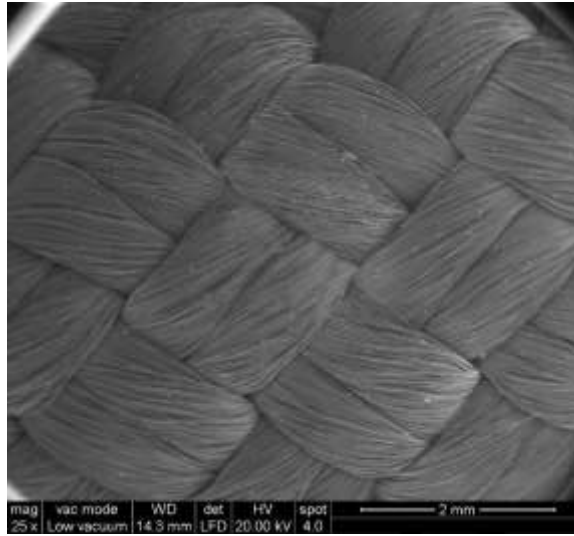


Figura 49 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

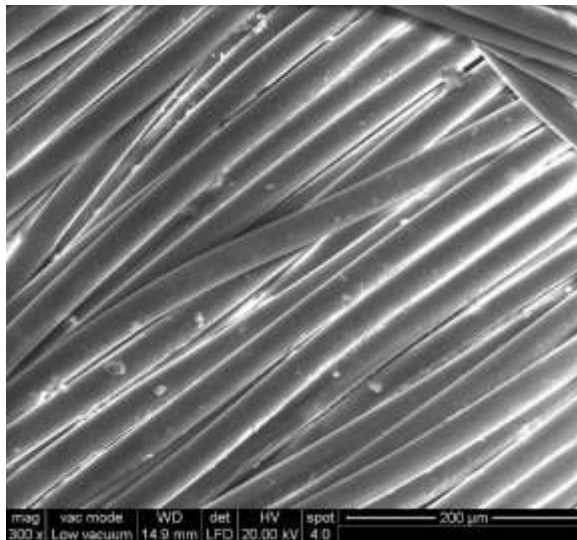


Figura 50 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

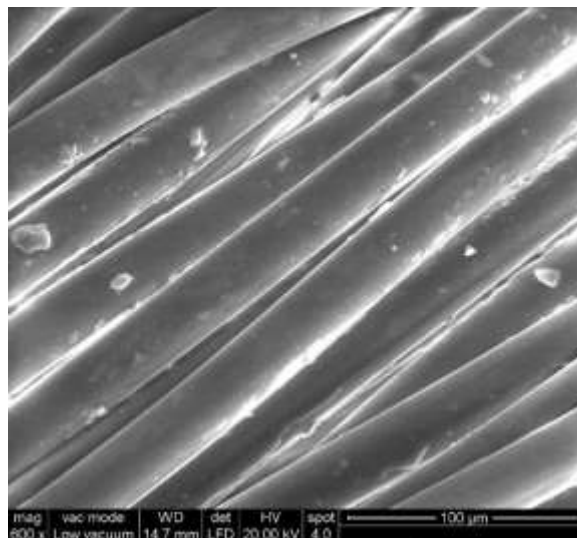


Figura 51 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

Sling Uhmwpe



Figura 52 New and exposed Mammut Contact Sling (2 months).

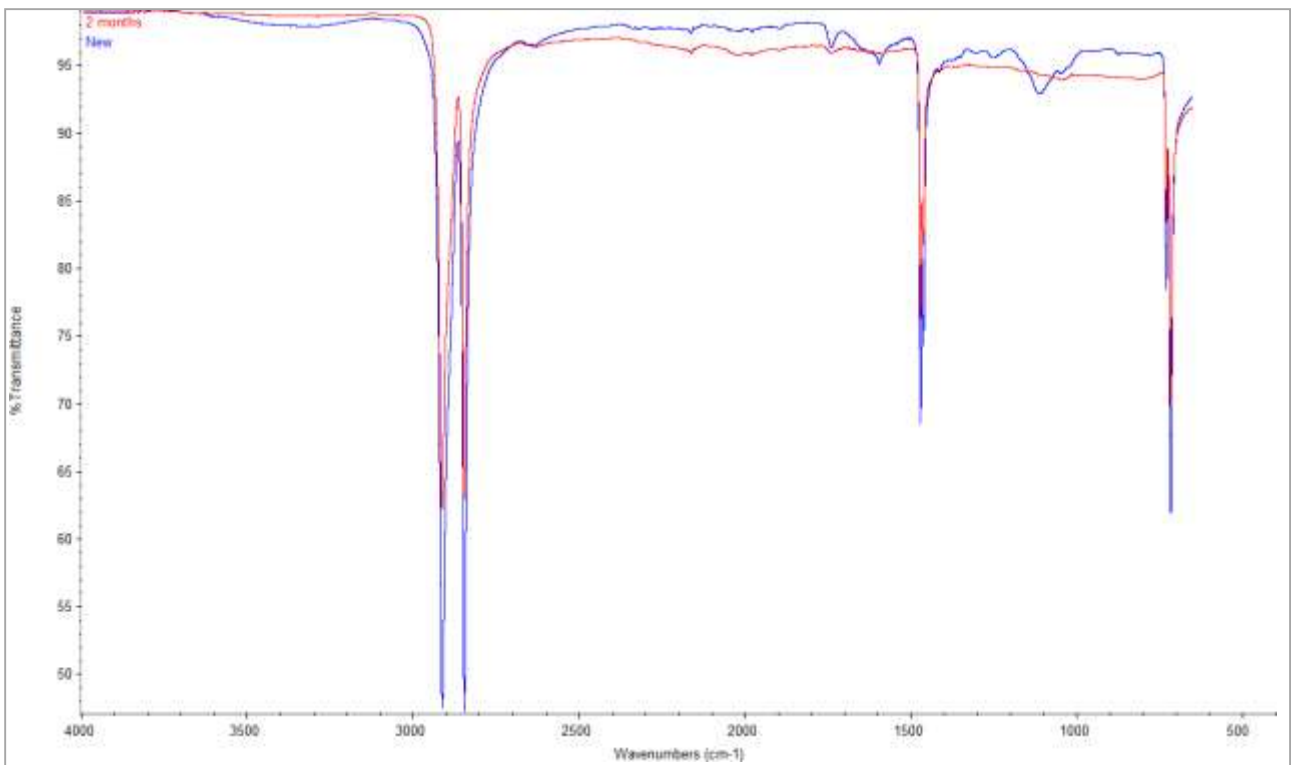


Figura 53 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE Contact Sling and the exposed sample (2 months).

Cordino Kevlar



Figura 54 New and exposed Kevlar (2 months).

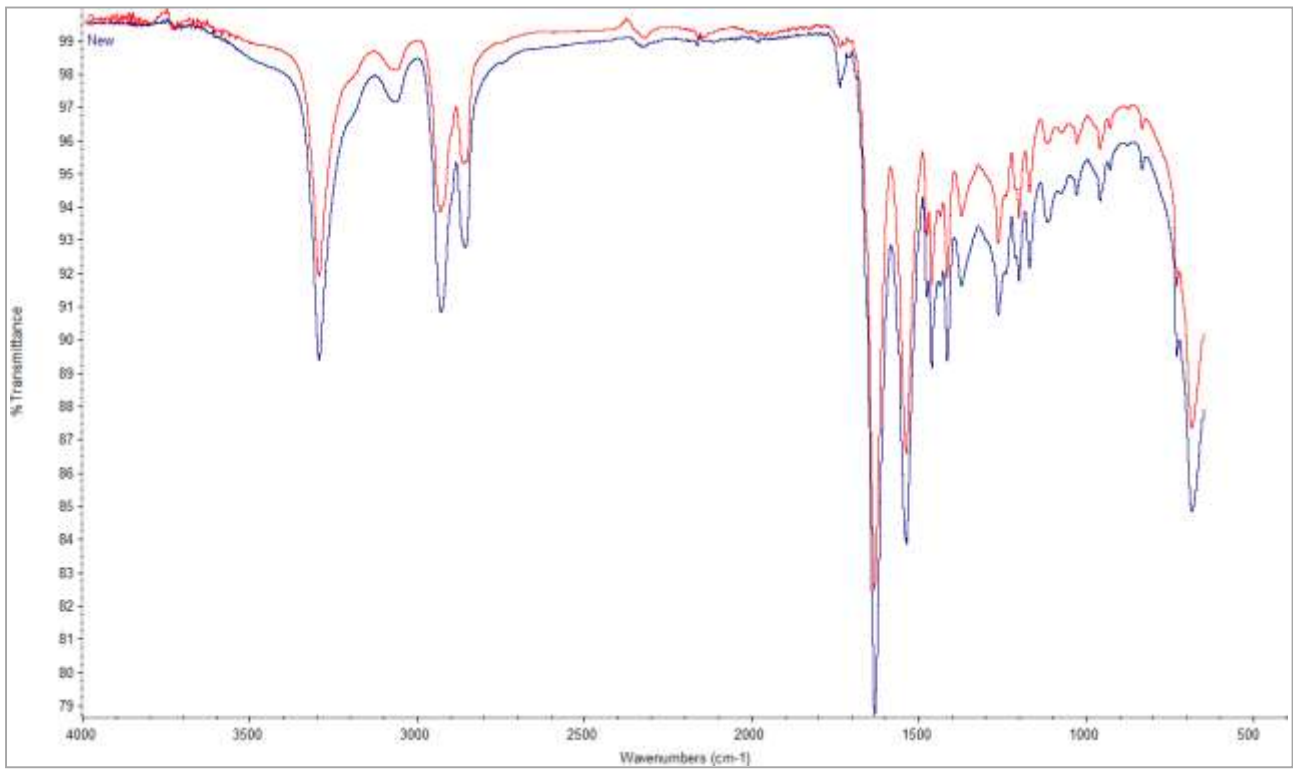


Figura 55 Comparison between FT-IR spectra of new Kevlar and the exposed sample (2 months).

Nylon Sling

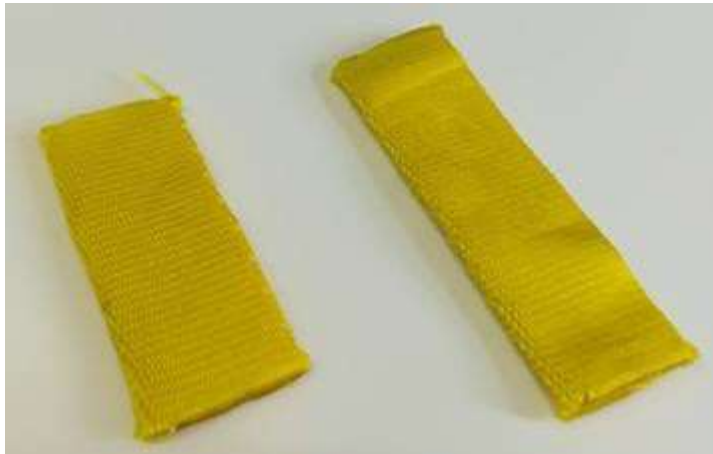


Figura 56 New and exposed Nylon slings (2 months).

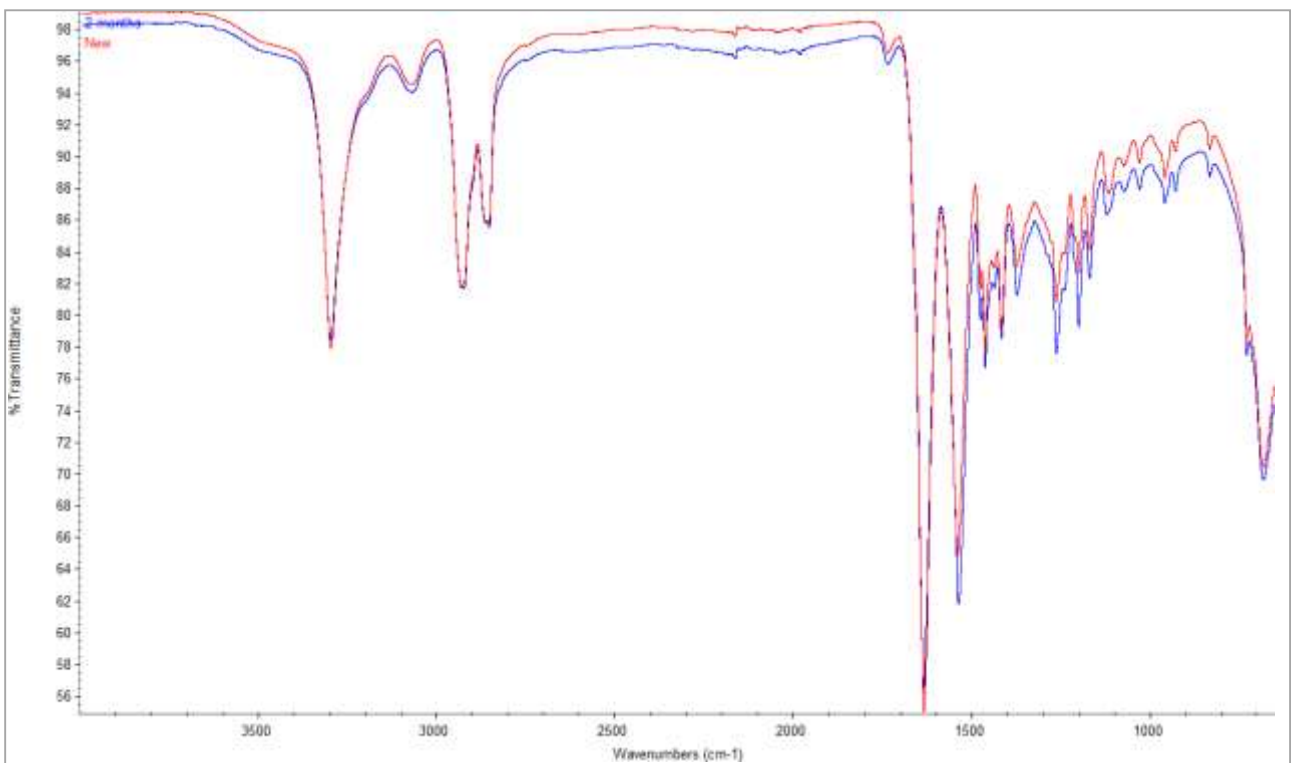


Figura 57 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon slings and the exposed sample (2 months).

Risultati caratterizzazione campioni sottoposti ad invecchiamento UV accelerato (Q-UV test)

Campioni prodotti ad Innsbruck:

- ✓ **Corda dinamica Classic** (dopo invecchiamento UV: 1-2-3-4 settimane): filati costituenti la corda di diverso colore (Bianco, Azzurro, Blu, Viola e cuore della corda)
- ✓ **Corda dinamica Dry** (dopo invecchiamento UV: 1-2-3-4 settimane): filati costituenti la corda di diverso colore (Giallo, Blu, Viola e cuore della corda)

Corda dinamica CLASSIC

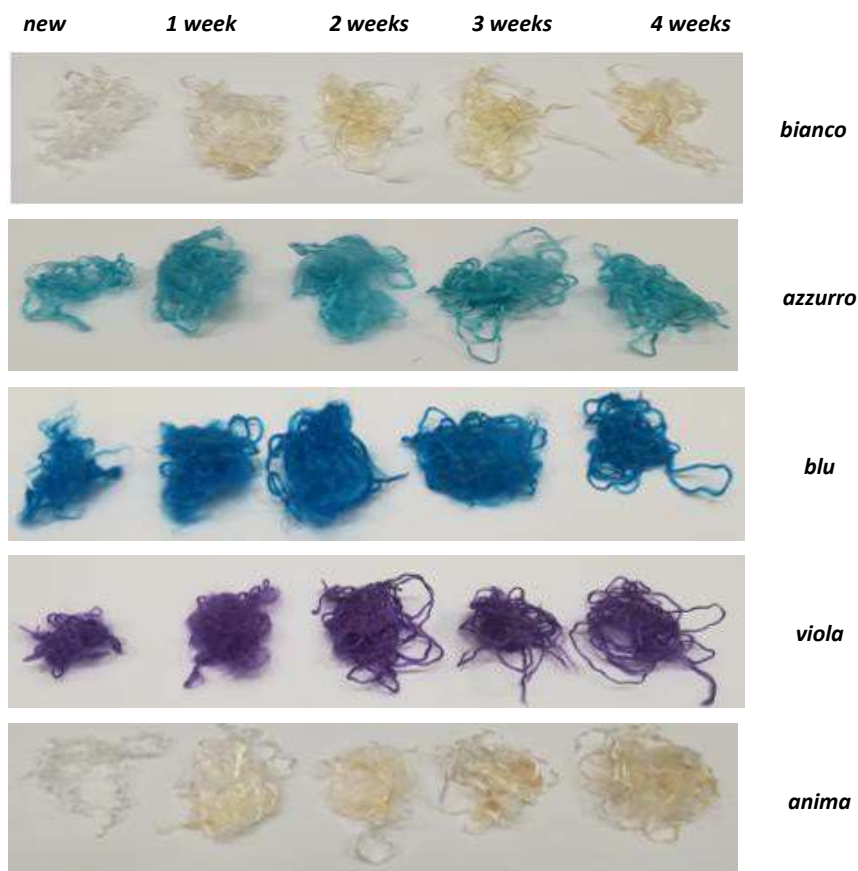


Figura 58 Classic yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

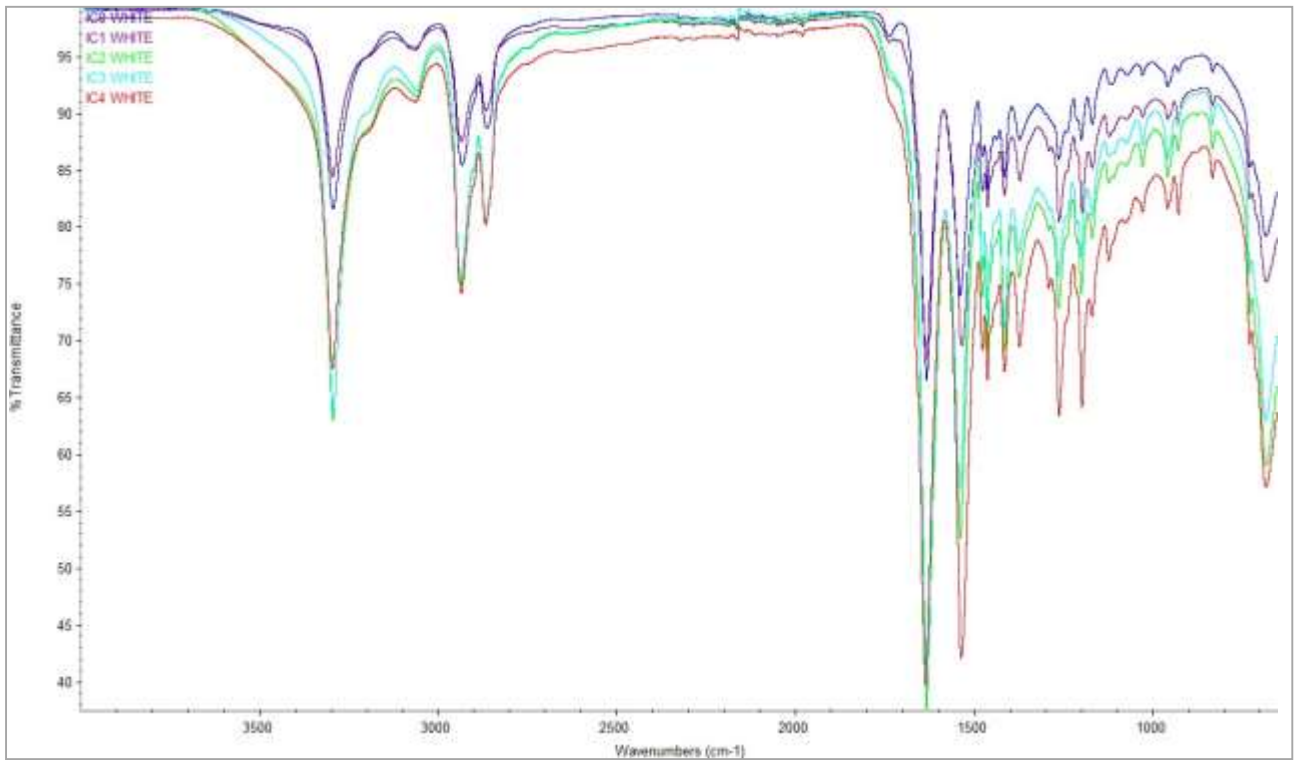


Figura 59 Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

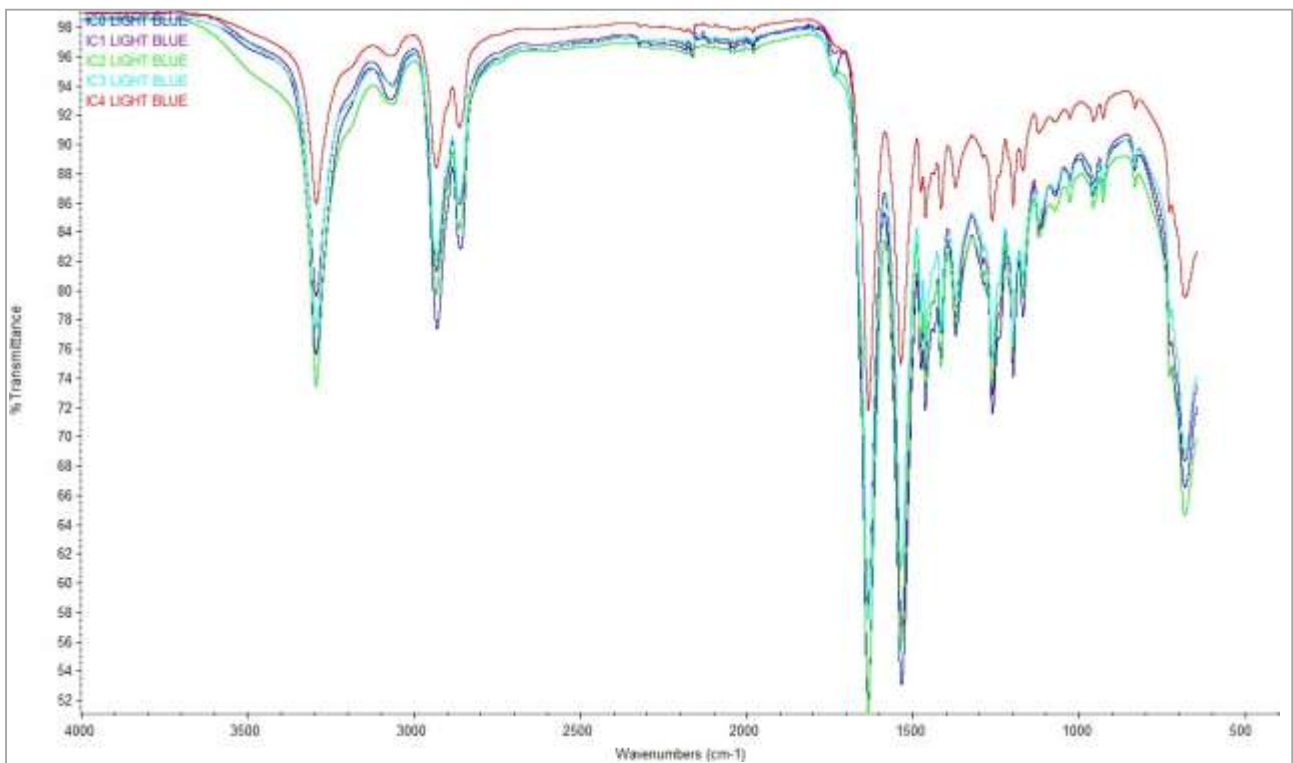


Figura 60 Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

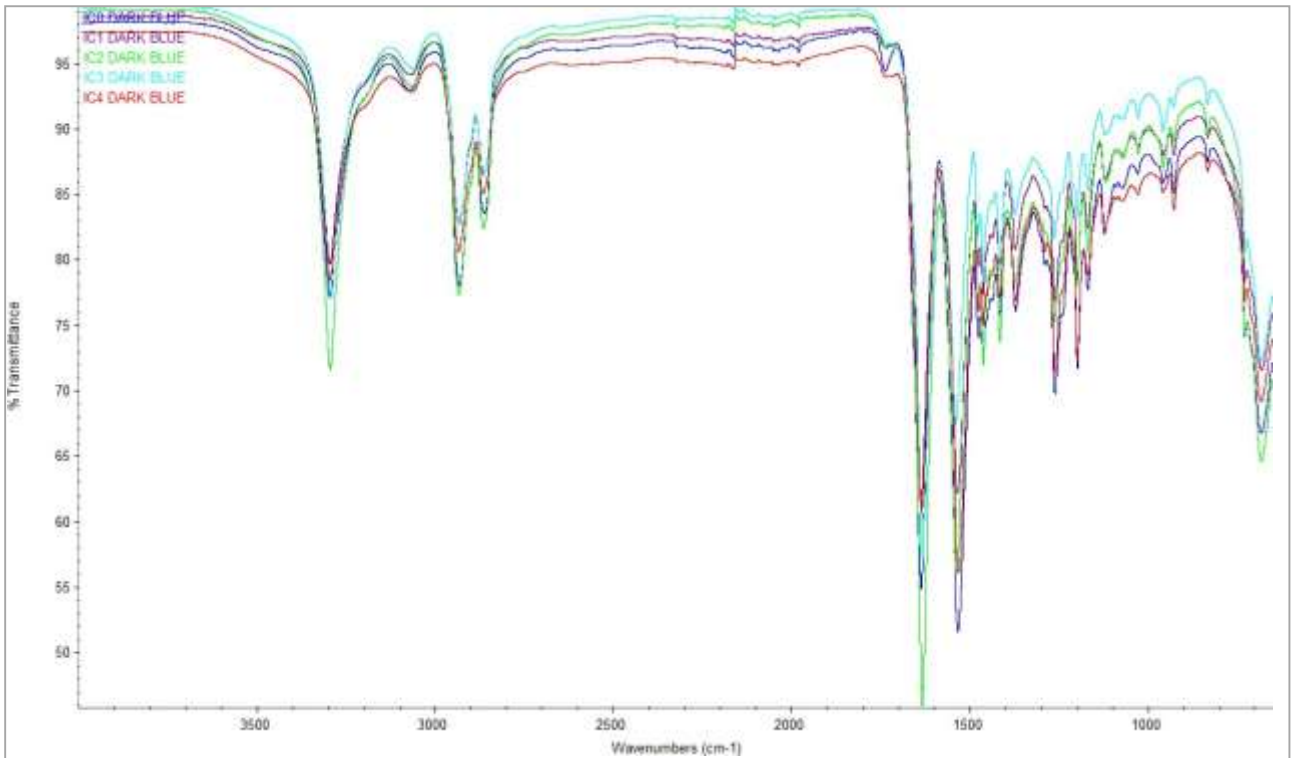


Figura 61 Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

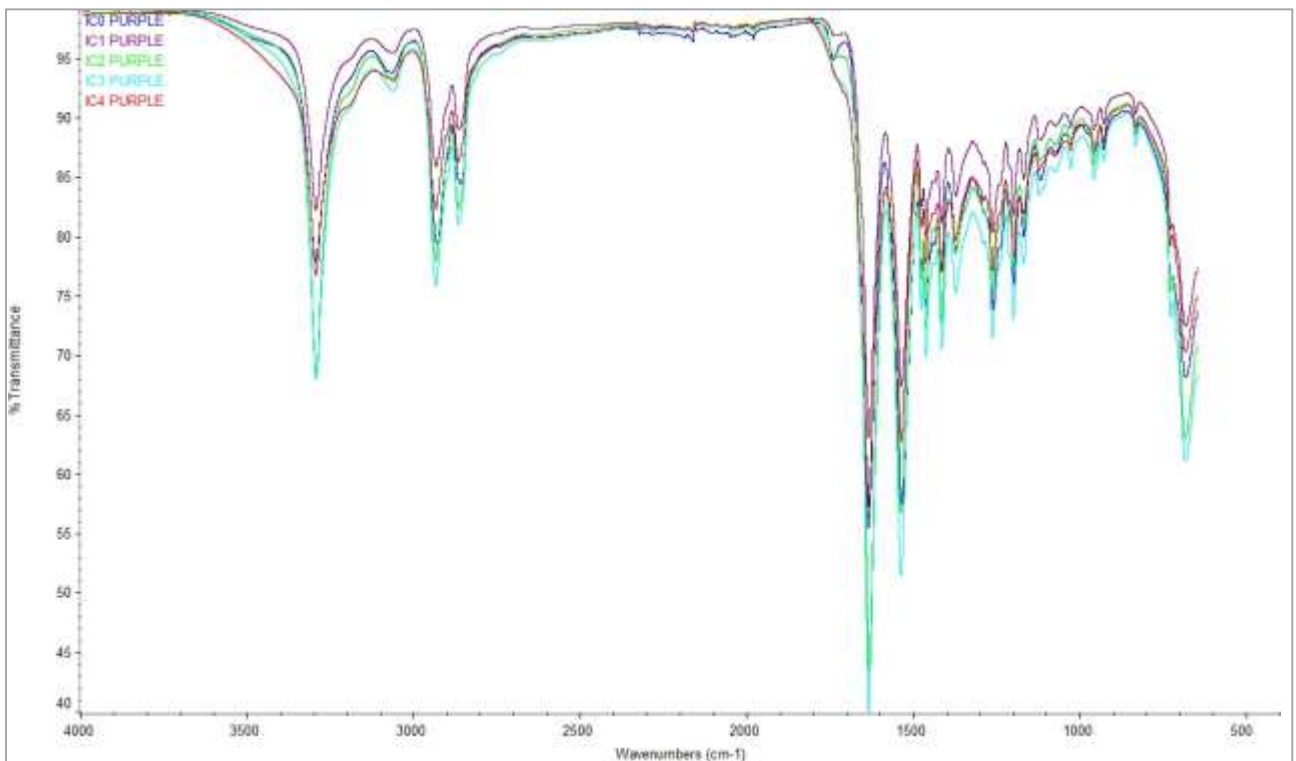


Figura 62 Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

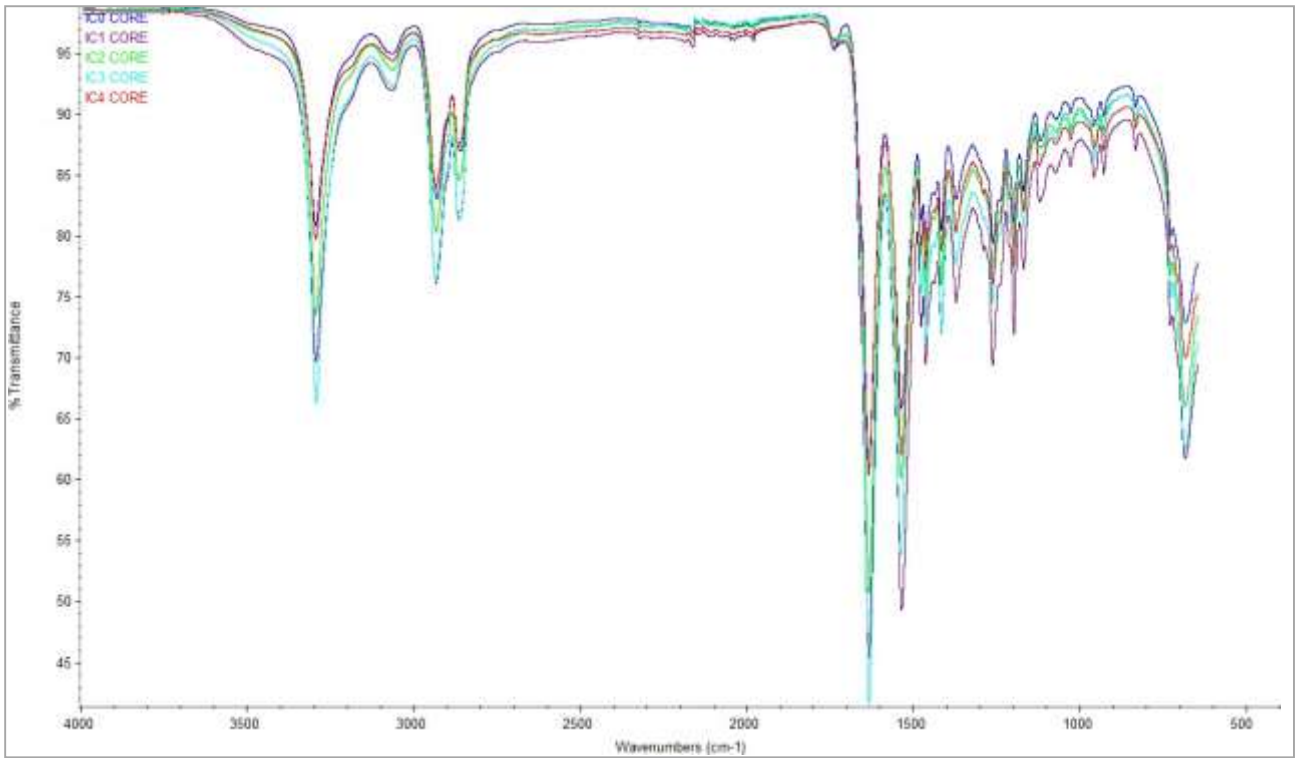


Figura 63 Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

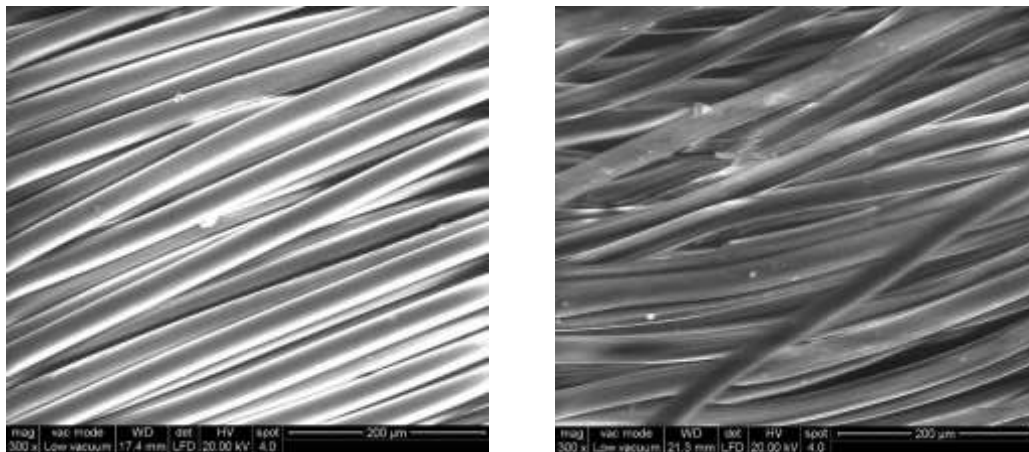


Figura 64: ESEM image (300x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

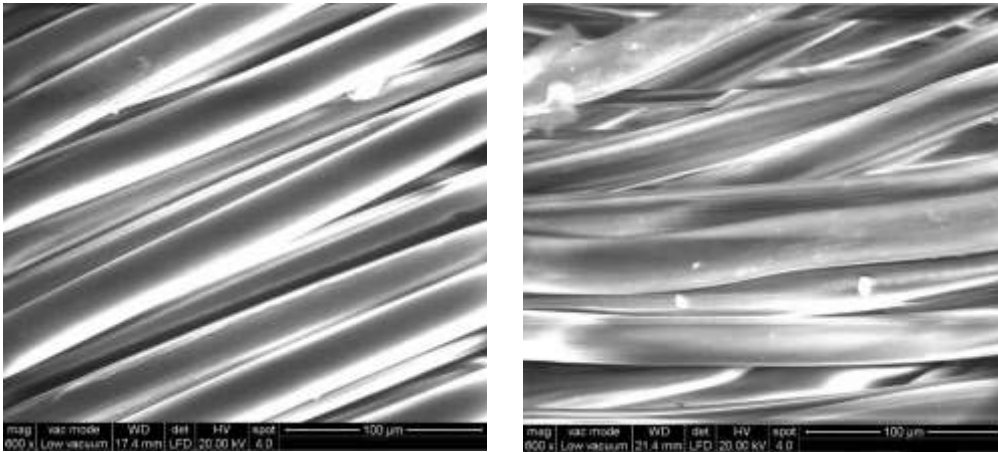


Figura 65: ESEM image (600x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

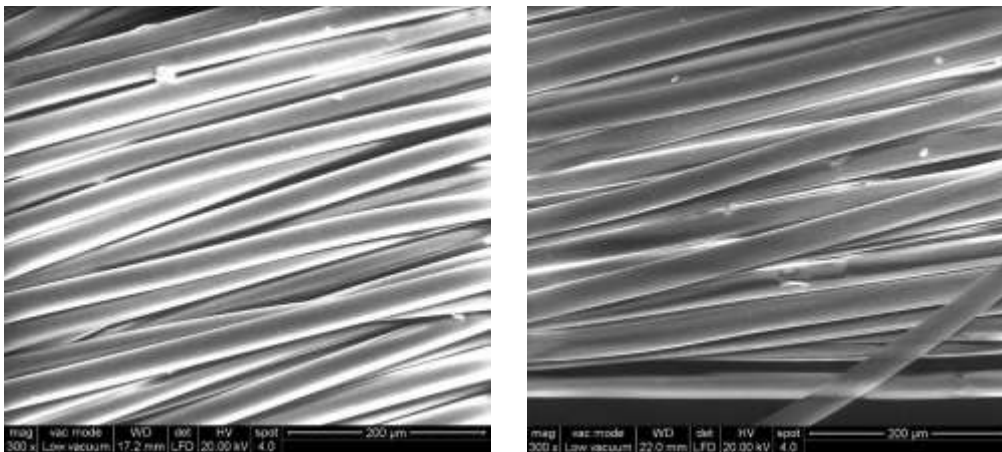


Figura 66: ESEM image (300x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

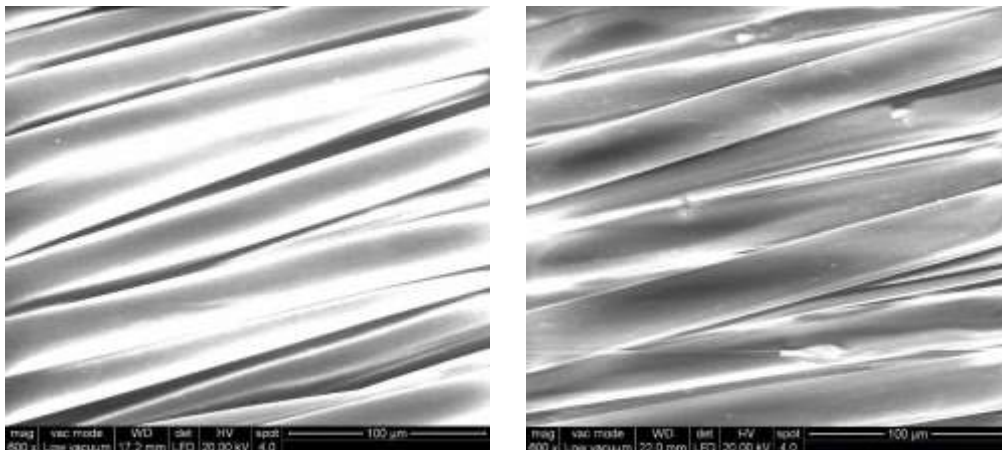


Figura 67: ESEM image (600x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

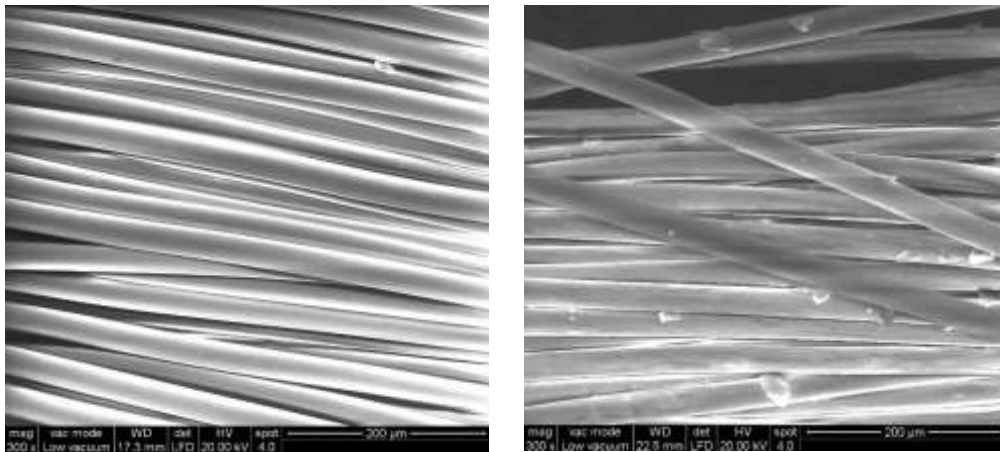


Figure 68: ESEM image (300x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

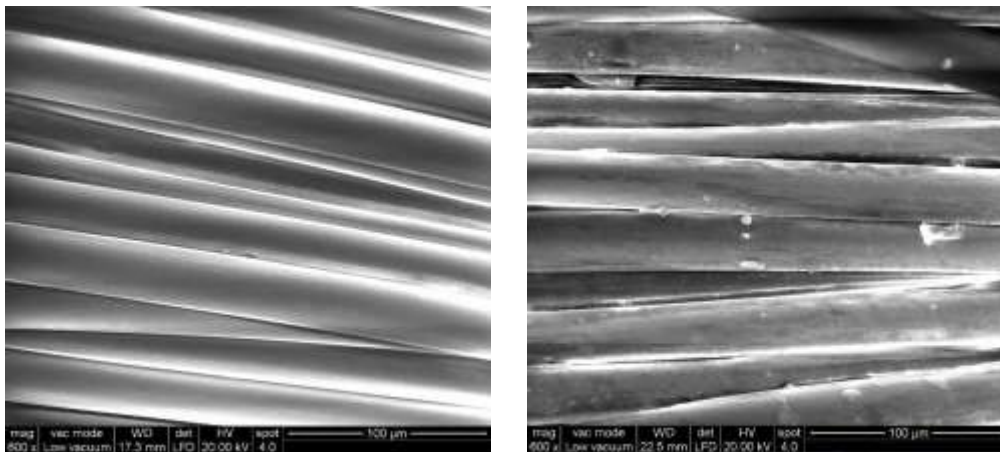


Figura 69: ESEM image (600x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

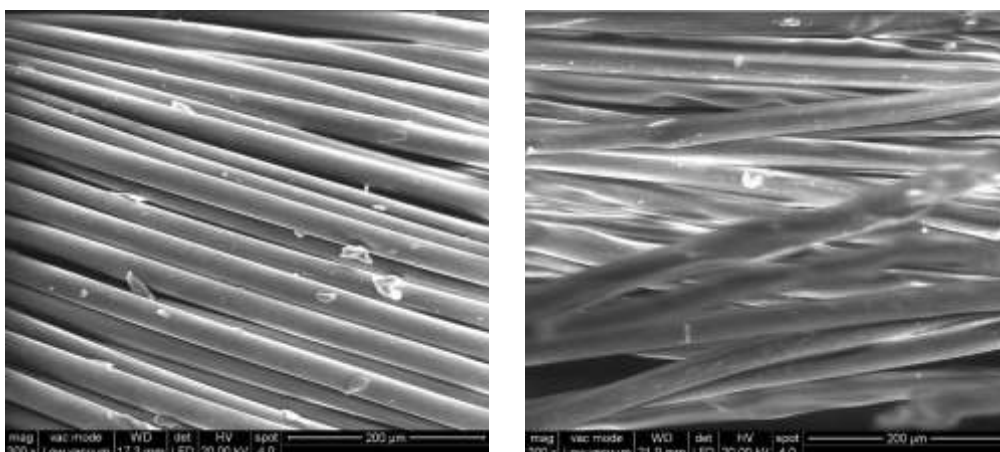


Figure 70: ESEM image (300x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

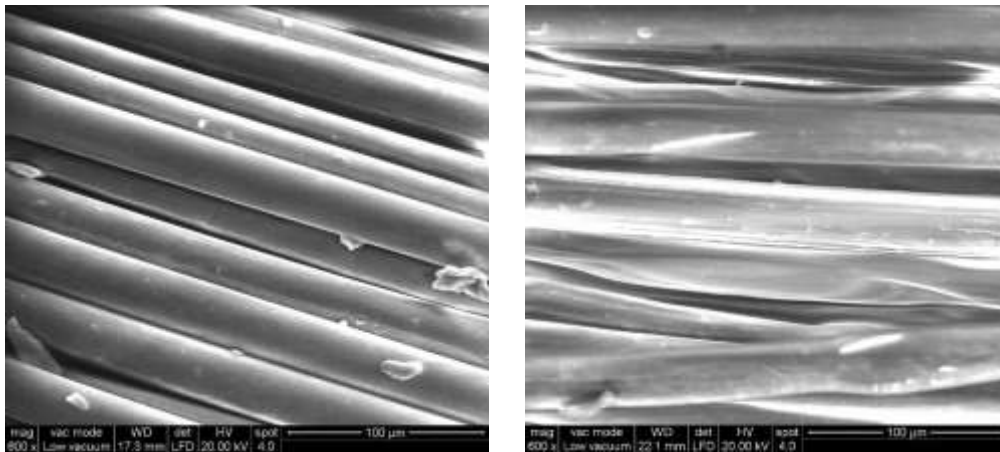


Figura 71: ESEM image (600x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

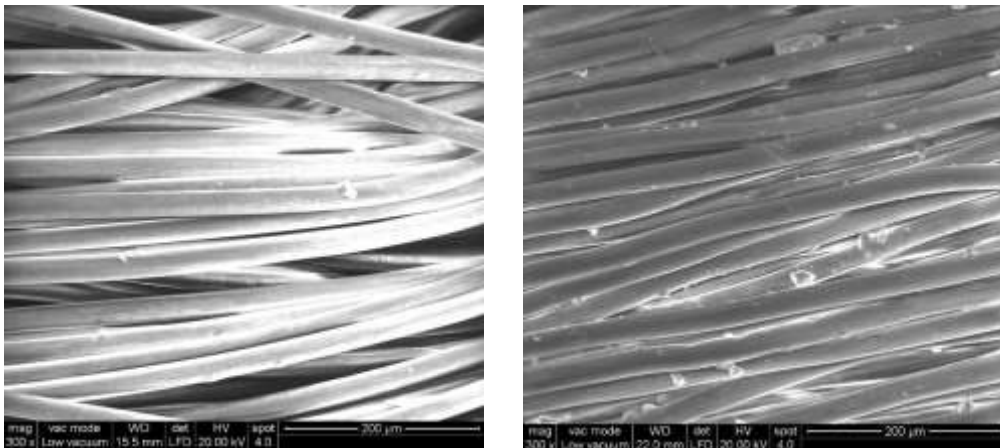


Figura 72: ESEM image (300x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

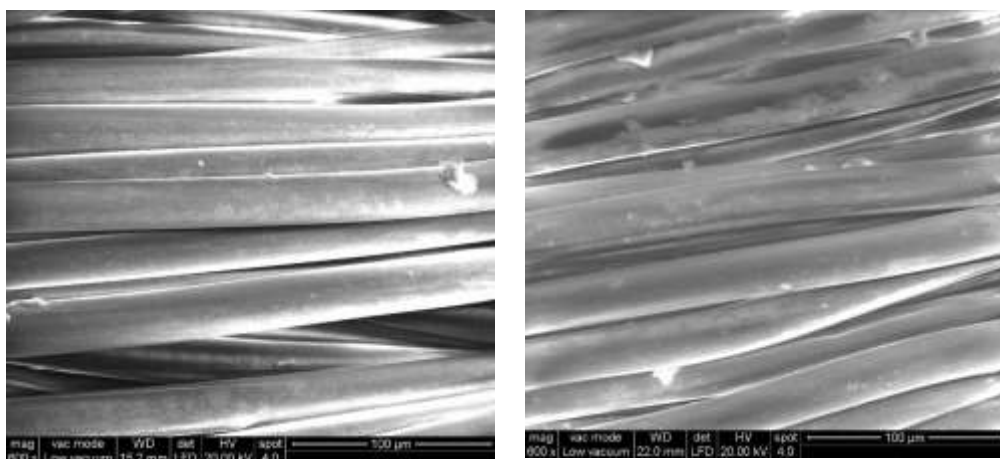


Figura 73: ESEM image (600x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Corda dinamica DRY

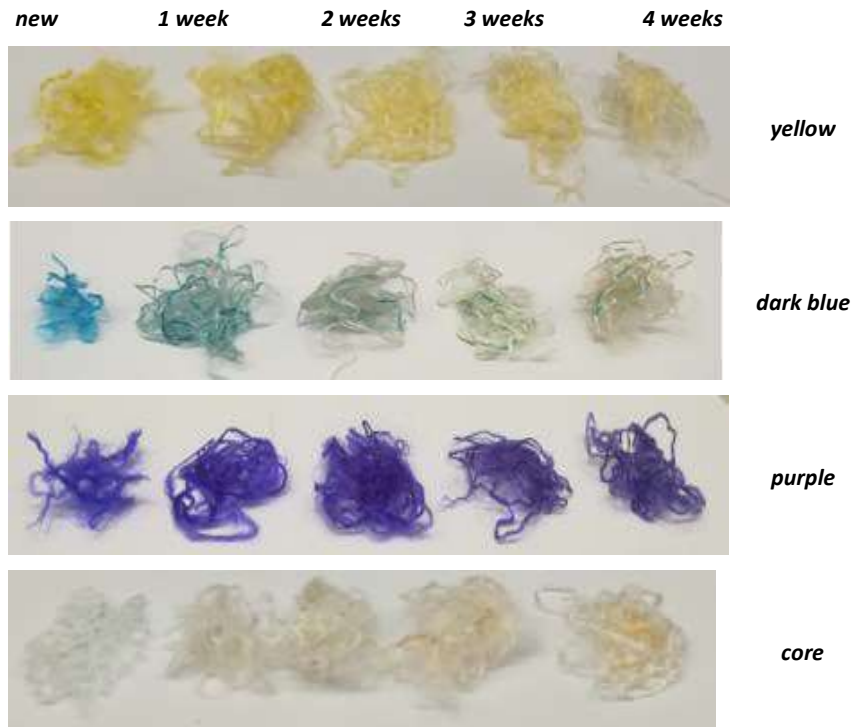


Figura 74: Dry yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

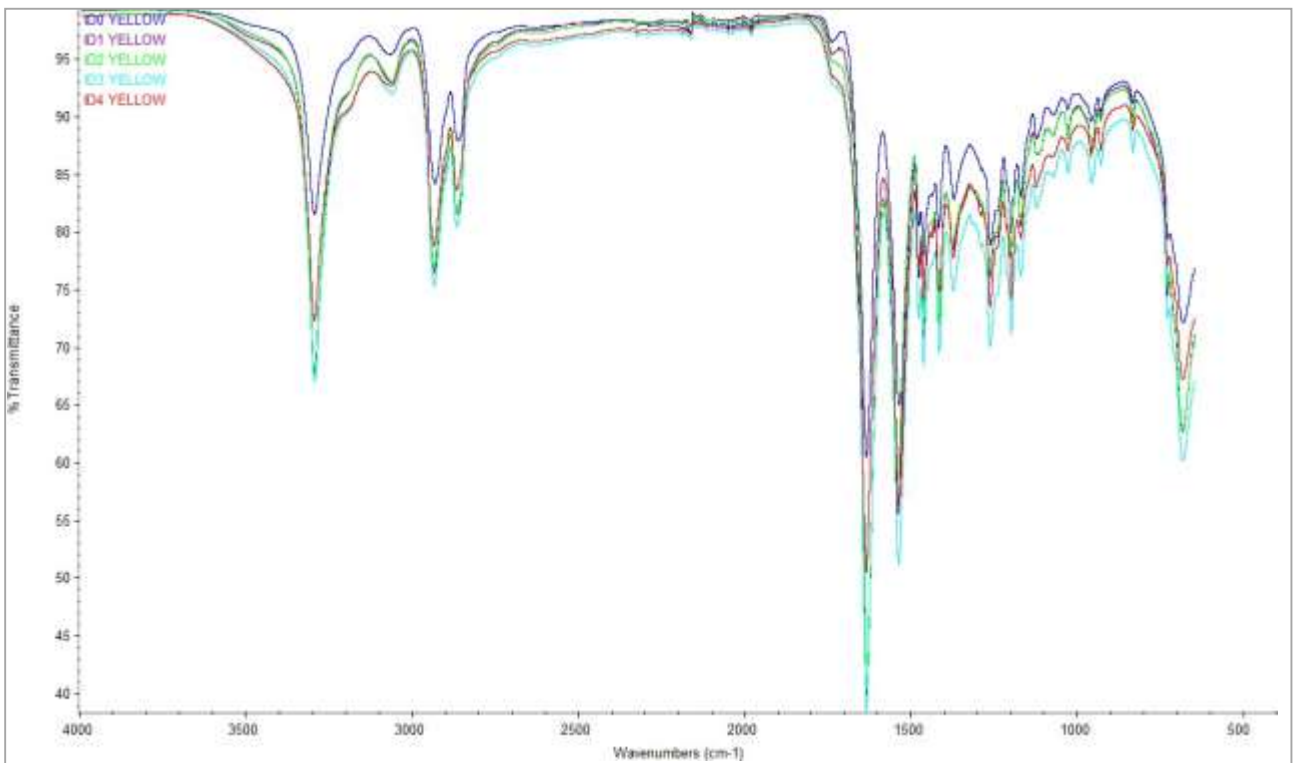


Figura 74: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

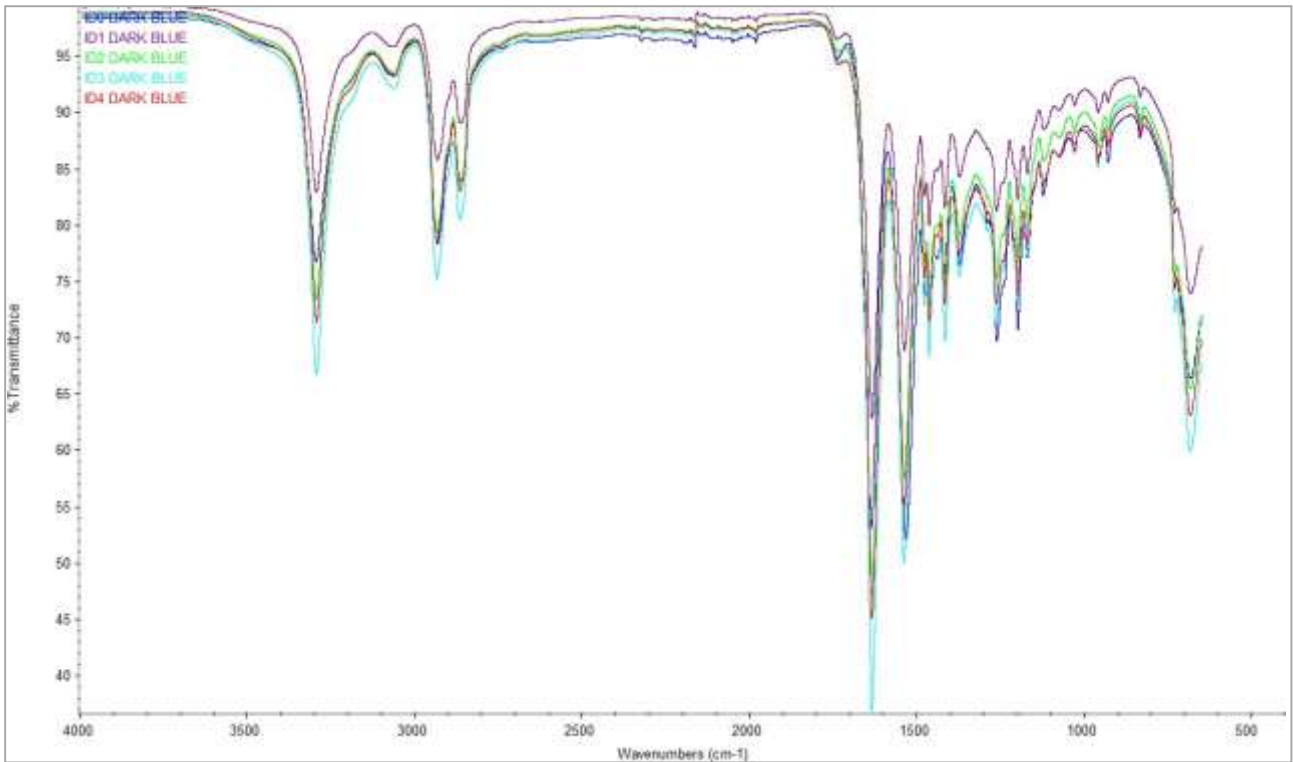


Figura 75: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

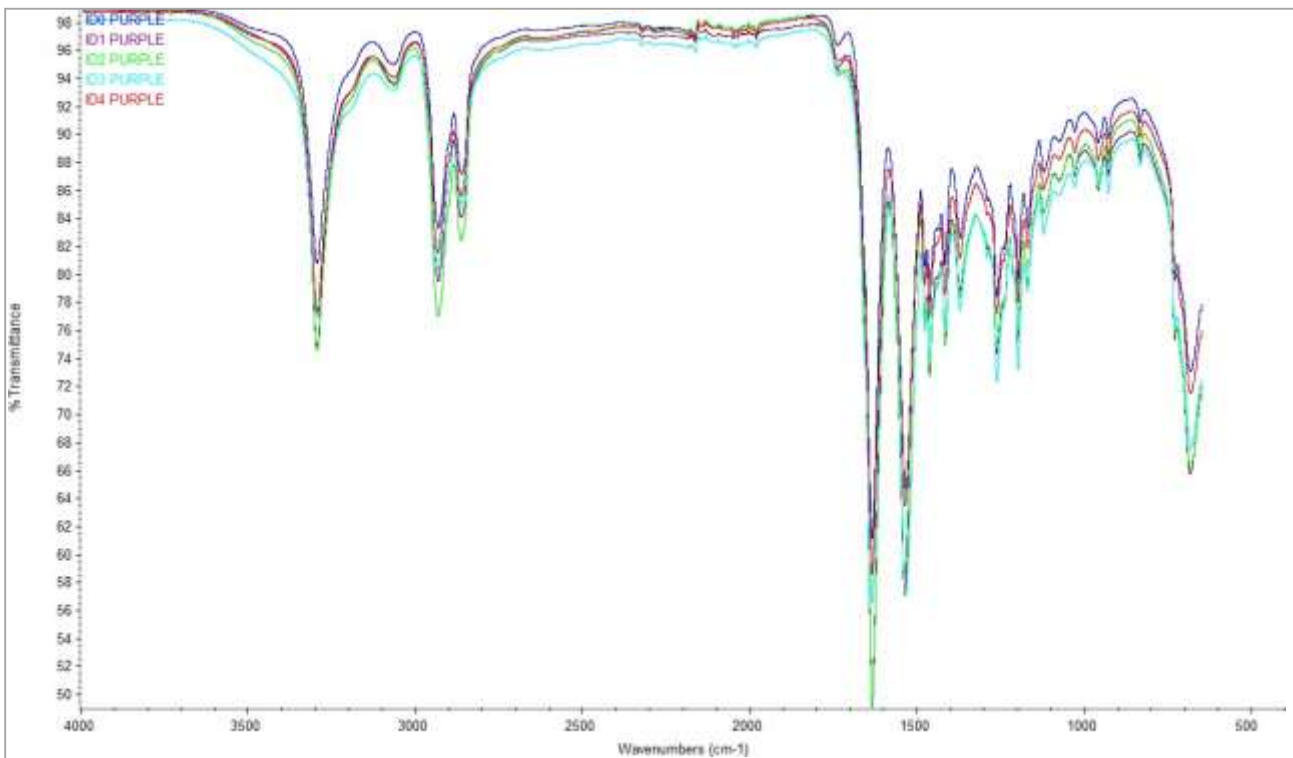


Figura 76: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

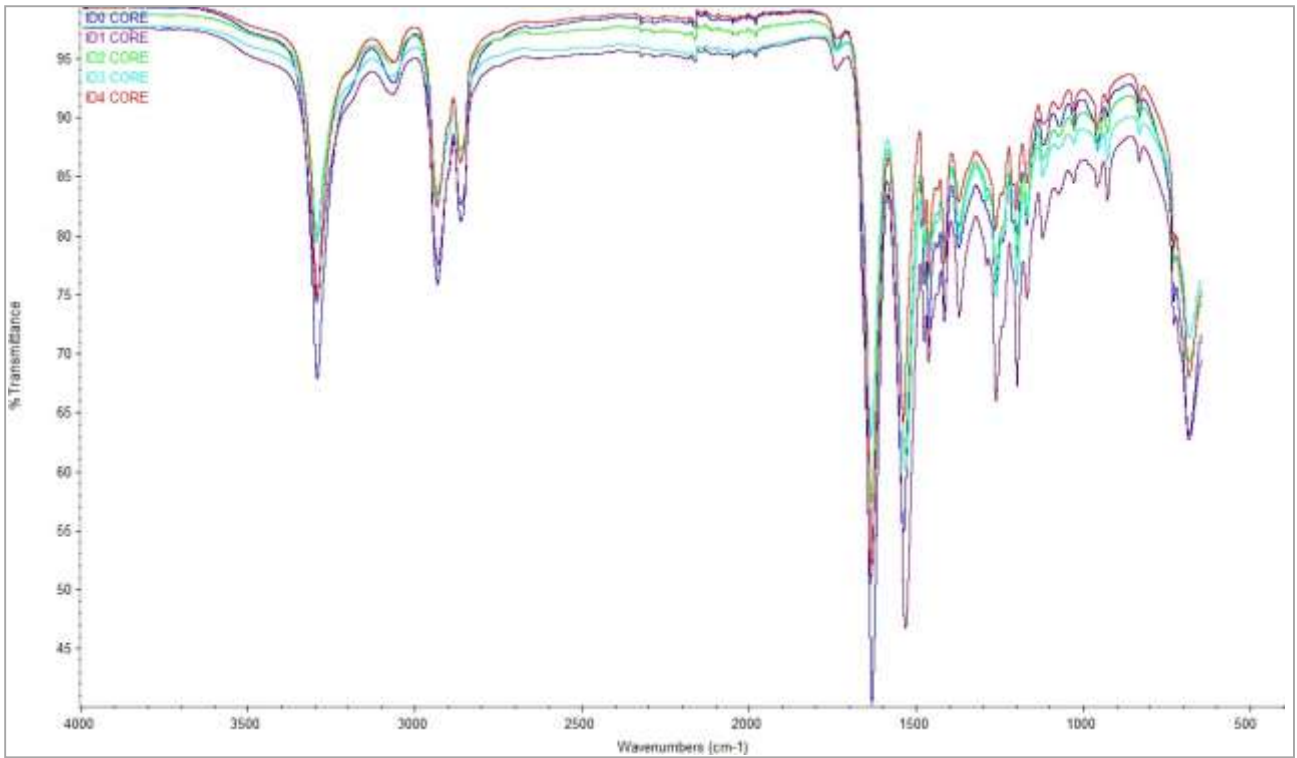


Figura 77: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

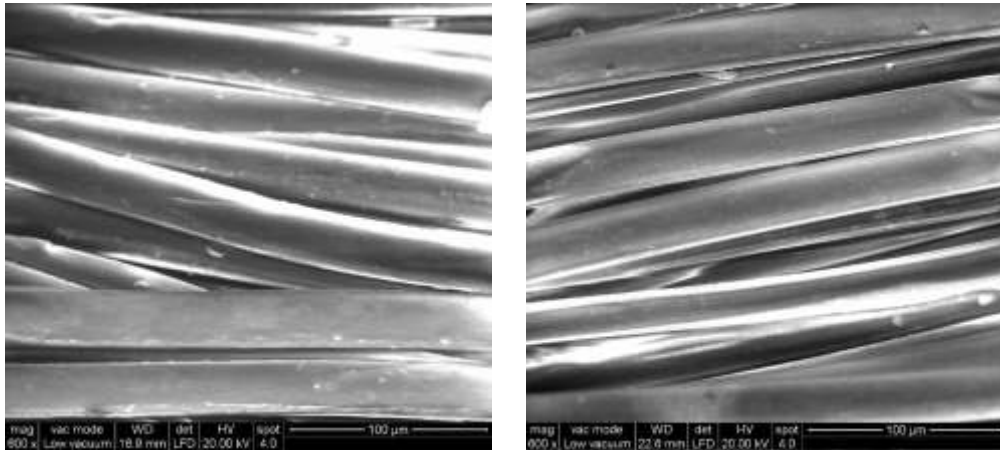


Figura 78: ESEM image (600x) on Dry yellow yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

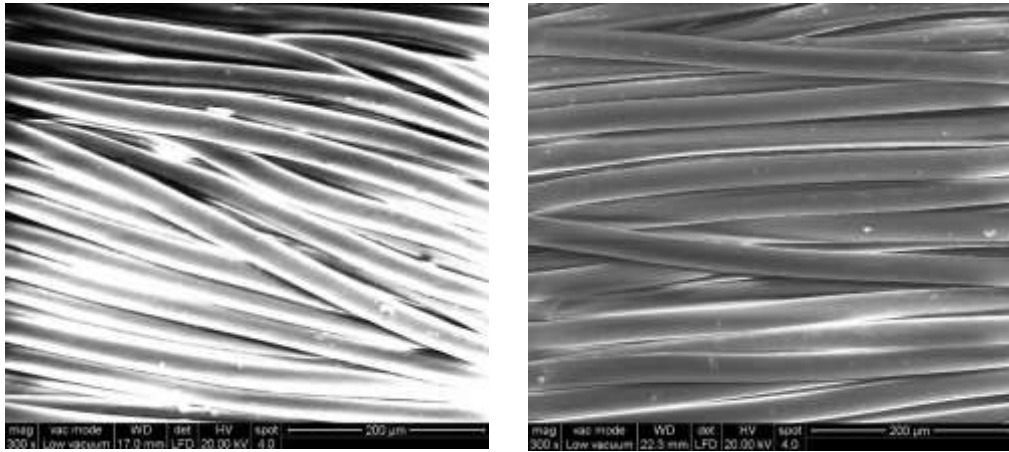


Figura 79: ESEM image (300x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

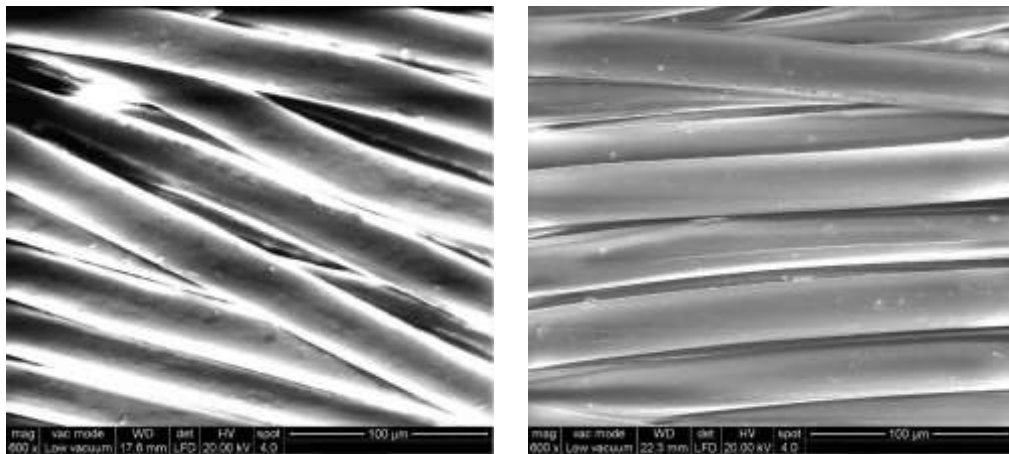


Figura 80: ESEM image (600x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

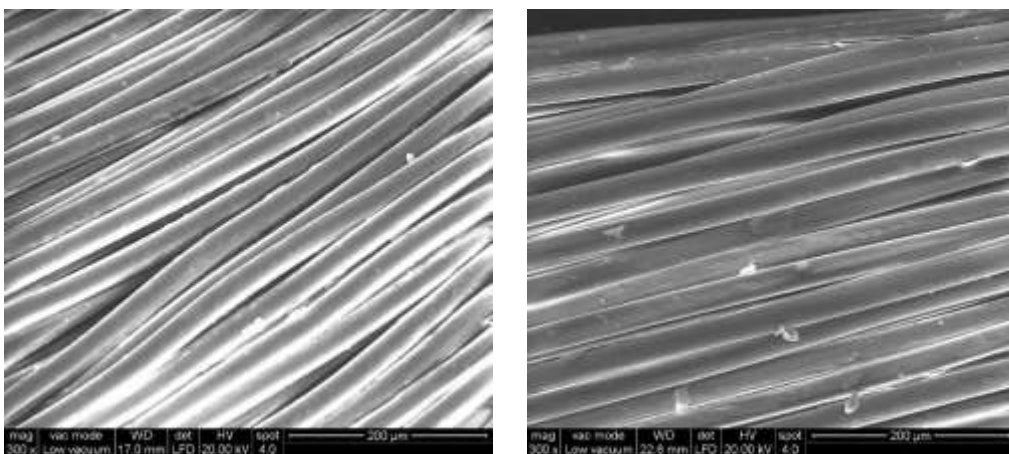


Figura 81: ESEM image (300x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

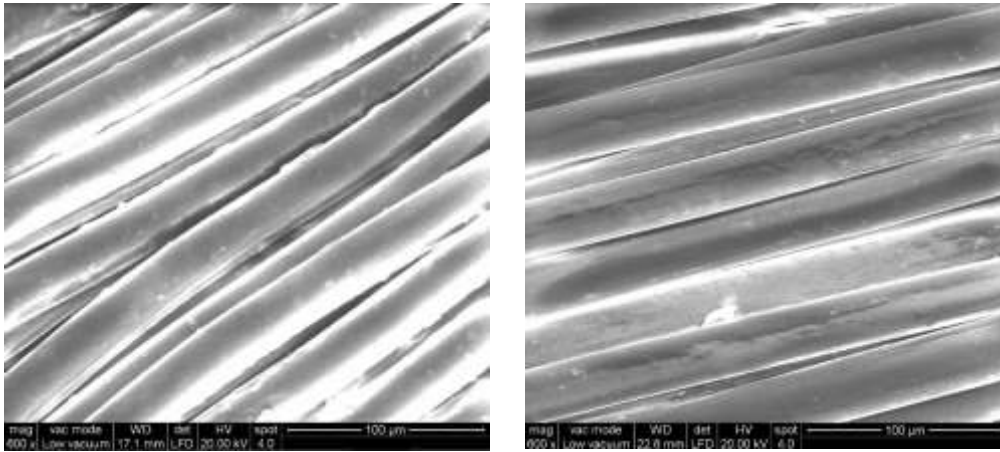


Figura 82: ESEM image (600x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

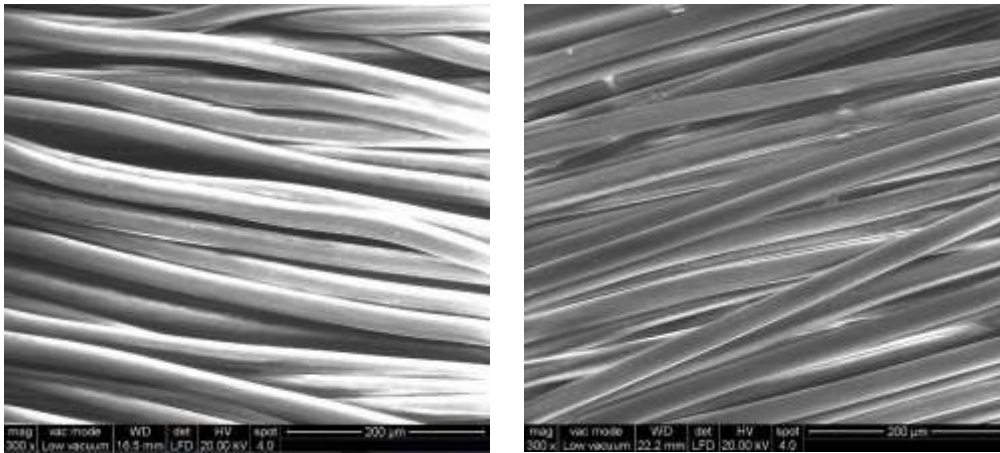


Figura 83: ESEM image (300x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

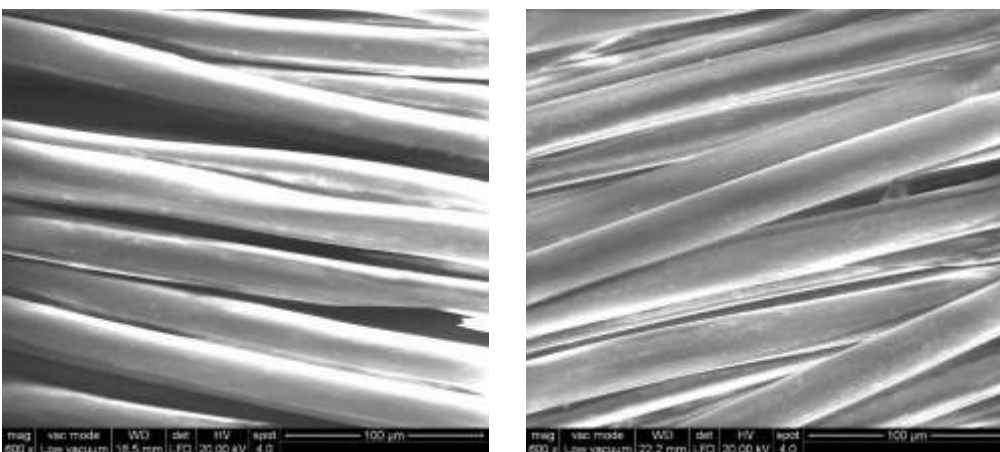


Figura 84: ESEM image (600x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Campioni prodotti a Padova

- ✓ **Corda dinamica Classic** (dopo invecchiamento UV: 100-350 h): filati costituenti la corda di diverso colore (Bianco, Azzurro, Blu, Viola e cuore della corda)
- ✓ **Corda dinamica Dry** (dopo invecchiamento UV: 100-350 h): filati costituenti la corda di diverso colore (Giallo, Blu, Viola e cuore della corda)

Lampada: UVA 340

Irradianza 0.76 W/m²

Temperatura: alternation of 8 hours at 50°C and 4 hours at 60°C.

Corda dinamica CLASSIC

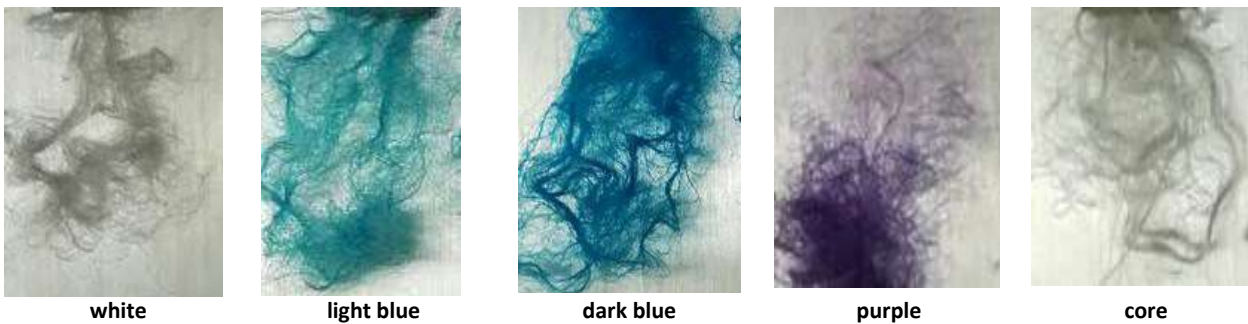
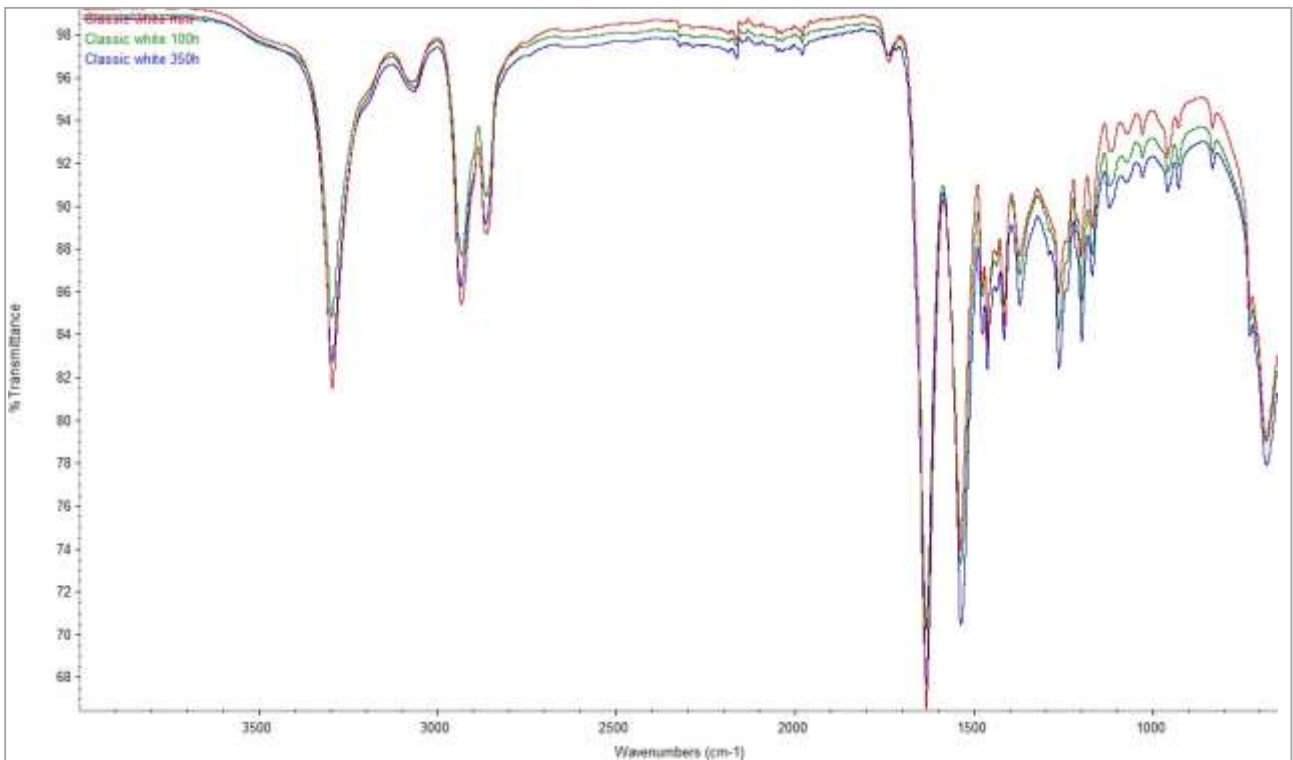


Figura 85: Classic yarns after UV exposure (350h)



*Figura 86: Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different **periods of UV***

exposure (100 – 350 h).

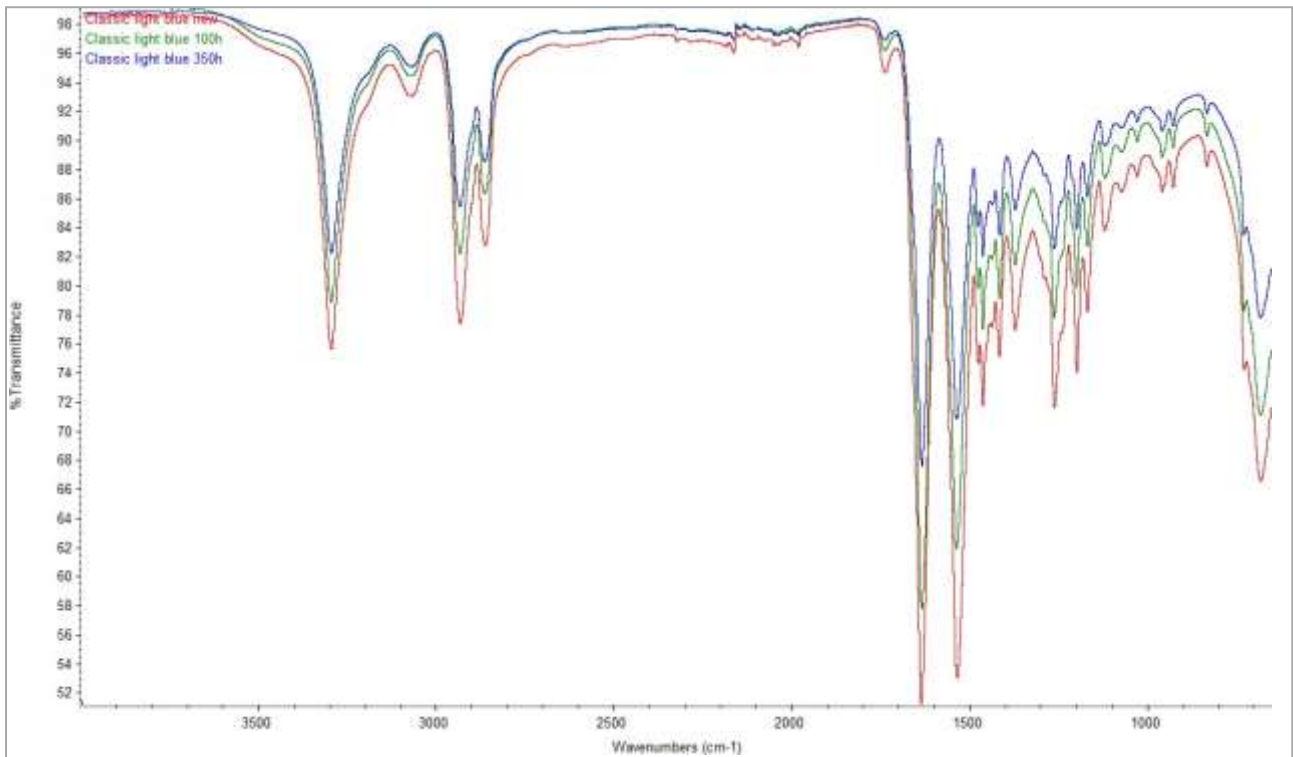


Figura 87: Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

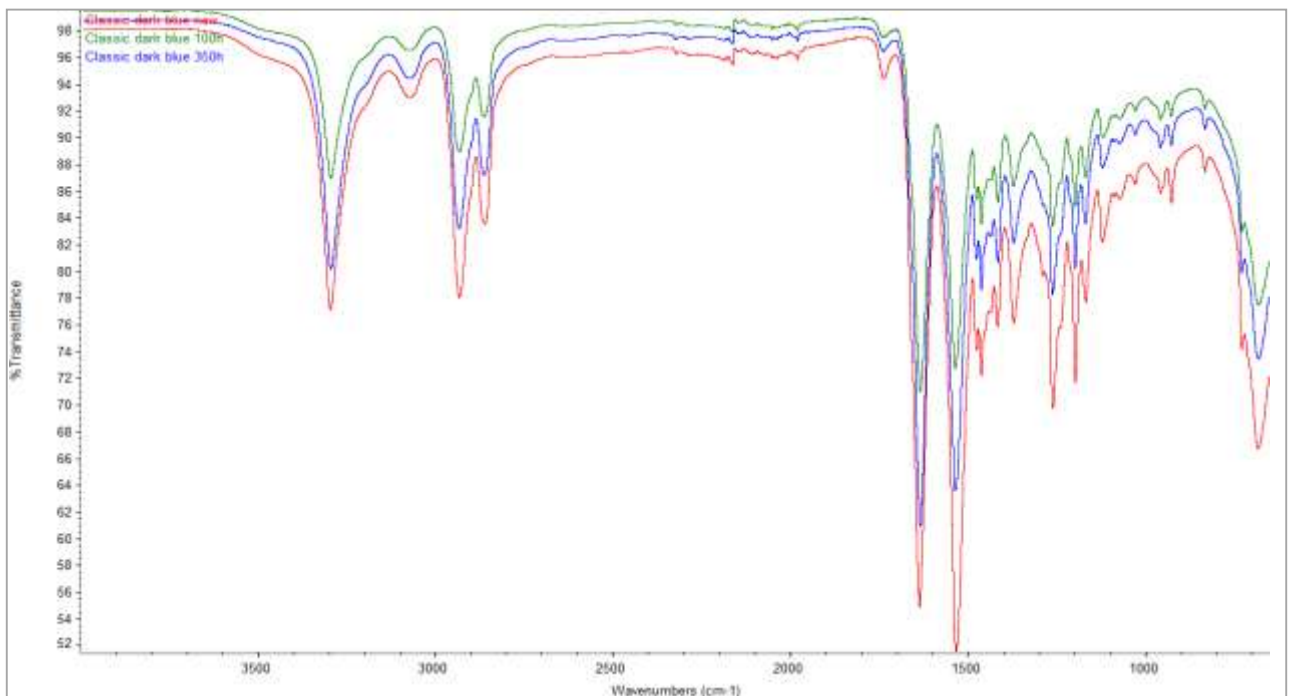


Figura 88: Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

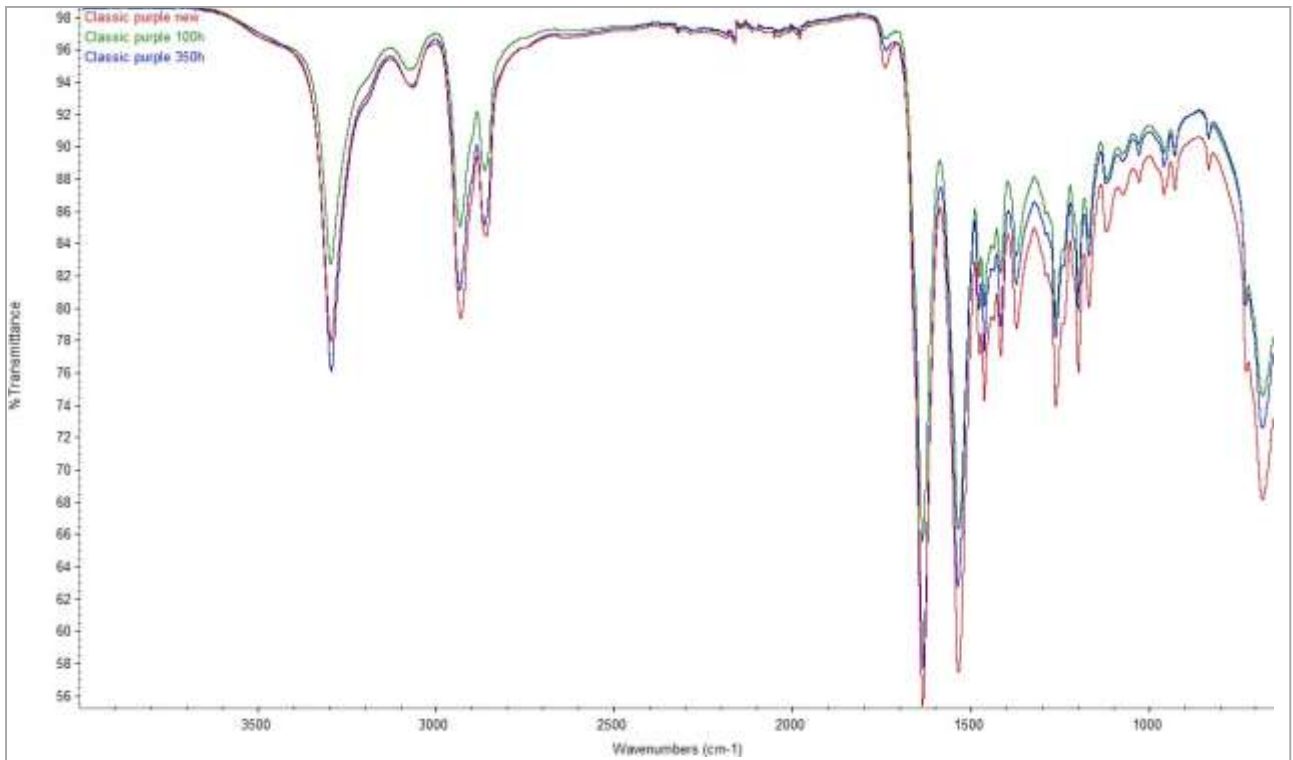


Figura 89: Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

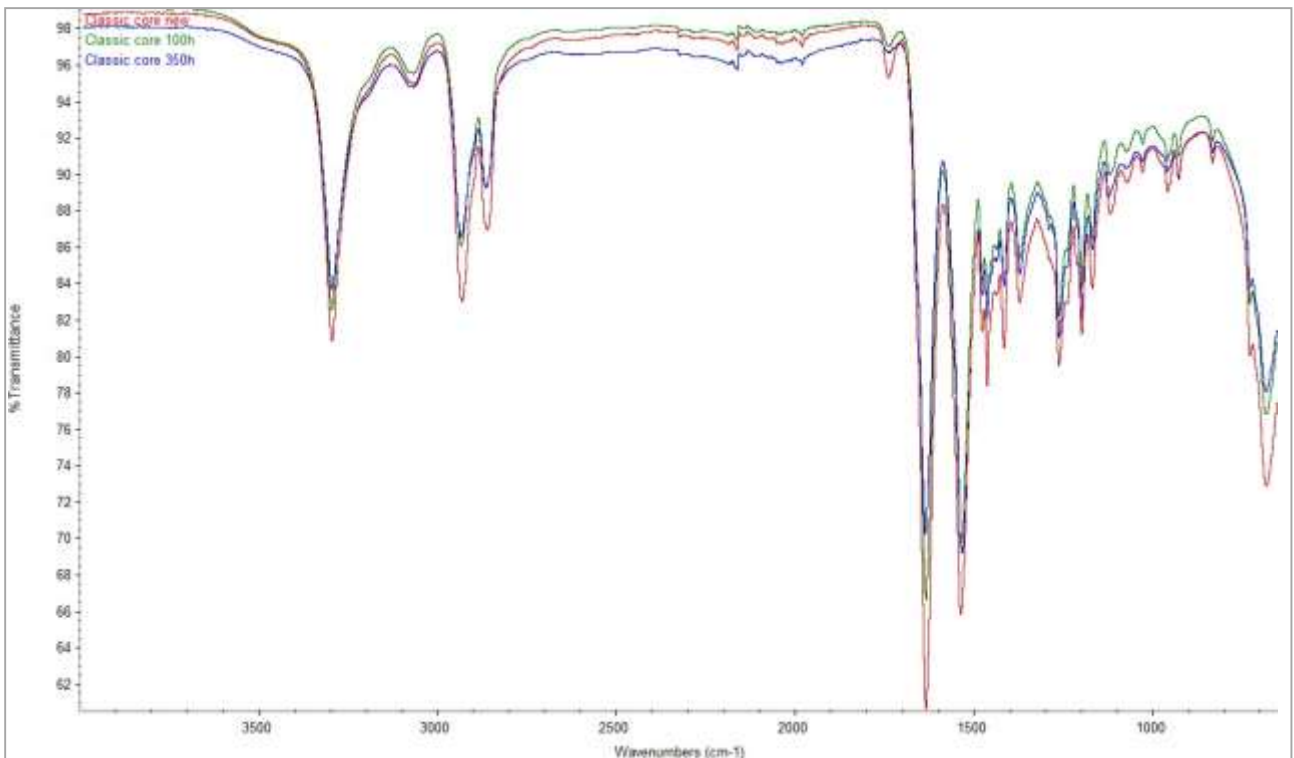


Figura 90: Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

Corda dinamica DRY

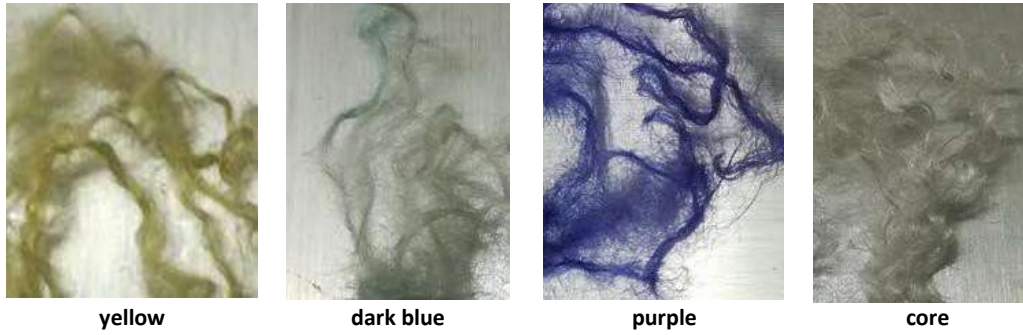


Figura 91: Dry yarns after UV exposure (350 h).

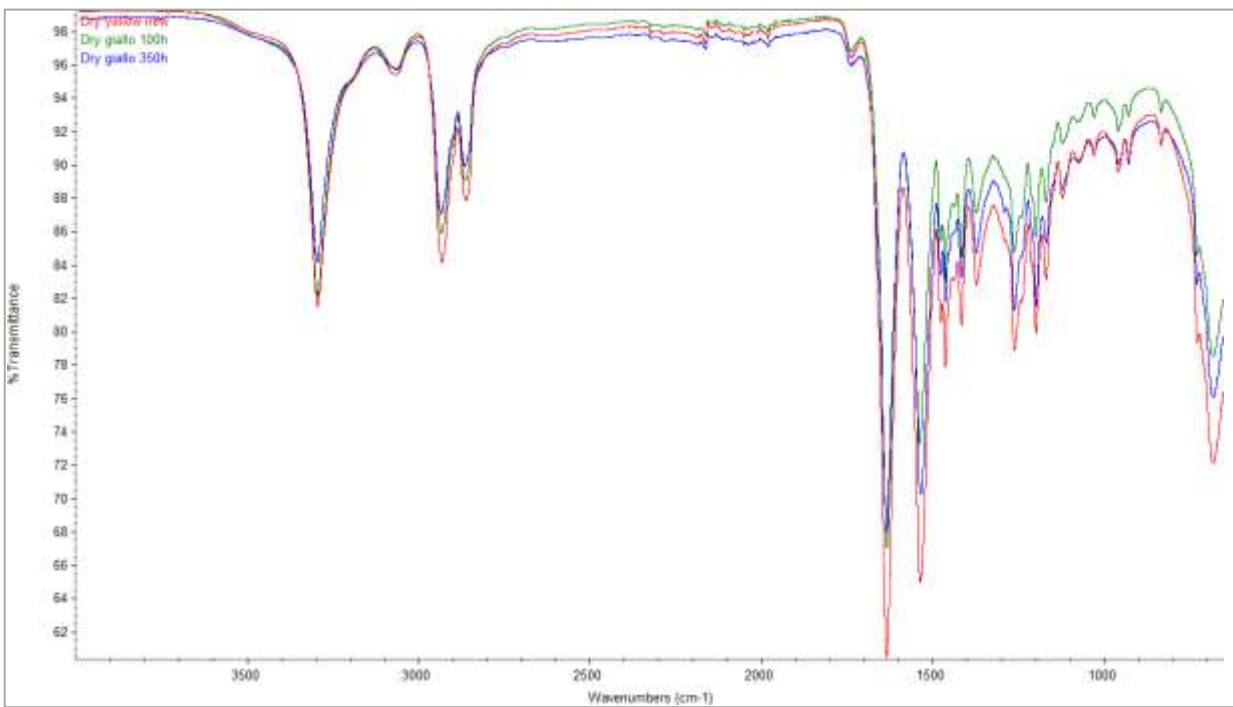


Figura 92: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

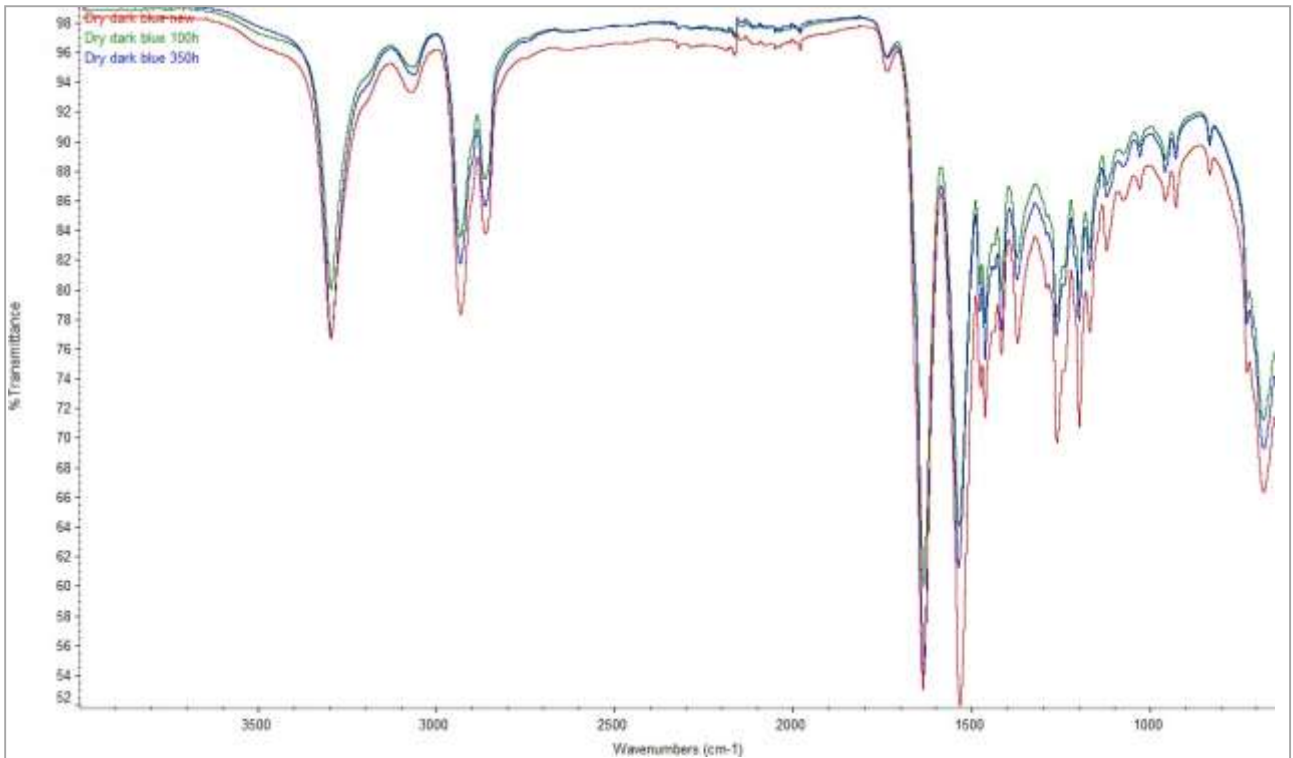


Figura 93: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

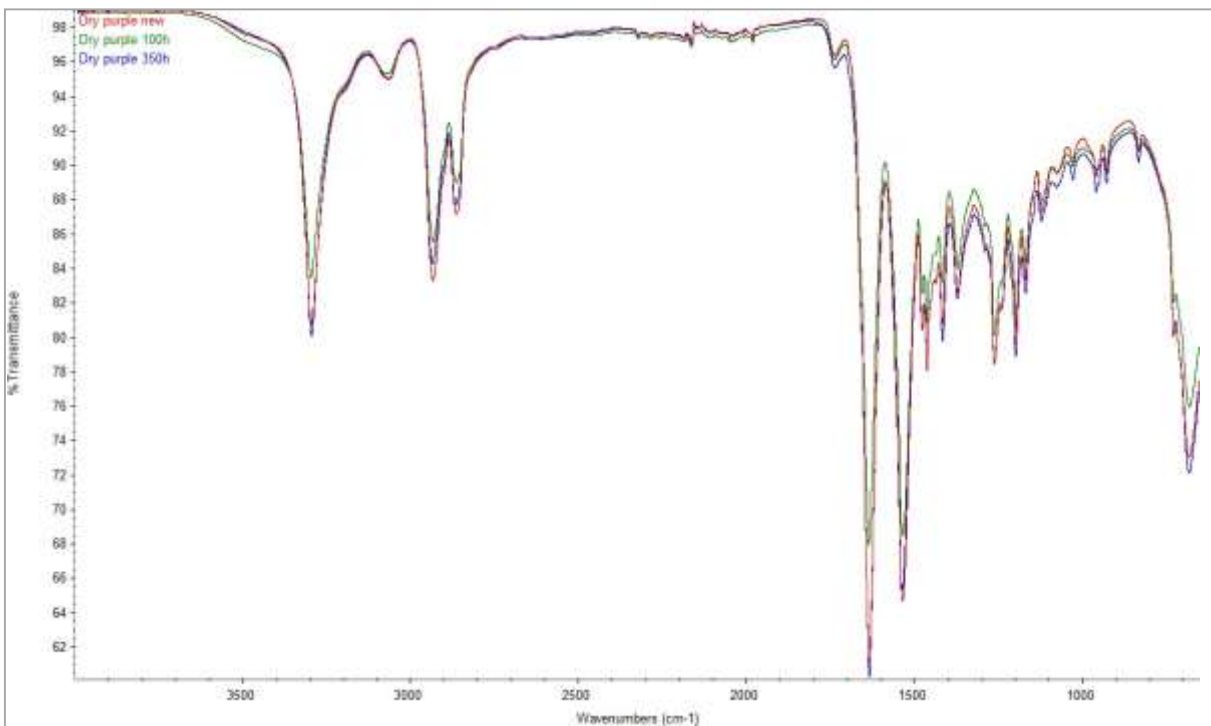


Figura 94: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

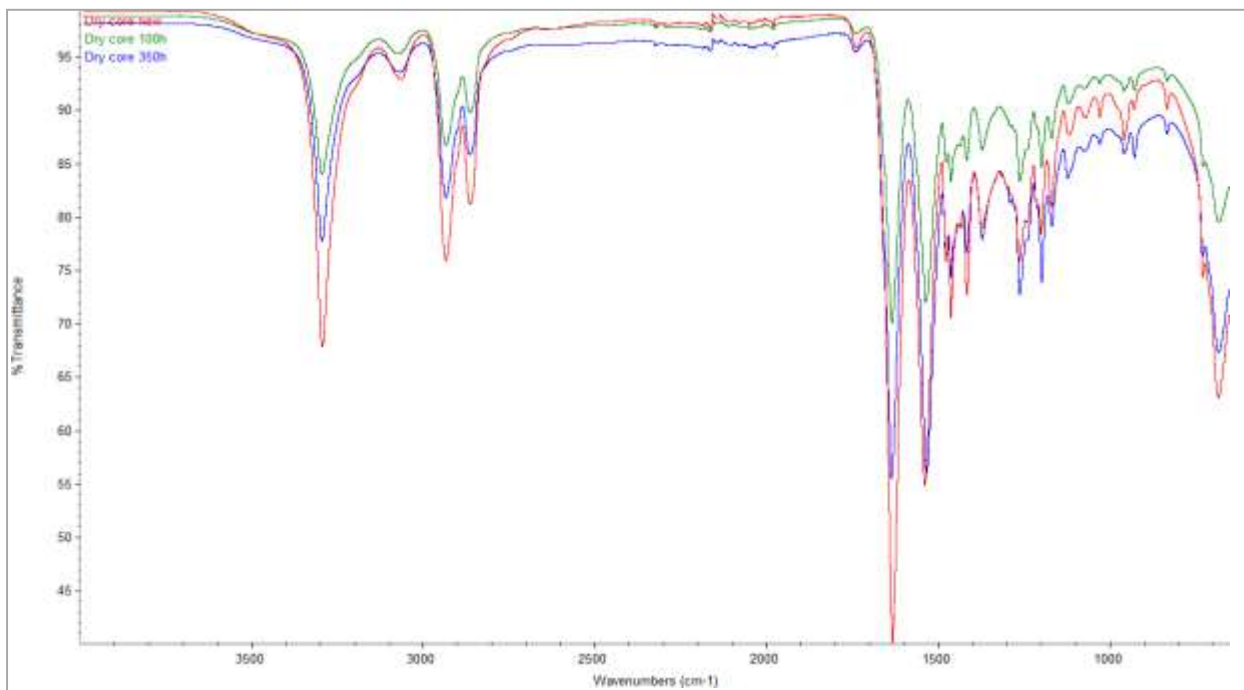


Figura 95: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

Dall'analisi degli spettri FT-IR invecchiati UV è possibile osservare una differenza nel picco di assorbimento a 1740 cm-1 e una variazione del rapporto tra i picchi a 1540 cm-1 and 1640 cm-1, correlati ai gruppi carbonilici nel polimero.

1.7 Fibra fotocromatica

L'Istituto di Chimica e Fisica Tessile dell'Università di Innsbruck ci ha suggerito e fornito due diversi tipi di fibre in forma di tessuto. Per una migliore stabilità del tessuto, è stato anche laminato su un materiale di supporto.

Esposizione naturale (Hafelekar)

I campioni sono stati esposti agli agenti atmosferici naturali presso l'Hafelekar vicino a Innsbruck dal 24.11.2017 al 19.01.2018. Il periodo era quindi di 8 settimane, suddivise in 4 periodi di 2 settimane ciascuno. I campioni sono stati collocati in un portacampioni con un angolo di 45°, con spazio per 12 campioni. L'apparecchio era inoltre orientato esattamente a sud secondo lo standard.

Esposizione artificiale (QLAB QUV UVA-300)

Presso l'Istituto di Scienza delle Costruzioni e dei Materiali dell'Università di Innsbruck, abbiamo potuto utilizzare il QLAB QUV UVA-300 per l'invecchiamento artificiale dei campioni tessili. Abbiamo utilizzato le misurazioni della radiazione globale e delle precipitazioni durante l'esposizione naturale come base per i cicli programmati.

Determinazione del cambiamento di colore

Per determinare il cambiamento di colore, sono stati utilizzati lo spettrofotometro CM-3610d e il colorimetro CR-410 di Konica Minolta insieme al software "SpectraMagic NX". Illuminando i campioni di prova sull'intero spettro della luce visibile, si misura la riflessione diffusa delle onde luminose per consentire la deviazione di diversi punti di colore. Lo spazio colore è definito dal sistema CIE L*a*b* - ed è specificato dallo standard EN ISO 11664-4:2011. Lo scopo di questo test era quindi quello di determinare la deviazione del colore dei tessuti esposti agli agenti atmosferici rispetto al campione di riferimento. Prima di effettuare la misurazione vera e propria, è stato necessario eseguire una calibrazione del bianco e del nero. Per il confronto tra i tessuti, abbiamo utilizzato il tessuto non trattato come colore di riferimento per le restanti misurazioni. Sono stati raccolti otto valori di misurazione da ogni singolo campione di tessuto ed è stato calcolato un valore medio in base al periodo e alla durata dell'esposizione. Le tre variabili misurate, L*a*b*, descrivono nell'ordine la variazione di luminanza (luminosità) e, secondo la teoria del controcolore, l'asse a* verde-rosso e l'asse b* blu-giallo. Per la valutazione si utilizza la deviazione totale del colore ΔE^*_{ab} , calcolata a partire dalle distanze euclidee delle variabili ΔL^* , Δa^* e Δb^* . Più alto è questo valore, maggiore è la deviazione del colore dalla sostanza di riferimento.

Misurazioni:

Esposizione naturale:

Rispetto al campione di riferimento, si può osservare un cambiamento di colore in entrambi i tessuti esposti agli agenti atmosferici, che si manifesta con uno sbiadimento dei campioni. I valori iniziali del campione 1 nello spazio colore sono definiti da $L^*a^*b^* = \{17,51; -0,78; -1,84\}$ e del secondo campione da $L^*a^*b^* = \{20,75; 0,20; -2,49\}$. Dopo 8 settimane di invecchiamento naturale, sono stati misurati valori di variazione cromatica di quasi 2 punti.

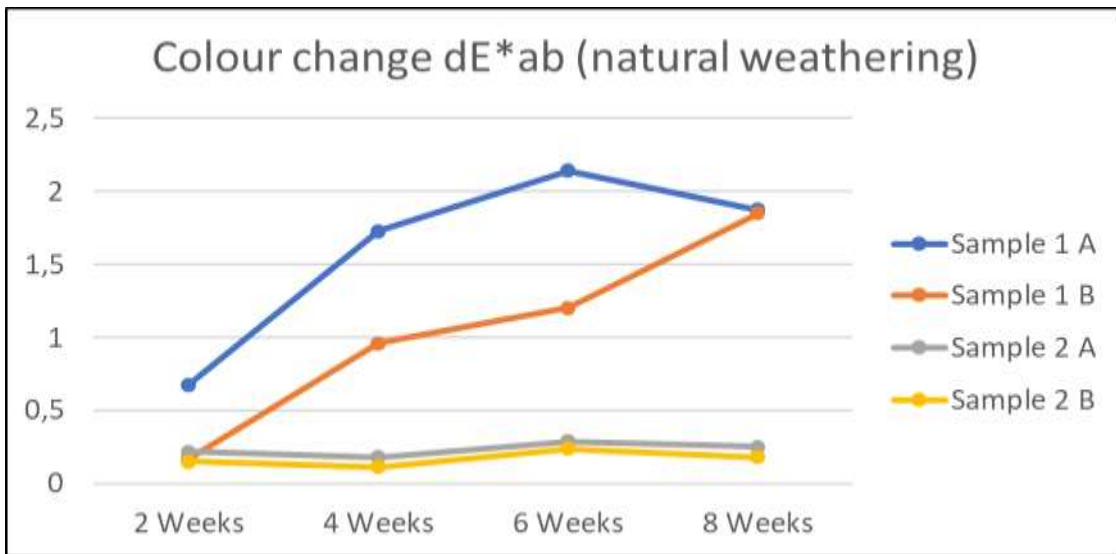


Figura 96

Per entrambi i campioni esposti agli agenti atmosferici con il tessuto 1, nelle misurazioni si nota una correlazione lineare positiva con la durata dell'invecchiamento. Purtroppo tale effetto non è evidente per il campione 2, presumibilmente la durata dell'esposizione era troppo breve per questo colorante.

Esposizione artificiale:

L'invecchiamento è stato effettuato in 3 cicli, dopo ogni ciclo è stata misurata la variazione di colore.

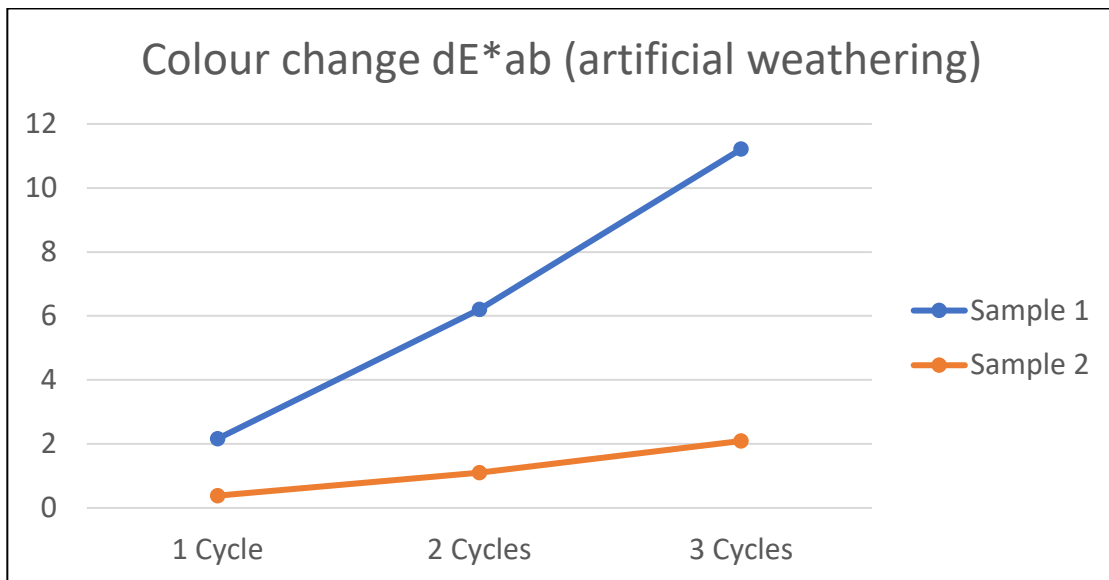


Figura 97

Conclusioni

L'invecchiamento artificiale mostra risultati simili a quelli del processo di invecchiamento naturale. Anche il campione 2 mostra un chiaro cambiamento di colore dovuto alla maggiore esposizione in contrasto con l'esposizione agli agenti atmosferici naturali, sebbene il campione 1 abbia reagito molto di più.

Inoltre, entrambe le curve mostrano un andamento quasi lineare, il che è vantaggioso anche per l'utilizzo delle fibre nella guaina della corda. In questo modo è possibile coprire un'ampia gamma di invecchiamenti utilizzando le due diverse fibre.

Nel prosieguo delle nostre indagini, tuttavia, abbiamo scoperto che il tempo di esposizione abituale delle corde da arrampicata ai raggi UV e ad altre influenze ambientali avviene in periodi di tempo molto più brevi, per cui l'invecchiamento del materiale dovuto alle influenze ambientali non ha influenza sulla sicurezza delle corde da arrampicata. In una fase molto più precoce, le corde da arrampicata sono talmente sollecitate dall'usura meccanica e da altri danni che devono essere sostituite in ogni caso.

La situazione è diversa nel caso delle imbragature express, che a volte rimangono nella parete d'arrampicata per mesi o anni e dove l'influenza dei raggi UV e di altre influenze ambientali può quindi diventare molto più evidente.

2 WP4: Attrito tessile

2.1 Introduzione e stato della ricerca e della tecnologia

In un incidente da impatto, la gravità della lesione dipende dall'energia cinetica dello sciatore al momento dell'impatto, dalla tolleranza alla lesione della parte del corpo che entra in collisione e dall'estensione dell'area di contatto su cui si distribuisce l'energia dell'impatto, nonché dalle proprietà meccaniche dell'oggetto dell'impatto (durezza, spigoli, ecc.). Per ridurre la gravità degli incidenti da collisione si utilizzano dispositivi di protezione come caschi, para schiena, reti di sicurezza e tappeti. La gravità e il numero di lesioni da collisione possono essere ridotti da un elevato attrito tra lo sciatore e la neve, che riduce la velocità di scivolamento e quindi l'energia d'impatto.

Per l'attrito dei materiali sono stati considerati l'attrito di Coulomb $FF = \mu FN$ e le leggi di attrito $F_F = \mu F_N^n$ [1] und $\frac{F_F}{A} = \mu(FN/A)^n$ [1] e [2]. FF , FN e A indicano la forza di attrito, la forza normale e l'area di contatto; μ è il coefficiente di attrito e n l'esponente di attrito. I valori tipici dell'esponente di attrito n vanno da 0,6 a 1. Sular et al [3] riportano coefficienti di attrito di Coulomb tra due tessuti di cotone che vanno da 0,15 a 1,14, a seconda del tipo di trama del tessuto. Das et al [2] hanno rilevato coefficienti di attrito compresi tra 0,93 e 1,62 ed esponenti di attrito compresi tra 0,68 e 0,84 per l'attrito tra due tessuti a pressioni di contatto comprese tra 0,3 e 0,5 kPa. Hanno inoltre misurato coefficienti di attrito da 0,16 a 0,28 ed esponenti di attrito da 0,91 a 0,96 per l'attrito tra tessuti e metallo. È stato studiato soprattutto l'attrito a secco dei tessuti.

Per l'attrito lubrificato, è stata fatta una distinzione tra lubrificazione limite e idrodinamica [1]. Nella lubrificazione limite, un film di poche molecole impedisce il contatto diretto tra le fibre e le irregolarità della controparte solida. Nella lubrificazione idrodinamica, esiste un film lubrificante relativamente spesso in cui la forza di resistenza è determinata dal flusso viscoso nel lubrificante.

VonAllmen [4] ha proposto di misurare l'attrito di uno sciatore che scivola su una pista con dei misuratori a molla nelle tre posizioni: "trazione laterale dello scarpone", "trazione anteriore del braccio" e "trazione posteriore del braccio". Senza riferimento, von Allmen e Glenne [5] hanno riportato coefficienti di attrito di 0,25, 0,33 e 0,50 rispettivamente per indumenti dall'aspetto umido, indumenti in nylon e indumenti a trama grossa. Prokop [6] ha studiato la distanza di scorrimento e il tempo di scorrimento sul ghiaccio per tessuti incollati alla superficie di scorrimento di bastoni da ghiaccio (massa 5 kg) e ha determinato una distanza di scorrimento per il PVC circa tre volte superiore rispetto ai tessuti con punte. In un esperimento di

scivolamento simile, Prokop [6] ha esaminato persone reali (massa 90 kg) che indossavano PVC o indumenti con punte. La distanza di scorrimento era di 93 e 4,6 m, la durata dello scorrimento di 16,6 e 3,0 s e di conseguenza la velocità media di 5,6 e 1,5 m/s, rispettivamente. Nachbaur [7] ha determinato coefficienti di attrito di 0,40 per una tuta da sci e di 0,38 per una tuta da discesa di uno sciatore con scarponi da sci (massa 80 kg) che scivola lungo una pista da corsa. L'accelerazione del centro di massa dello sciatore è stata determinata dai dati video e quindi il coefficiente di attrito è stato calcolato utilizzando l'equazione del moto. In uno studio più recente, Belloni et al [8] hanno presentato un nuovo tribometro per misurare l'attrito delle sostanze sul ghiaccio, ma non hanno ancora pubblicato alcun dato. In studi di simulazione, vonAllmen e Glenne [5] e Brown et al [9] hanno determinato la traiettoria di scivolamento di uno sciatore dopo la perdita di controllo (caduta). Gli autori hanno calcolato la velocità finale dopo una determinata distanza di planata in funzione della velocità iniziale, dell'inclinazione del pendio e del coefficiente di attrito. A seconda del rapporto tra l'inclinazione del pendio e il coefficiente di attrito, lo sciatore che scivola rallenta, mantiene la sua velocità o addirittura accelera. È stato rilevato che il rischio di lesioni in caso di scivolamento sulla neve aumenta per gli indumenti a basso attrito.

Diverse misure di attrito mostrano una dipendenza della forza di attrito dal tipo e dalla rugosità dei tessuti (ad esempio [2,3,10]). La velocità e la pressione di contatto influenzano l'attrito degli sci sulla neve [11-14]. I risultati preliminari suggeriscono che anche la velocità e la pressione di contatto giocano un ruolo per i tessuti sulla neve [10].

L'obiettivo di questo pacchetto di lavoro è stato quello di studiare l'attrito sulla neve di tessuti con rugosità molto diverse per quanto riguarda l'attrito sulla neve a diverse pressioni e velocità di contatto realistiche.

Riferimenti

1. Gupta, B. Friction in Textile Materials; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2008.
2. Das, A.; Kothari, V.; Vandana, N. A study on frictional characteristics of woven fabrics. *Autex Res. J.* 2005, 5, 133-140.
3. Sülar, V.; Öner, E.; Okur, A. Roughness and frictional properties of cotton and polyester woven fabrics. *Indian J. Fibre Text.* 2013, 38, 349-356.
4. vonAllmen, B. Sliding Control of Ski Garments; Skiing Safety II; Figueras, J., Nelson, R., Morehouse, C., Eds.; University Park Press: Baltimore, MD, USA, 1978; pp. 185-192.
5. vonAllmen, B.; Glenne, B. Skiing Accident Dynamics; Skiing Safety II; Figueras, J., Nelson, R., Morehouse, C., Eds.; University Park Press: Baltimore, MD, USA, 1978; pp. 199-208.

6. Prokop, L. Untersuchungen mit rutschfester Skibekleidung (Investigations with anti-slip ski garments). In Zur Biomechanik des Schilaufrs (On Biomechanics of Skiing); Fetz, F., Ed.; Inn Verlag: Innsbruck, Austria, 1977; pp. 37–45.
7. Nachbaur, H. Reibungskoeffizienten von Skibekleidung (Friction Coefficients of Ski Garments); Internal Report; Department of Sport Science, University of Innsbruck: Innsbruck, Austria, 1994.
8. Belloni, E.; Milani, D.; Braghin, F. An innovative tribometer for measurements between sport fabrics and ice. In Proceedings of the 33rd IMAC, A Conference and Exposition on Structural Dynamics, Orlando, FL, USA, 2–5 February 2015; Sensors and Instrumentation; Sit, E.W., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 2015; Volume 5, pp. 37–44. Lubricants 2016, 4, 78 of 8
9. Brown, C.; Hoffman, A.; Heinzmann, R. Skier trajectories after loss of control. In Proceedings of the ASTM STP 1266 Skiing Trauma and Safety; Mote, C.; Johnson, R., Hauser, W., Schaff, P., Eds.; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, 1996; Volume 10, pp. 186–195.
10. Hasler, M.; Schindelwig, K.; Nachbauer, W. Friction Coefficient of Fabrics on Snow; Book of Abstracts of the 21st International Congress on Ski Trauma and Skiing Safety; San Vito di Cadore—Cortina d'Ampezzo, IT; Petrone, N., Marcolin, G., Eds.; International Society for Skiing Safety: Aviemore, Scotland, 2015; p. 68.
11. Colbeck, S. A Review of the Processes That Control Snow Friction; Technical Report 92-2; Cold Regions Research and Engineering Laboratory: Hanover, NH, USA, 1992.
12. Bäurle, L.; Szabó, D.; Fauve, M.; Rhyner, H.; Spencer, N. Sliding friction of polyethylene on ice: Tribometer measurements. Tribol. Lett. 2006, 24, 77–84.
13. Linnamo, V.; Ohtonen, O.; Rapp, W.; Lemmettylä, T.; Göpfert, C.; Komi, P.; Ishikawa, M.; Holmberg, H.; Vähäsöyrinki, P.; Mikkola, J.; et al. Sports technology, science and coaching. In Proceedings of the 2nd International Congress on Science and Nordic Skiing, Vuokatti, Finland, 28–31 May 2012; pp. 28–31.
14. Nachbauer, W.; Kaps, P.; Hasler, M.; Mössner, M. Friction between ski and snow. In The Engineering Approach to Winter Sports; Braghin, F., Cheli, F., Maldifassi, S., Melzi, S., Sabbioni, E., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2016; pp. 17–32.

2.2 Metodo di prova - materiali

I campioni di tessuto riportati nella Figura 98 sono stati esaminati per quanto riguarda il loro comportamento all'attrito. La selezione comprende materiali con una superficie molto grossolana con elevazioni macroscopiche nell'ordine dei mm e materiali molto lisci da competizione.

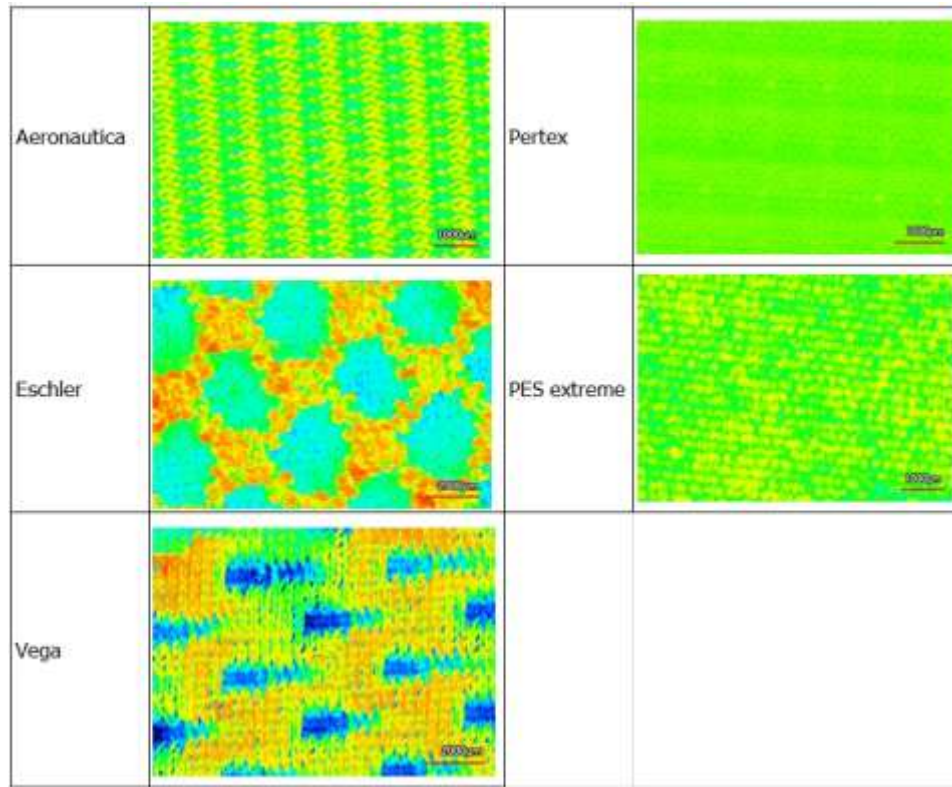


Figura 98. Designazione e immagini 3D delle sostanze esaminate.

Allo stesso modo, la loro superficie è stata registrata con un microscopio laser 3D e da questi dati è stato determinato un totale di 17 diversi parametri per ogni sostanza, ognuno dei quali descrive diversi aspetti della loro geometria superficiale (Sa, Sz, Str, Spc, Sdr, Sq, Ssk, Sku, Spd, Sk, Spk, Svk, Smr1, Smr2, Vvv, Vvc, Vmp, Vmc). A titolo di esempio, Sa e Ssk sono riportati nella Tabella 2.1.

	Sa	Ssk
Aeronautica	41.471	0.034
Eschler	96.052	0.407
Pertex	7.237	0.595
PES extreme	27.838	-0.198
Vega	105.716	-0.884

Tabella 2.1. I parametri di rugosità Sa e Ssk delle sostanze esaminate

2.3 Misurazione dell'attrito

Per determinare l'attrito tra tessuto e neve è stato utilizzato il tribometro lineare (Figura 99) del Centro per la tecnologia dello sci e degli sport alpini dell'Università di Innsbruck. I tessuti sono stati fissati a uno sci corto di 0,47 m di lunghezza con nastro biadesivo (Figura 99). Lo sci è stato montato sulla slitta guidata del

tribometro. La slitta era trainata da un motore elettrico ad alta coppia tramite un cavo di plastica. Dopo l'accelerazione, lo sci si è mosso su una distanza di circa 18 m a velocità costante. È stata determinata la forza di attrito tra il provino e la neve. La forza normale di 82 e 182 N è stata applicata ai provini tramite due aste verticali caricate con una molla. L'area di contatto dello sci era di 275 cm^2 , con pressioni di contatto di 3 e 6,6 kPa. Le sonde sono state misurate a velocità di 4,9, 9,7 e 14,6 m/s.

Il tribometro è stato posizionato in una camera raffreddata ad aria. La neve prodotta con una lancia da neve è stata setacciata e poi applicata alla superficie di misurazione. La neve è stata pressata con una lama d'acciaio larga e lisciata per ottenere una superficie uniforme. La larghezza della superficie di 0,8 m ha permesso di effettuare prove su diverse piste fresche. Tutte le misurazioni sono state effettuate a temperature della neve e dell'aria di -5°C e -15°C . Prima delle misure di attrito sono state rilevate una densità della neve di 400 kg/m^3 e una granulometria di circa $250 \mu\text{m}$. Tutte le misure sono state effettuate sullo stesso tipo di neve.



Figura 100: Il tribometro lineare (a sinistra) e lo sci su cui sono stati incollati i tessuti (a destra).

Per ogni campione di tessuto sono state registrate serie di 10 corse consecutive sullo stesso binario. Ogni serie è stata avviata su una superficie di neve fresca. Poiché le corse successive hanno cambiato la neve durante la serie, è stata analizzata solo la prima corsa. Il coefficiente di attrito è stato calcolato come $\mu = FF/FN$, dove FF indica la forza di attrito e FN la forza normale.

Per ogni campione di tessuto sono state registrate serie di 10 corse consecutive sullo stesso binario. Ogni serie è stata avviata su una superficie di neve fresca. Poiché le corse successive hanno cambiato la neve durante la serie, è stata analizzata solo la prima corsa. Il coefficiente di attrito è stato calcolato come $\mu = FF/FN$, dove FF indica la forza di attrito e FN la forza normale.

Nell'ambito del WP sono state condotte indagini preliminari per 3 settimane al fine di adattare e standardizzare il processo di misurazione per l'applicazione specifica. Sono stati quindi eseguiti i test principali (Tabella 2.2).

Testtag	Normalkraft	Temperatur	Geschwindigkeit
1	182N	-5°C	5 m/s
2			10 m/s
3			15 m/s
4		-15°C	5 m/s
5			10 m/s
6			15 m/s
7	92N	-5°C	5 m/s
8			10 m/s
9			15 m/s
10		-15°C	5 m/s
11			10 m/s
12			15 m/s

Tabella 2.2: Elenchi delle indagini con velocità, forze normali e temperature

2.4 Risultati

Le figure seguenti mostrano i coefficienti di attrito a una forza normale di 92 N (Figura 101) e 182 N (Figura 102).

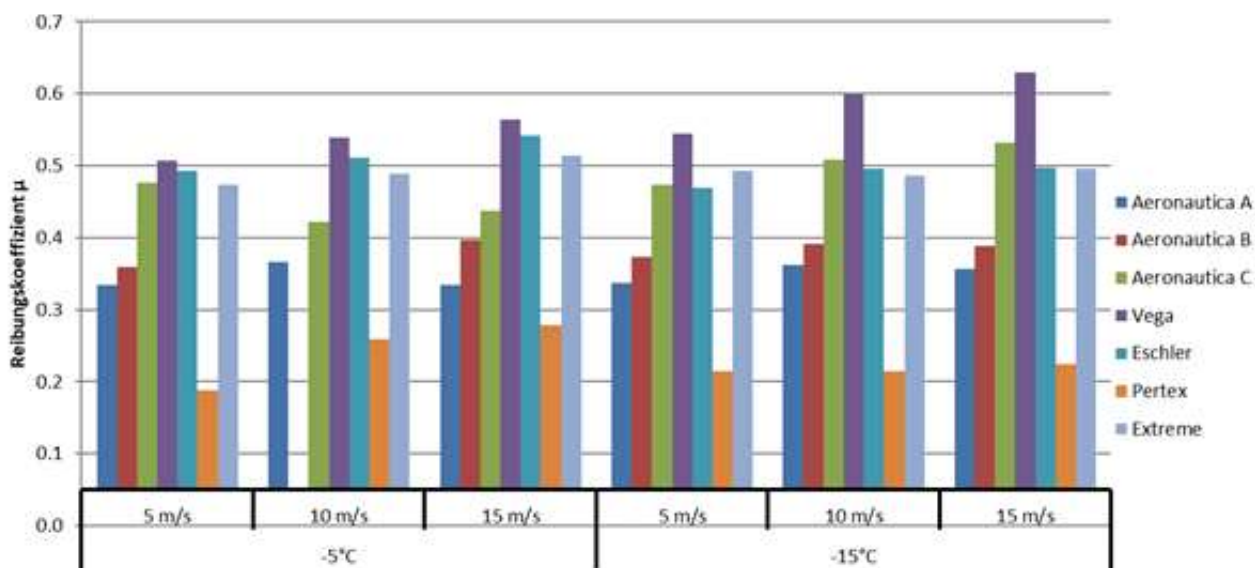


Figura 101 Risultati dell'attrito dei tessuti con una forza normale di 92N

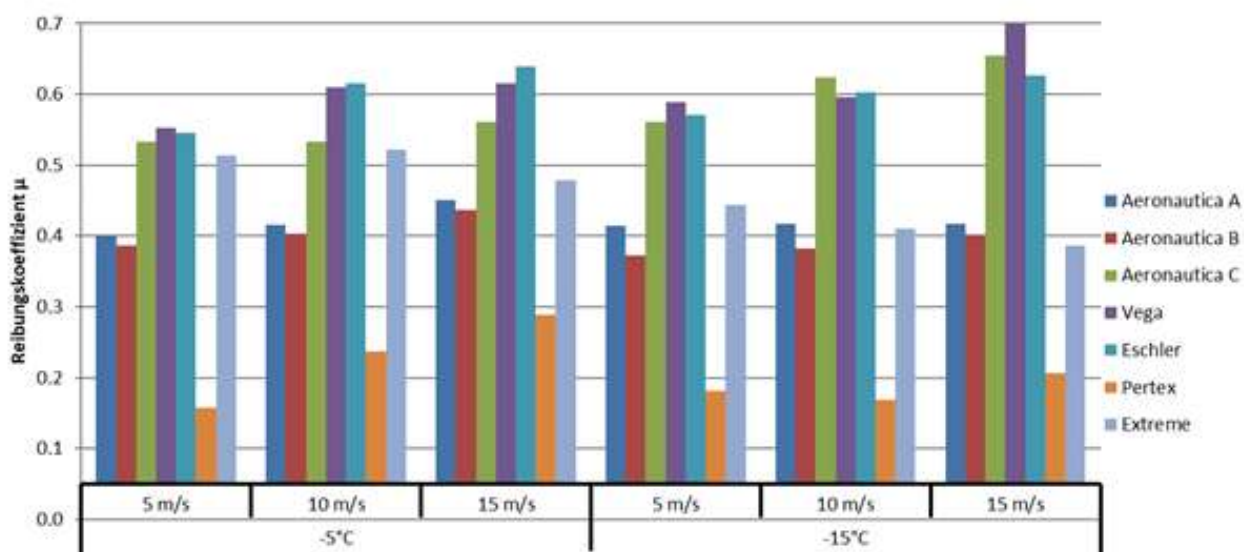


Figura 102 Risultati dell'attrito dei tessuti con una forza normale di 182N

Il tessuto "Pertex" presenta il minor attrito in tutte le condizioni. È interessante perché questo materiale viene utilizzato principalmente nello strato esterno dei piumini leggeri. Tali attrezzature sono quindi altamente sfavorevoli all'uso nello sci.

I tessuti con l'attrito più elevato sono stati la variante C di Aeronautica, Eschler e Vega. Eschler e Vega avevano un valore altrettanto elevato, nell'intervallo di 100, per il parametro standard Sa. Tuttavia, non erano presenti nei dati dell'SMR.

La frazione di materiale vicino alla superficie era molto bassa per Eschler, mentre era eccezionalmente alta per Vega. Questa differenza potrebbe anche spiegare il comportamento fortemente diverso dei due materiali all'aumentare della forza normale. Mentre a 92 N Eschler e Vega sono ancora molto simili, a 182 N si verifica una differenza maggiore, soprattutto alle velocità più elevate, che potrebbe essere spiegata da questo parametro.

I coefficienti di attrito sono risultati generalmente più elevati in presenza di una bassa forza normale. Ciò significa che, in caso di caduta durante lo sci, si deve cercare di essere a contatto con la neve con la maggior superficie possibile, in modo da creare una pressione di contatto più bassa possibile.

In un caso, lo stesso tessuto è stato testato con orientamenti diversi. I tre orientamenti hanno dato risultati nettamente diversi. Mentre le varianti A e B erano per lo più simili, la variante C era sempre quasi alla pari con i due tessuti Vega ed Eschler.

2.5 Metodo di prova in condizioni di laboratorio

Oltre alle prove discusse nei paragrafi precedenti sono state condotte delle prove in ambiente di laboratorio presso Dolomiticert Scarl. Interesse del progetto è infatti quello di creare un metodo di prova ripetibile in condizioni di laboratorio standardizzate per sviluppare la possibilità di testare l'attrito dei tessuti senza dover avere temperature inferiori allo zero, condizioni non sempre facilmente ottenibili.

A tal fine è stato sviluppato un prototipo di attrezzatura per testare la resistenza allo scivolamento dei tessuti su di superfici standardizzate dopo impatto iniziale.

Tale strumentazione è rappresentata in Figura 103. I provini di materiale tessile sono montati nei porta-campioni come rappresentato in Figura 104 i quali vengono messi in moto a velocità definite. Una volta raggiunta la velocità target la struttura porta-campioni viene fatta impattare sulla superficie di prova e, tramite attrito, per inerzia si fermerà. Il coefficiente d'attrito è calcolato con la seguente formula

$$\mu = \frac{v_0^2}{2 * g * s}$$

Dove:

- ✓ v_0 velocità lineare allo scancio;
- ✓ s è la distanza di arresto;
- ✓ g è l'accelerazione di gravità.



Figura 103 Attrezzatura per la determinazione coefficient d'attrito in laboratorio



Figura 104 Attrezzatura per la determinazione coefficient d'attrito in laboratorio – Particolare portacampione

I risultati ottenuti sono stati comparati con risultati ottenuti presso il Tribometro lineare di Innsbruck precedentemente presentato.

All'interno di tutta la serie di dati raccolti per riuscire a paragonare le due metodologie di prova, non si è però riusciti ad ottenere una corretta correlazione delle prove svolte su uguali tessuti nelle due diverse configurazioni.

Notevole interesse è riposto in questo aspetto della ricerca: l'interesse è quello di creare metodi di prova facilmente ripetibili in condizioni normali di laboratorio, in modo che le prove per determinare i coefficienti d'attrito dei tessuti siano operabili più facilmente, aumentando così la possibilità di studiare nuove soluzioni tessili atte ad aumentare la sicurezza degli sciatori. Non sono da escludersi futuri studi a riguardo.

3 WP5: Tessuti ergonomici

3.1 Obiettivi

L'obiettivo di questo WP è quello di aumentare il comfort dell'abbigliamento da alpinismo sviluppando e ricercando materiali tessili innovativi che presentino proprietà termoregolatrici favorevoli, garantendo al contempo protezione contro le influenze ambientali e senza limitare la mobilità richiesta per l'esercizio di questi sport. L'idea alla base dello sviluppo di tessuti innovativi per il sistema sportivo, era legata al problema dell'accumulo di sudore sulla pelle e dell'elevata umidità sotto i capi invernali che sono una delle principali fonti di disagio percepito durante gli sport invernali attivi. In base a ciò, l'attività di ricerca ha riguardato lo sviluppo e alla produzione di una **membrana** basata sulla **combinazione di uno strato idrofobico interno ed uno idrofilico-super adsorbente** al fine di creare il cosiddetto "effetti push/pull" e trasportare efficacemente il sudore dalla pelle allo strato esterno, dove può evaporare ulteriormente. Lo strato esterno altamente idrofilico e super adsorbente, attira e assorbe il sudore sulla superficie delle sue fibre, mentre lo strato idrofobico interno separa la pelle dallo strato esterno e supporta il trasporto del sudore, pertanto il disagio percepito dalla pelle bagnata dovrebbe essere ridotto.

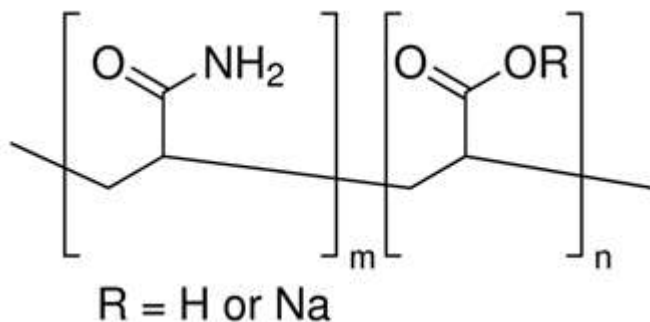
La tecnologia utilizzata per la produzione delle membrane era l'elettrofilatura, un processo azionato elettricamente che consente la produzione di nanofibre.

Tra i processi elettrodinamici, l'elettrofilatura è stata riscoperta dagli anni Novanta come strumento versatile ed economico per la produzione di architetture su micro e nanoscala. Queste strutture possono essere un buon candidato in un'ampia gamma di applicazioni come tecnologie a membrana, materiali rinforzati, tessuti, catalisi, sensori e campo biomedico, come suggerito dalla letteratura. Il principale vantaggio di queste tecniche è la capacità di elaborare una vasta gamma di materiali inorganici, ibridi e polimeri organici al fine di personalizzare il risultato migliore e adatto all'applicazione specifica che si tratta.

Un altro vantaggio che rende queste tecniche sempre più promettenti è la capacità di formare vari assemblaggi di fibre. Sia il processo di elettrospray che quello di elettrofilatura sono guidati dall'applicazione di una tensione relativamente alta applicata a una soluzione alimentata rispetto a un substrato collegato a terra, una differenza fondamentale è che il getto di elettrofilatura può essere essenzialmente pensato come una serie di elementi carichi collegati da un viscoelastico mezzo, in cui gli intrecci della catena sono sufficienti per stabilizzare il getto iniziale contro la rottura in goccioline. Diverse forze giocano un ruolo durante l'elettrospray, rispettivamente il coulombico, il campo elettrico, il viscoelastico, la tensione superficiale, la resistenza aerodinamica e le forze gravitazionali. Nella visione convenzionale, quando la tensione supera un valore di soglia dipendente dal sistema specifico, la carica elettrostatica del fluido alla punta di un ugello determina la formazione del noto cono di Taylor, dal cui vertice un unico getto di fluido viene espulso. Il getto si sposta verso una piastra di massa, fungendo da controlettrodo, il solvente evapora e contemporaneamente si verificano diverse instabilità elettriche (instabilità di Rayleigh, instabilità di flessione) con conseguente solidificazione di un materassino non tessuto di nanofibre sul collettore.

3.2 Sviluppo di membrane a base di nanofibre idrofiliche super-assorbenti

Per sviluppare membrane super assorbenti, è stato scelto come materia prima il sale sodico dell'acido **poliacrilammide-co-acrilico (PAAM-co-AAc)**, in base alla sua ben nota capacità di assorbire l'acqua. Questo polimero è solubile in acqua e significa che può eventualmente essere elettrofilato da una soluzione acquosa.



Tuttavia la sua capacità di assorbire acqua potrà essere sfruttata dopo la sua trasformazione, solo a fronte di una parziale reticolazione del materiale stesso che lo renda insolubile in acqua. La reticolazione è stata ottenuta esplorando due percorsi:

- ✓ **Reticolazione termica** tra la parte di acido acrilico del polimero e una certa quantità di alcol polivinilico opportunamente miscelato con il PAAM-co-AAc ;
- ✓ **Reticolazione chimica** tra sale sodico dell'acido poliacrilammide-co-acrilico (eventualmente miscelato con altri polimeri) e glutaraldeide, un noto reticolante.

La prima fase dell'attività ha riguardato l'elettrofilatura di una serie di diversi sistemi contenenti la PAAM-co-AAC:

1. Sale sodico PAAM-co-AAC in soluzioni acquose;
2. Sale sodico PAAM-co-AA in soluzioni acide;
3. Miscela di sale sodico PAAM-co-AAC /PA 6 in soluzioni formico/acetico

Nella seconda fase ci si è invece concentrati sull'elettrofilatura di miscela di tale polimero super assorbente con il Polivinil alcol (PVOH), a fronte della ricerca di soluzioni "green" e sostenibili anche dal punto di vista del processo. Per cui sono state analizzate nel dettaglio:

4. Miscela di sale sodico PAAM-co-AAC/PVOH in soluzione acquosa
5. Miscela acide PAAM-co-AAC/PVOH in soluzione acquosa

Sono state esplorate le procedure di reticolazione per tutti i sistemi studiati ed è stato valutato l'effetto sia della temperatura che del tempo di trattamento.

Tutti i campioni ottenuti sono stati opportunamente caratterizzati al fine di ottenere informazioni sulla struttura chimica (spettroscopia FTIR), sul grado di reticolazione, sulla morfologia (SEM, TEM) e sulle proprietà specifiche richieste per questo materiale elettrofilato, ovvero l'insolubilità in acqua, e buone proprietà assorbenti, misurate attraverso la valutazione del grado di rigonfiamento ("swelling behaviour").

Materiali

Poliacrilammide-co-acrilico (PAAM-co-AAC): fornito da Aldrich (product number 62649-23-4)

- ✓ Molecular weight: $M_N \sim 150,000$, $M_W \sim 520,000$
- ✓ Composizione: ~ 80% acrylamide
- ✓ Viscosità: 150-700 cP (25°C), 10% solution
- ✓ Solubilità: acqua e alcuni solventi protici (e.g. HCOOH, CH₃COOH/HCOOH 2:1 mixture)
- ✓ PA 6, Ultramid B24 N03

Prima fase: prove di elettrofilatura

1. Sale sodico PAAM-co-AAC in soluzioni acquose: 15% w/w in H₂O

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV

- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1-0.15 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morfologia: Fibre con pochi difetti

Dimensioni: 195 ± 27 nm

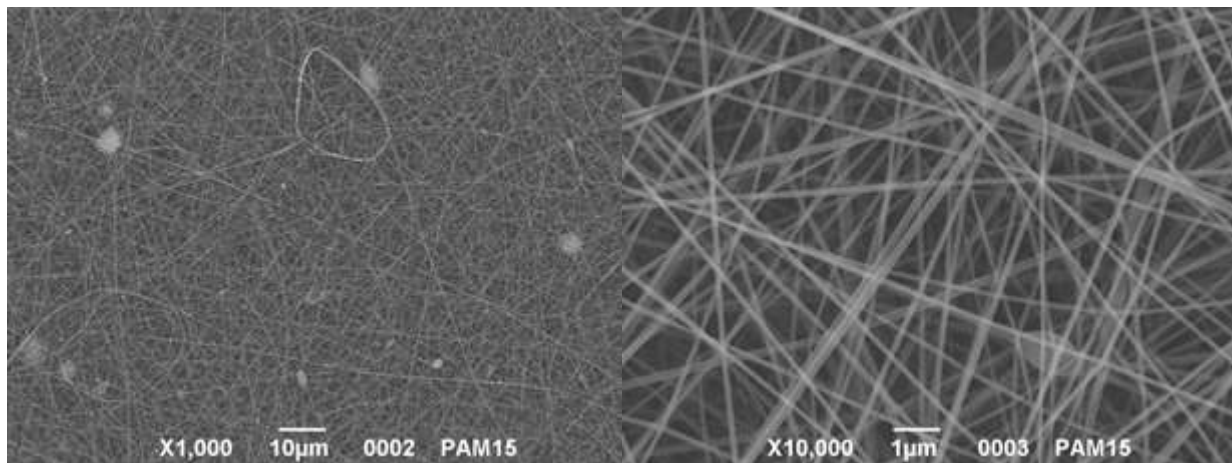


Figura 105. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 15% water

2. Sale sodico PAAM-co-AAc in soluzioni acide: 7% w/w in CH₃COOH /HCOOH (2:1 ratio)

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morfologia: Fibre e particelle

Dimensioni: ~ 300 500 nm

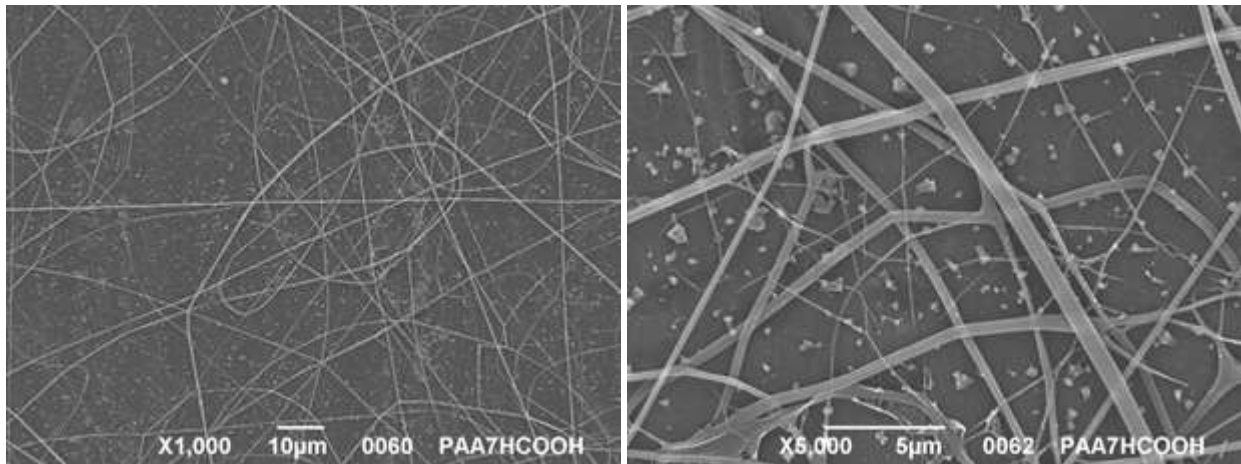


Figura 106. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% CH₃COOH/HCOOH (2:1 ratio)

3. Sale sodico PAAM-co-AAc in soluzioni acide: 7% w/w in HCOOH

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: □ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morfologia: Fibre

Dimensioni: 150nm + 36

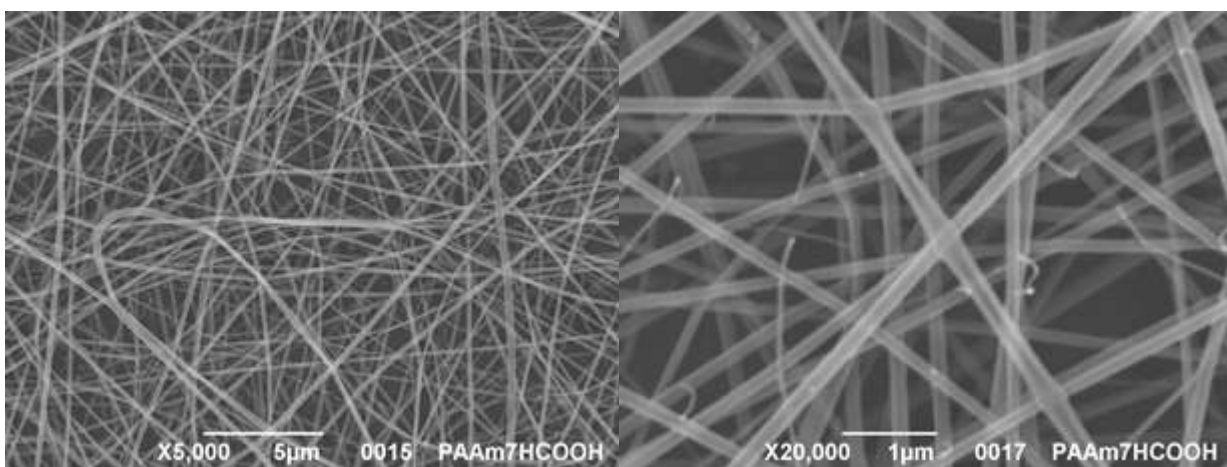


Figura 107. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% HCOOH

4. Miscele di sale sodico PAAM-co-AAc /PA 6 in soluzioni formico/acetico

PAAM-co-AAc/PA 6 (50/50) 10% w/w in HCOOH

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: \approx 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morfologia: Heterogeneous, mostly very thin fibers (\sim 50 nm) with local beads and some big fibers

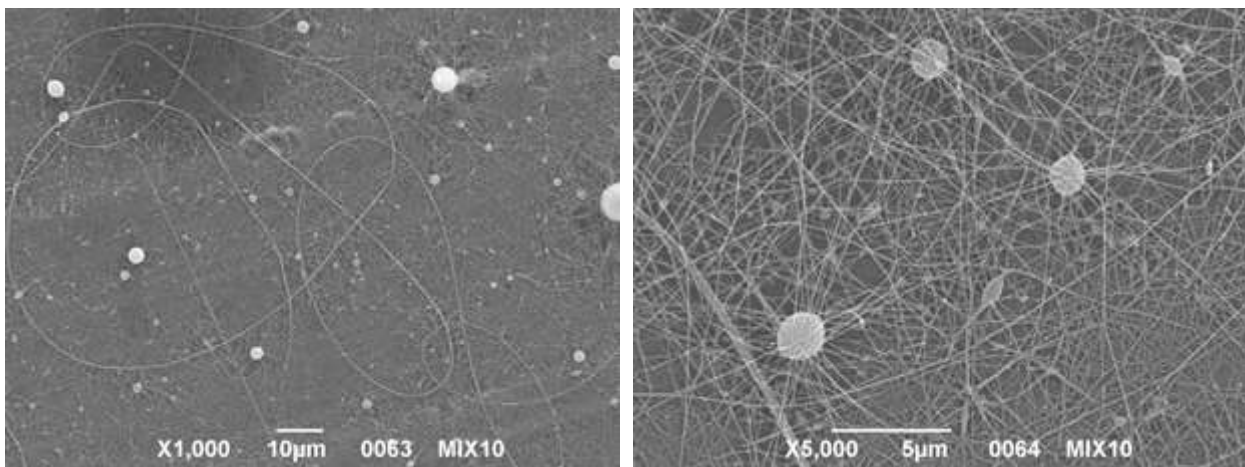


Figura 108. SEM micrographs of electrospun PAAM-co-AA /PA6 (50-50) 10%wt in HCOOH

PAAM-co-AAc/PA 6 (10/90) 15% w/w in HCOOH

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: \sim 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphology: Homogeneous fibers

Dimensions: 188 ± 22 nm

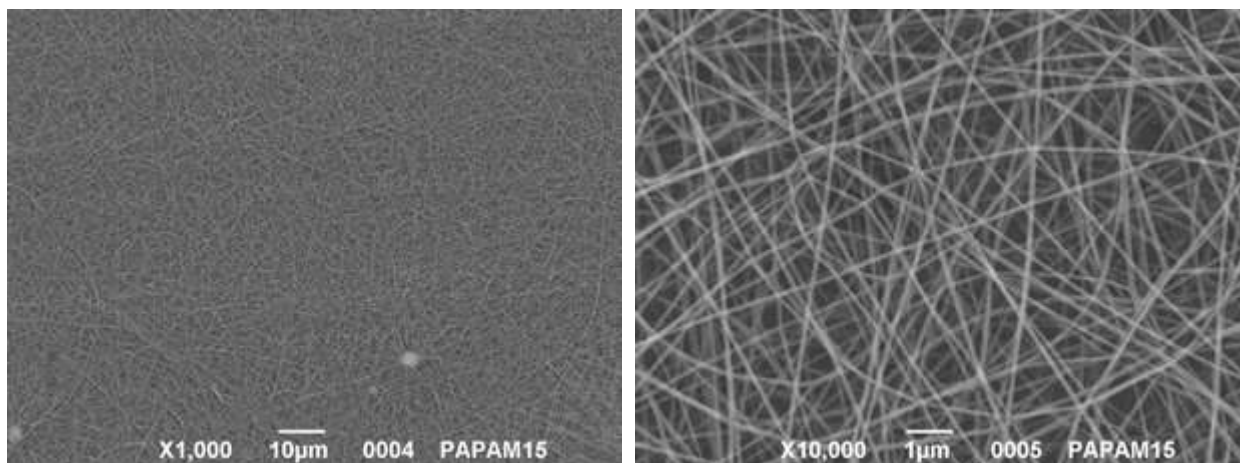


Figura 109. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 10/90 15% HCOOH

PAAM-co-AAc/PA 6 (90/10) 7% w/w in HCOOH

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morfologia: Homogeneous fibers

Dimensioni: 233 ± 40 nm

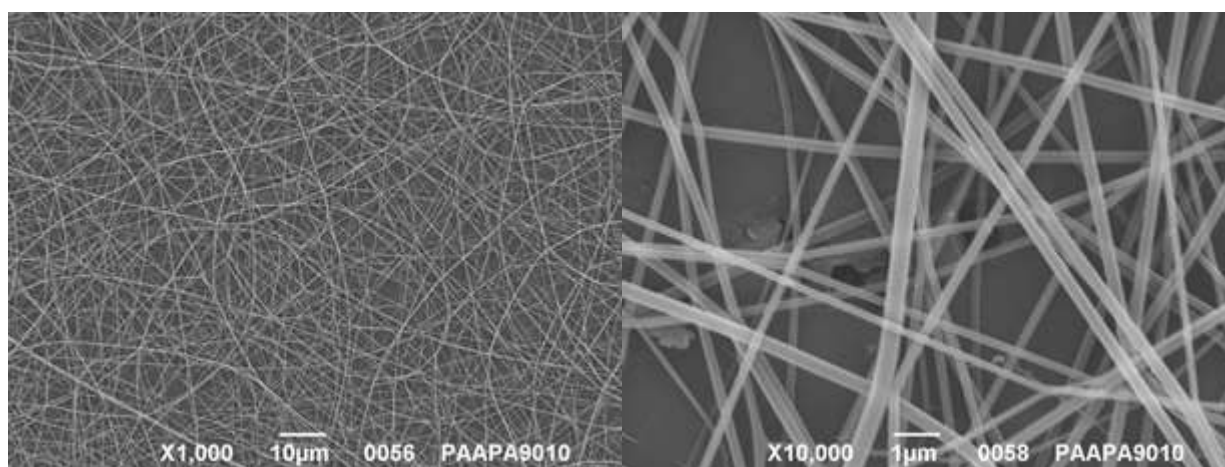


Figura 110. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

I campioni ottenuti dalle miscele con PA6, sono stati reticolati chimicamente attraverso l'esposizione a vapori di glutaraldeide a 140°C per 3 ore. Il risultato finale è stato una membrana insolubile in acqua riportata qui sotto.

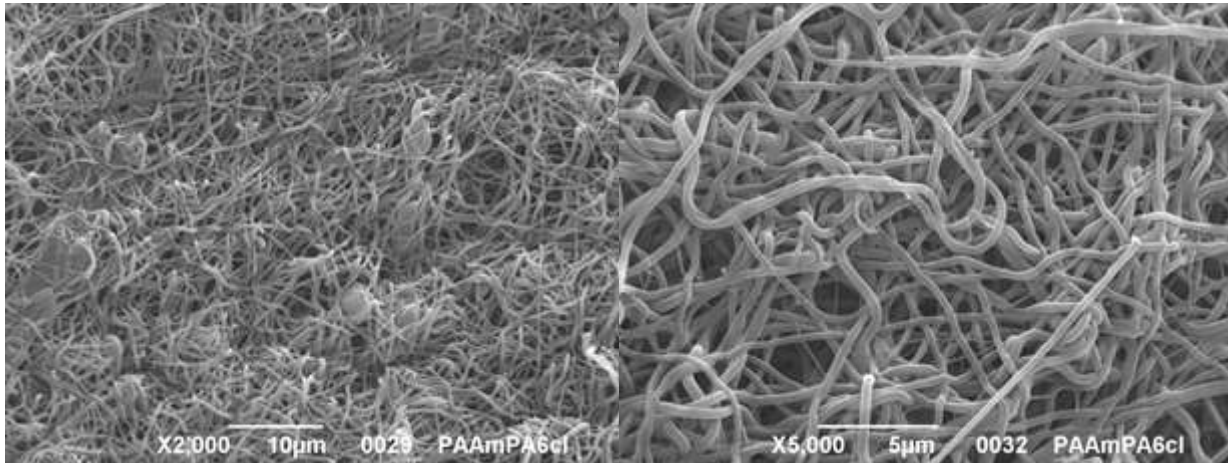


Figura 111. SEM micrographs of *CROSSLINKED* electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

La reticolazione è stata confermata dall'analisi, con la presenza del picco a 1203 cm⁻¹.

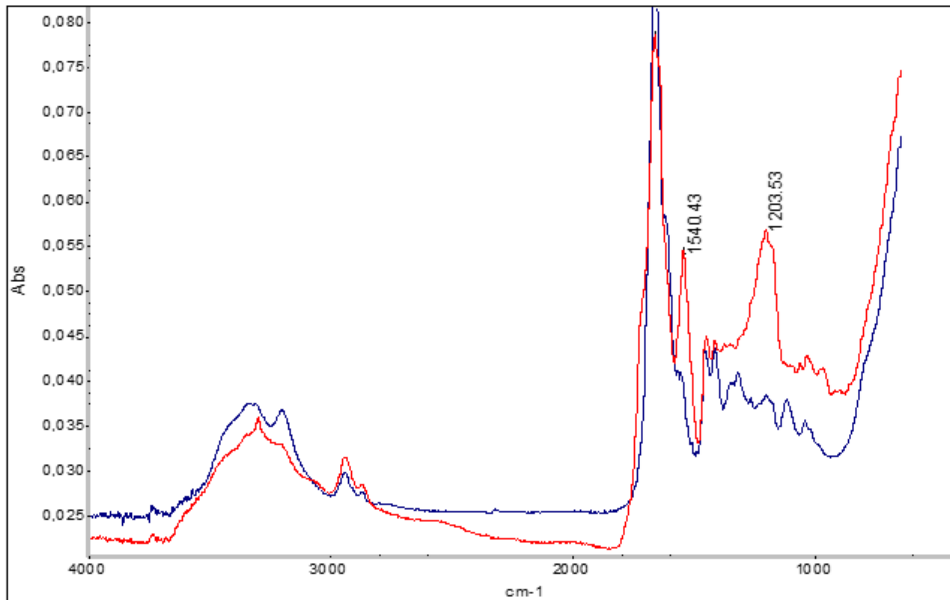


Figura 112. Spettri FT-IR della membrana PAAm-co-AA/PA6 reticolata con glutaraldeide. *Curva rossa PAAm-co-AA/PA6-1h120°C-3hr140°C*; *Curva blu PAAm-co-AA/PA6 no glutaraldehyde*

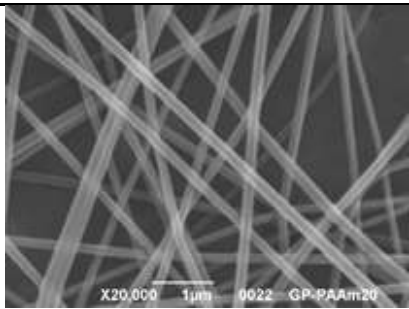
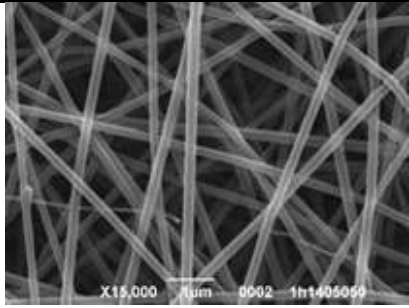
Seconda fase: prove di elettrofilatura soluzioni PAAM-co-AAC and Polyvinyl alcohol (PVOH)

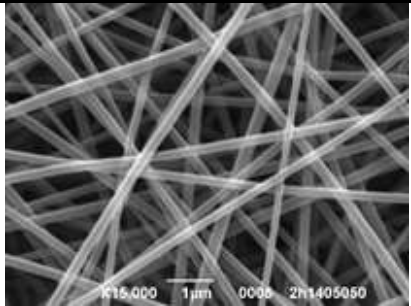
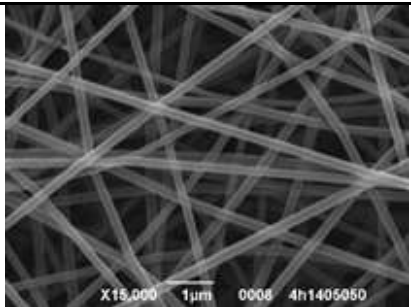

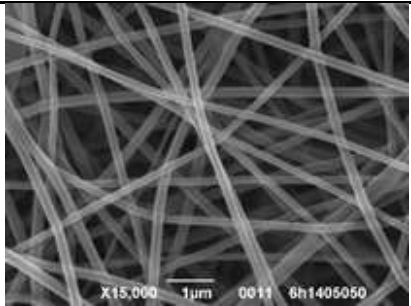
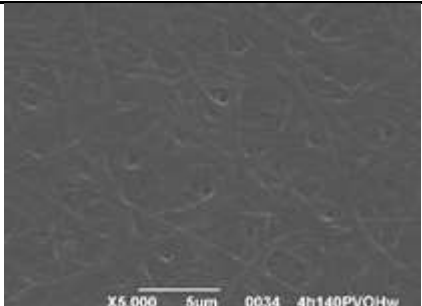
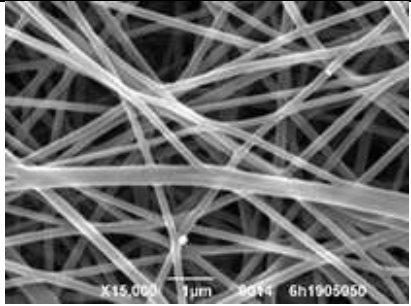
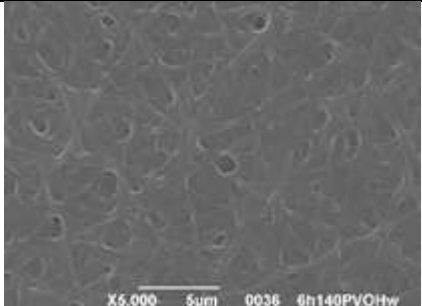
Come già detto in fase introduttiva, la necessità di utilizzare processi/materiali “green” e sostenibili, ha fatto sì che le attività si concentrassero verso miscele PAAM-co- AAC/ Polyvinylalcohol (PVOH) al 16% w/w in acqua, a diversi rapporti tra i componenti (50:50, 75:25, 90:10), reticolati termicamente per limitare l’uso di sostanze chimiche.

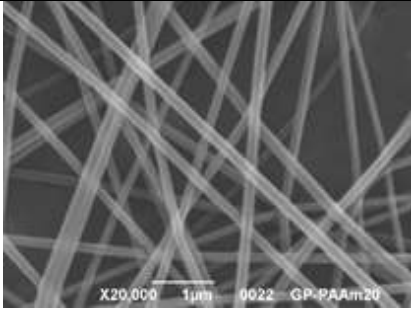
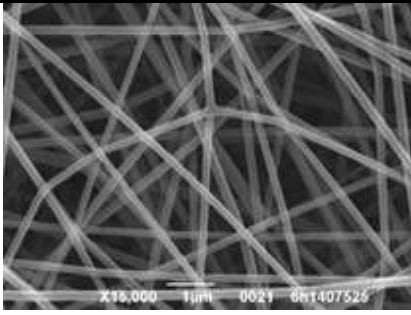
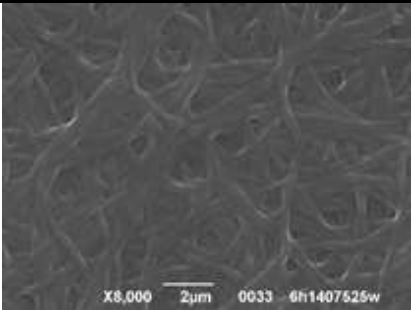
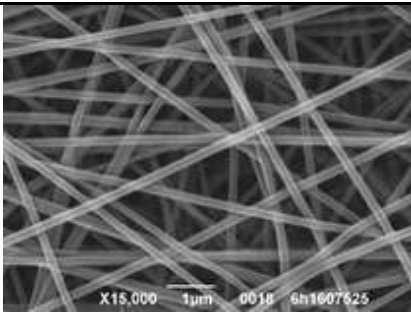
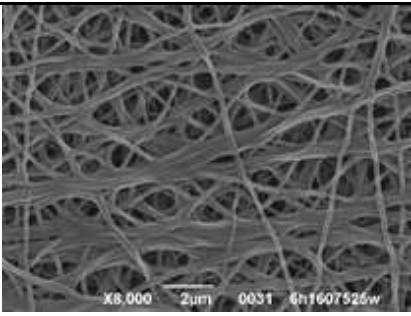
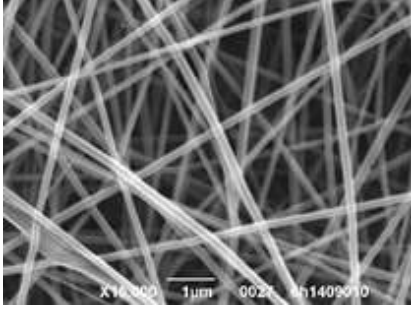
La prima fase di screening è stata utile per valutare il rapporto PAAM-co- AAC/ Polyvinylalcohol (PVOH) più idoneo (a parità di concentrazione della soluzione), il trattamento termico e la morfologia della membrana post immersione e asciugatura

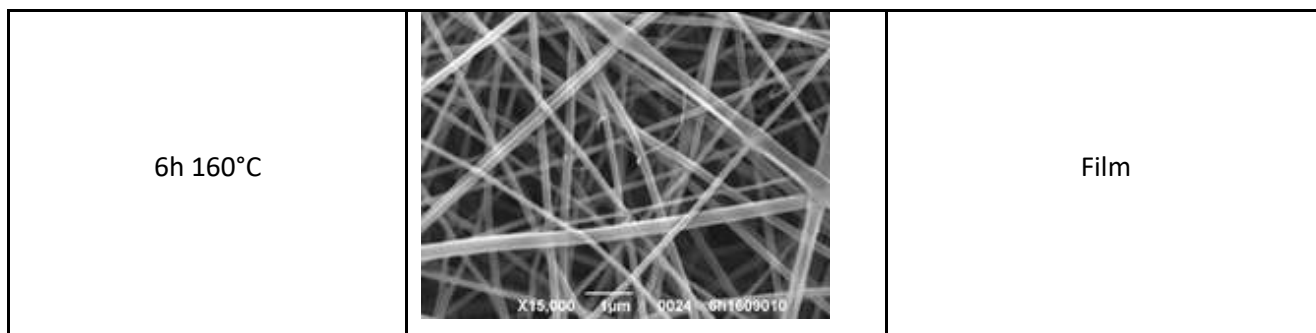
Le condizioni con cui sono state elettrofilate le soluzioni sono:

- ✓ Voltaggio: 20 kV
- ✓ Misura dell’ago: 27G
- ✓ Distanza dalla punta dell’ago al collettore: 20 cm
- ✓ Portata: 0,1 ml/h
- ✓ Umidità: ~ 20%
- ✓ Temperatura: temperatura ambiente

PAAM-co-AAC-PVOH		
Polymer ratio 50:50		
Trattamento termico	SEM campione pre-immersione	SEM sample WET (7h immersione acqua seguita da asciugatura)
Nessuno		sciolto
1h 140°C		sciolto

<p>2h 140°C</p>		
<p>4h 140°C</p>		
<p>6h 140°C</p>		
<p>6h 190°C</p>		

PAAm-co-AAc-PVOH		
Polymer ratio 75:25		
Trattamento termico	SEM campione pre-immersione	SEM sample WET (7h immersione acqua seguita da asciugatura)
none		soluble
6h 140°C		
6h 160°C		
Polymer ratio 90:10		
6h 140°C		Film



Da queste prove di screening è emerso come la migliore soluzione da elettrofilare fosse composta di un sistema polimerico di **poliacrilammide copolimerizzata con acido acrilico (PAAm-co-AA) e polivinil alcol (PVOH) con un rapporto del 75:25 al 16% ponderale in acqua.**

Terza fase: ottimizzazione del processo di elettrofilatura di soluzioni PAAM-co-AAc /Polyvinyl alcohol (PVOH)= 75:25 al 16% ponderale in acqua.

L'attività successiva di ottimizzazione ha visto l'elettrofilatura di tre diverse soluzioni in cui il sistema polimerico PAAm-co-AAc/PVOH è presente sempre nel rapporto 75:25 al 16% ponderale in acqua, ma in cui variano le proprietà di PAAm-co-AAc utilizzato, ovvero il contenuto d'acqua e la basicità.

Il PAAm-co-AAc, che è fornito dal produttore, contiene una percentuale di acqua dell'1-7% ponderale; quindi, prima di aggiungerlo in soluzione, si essicca il polimero in polvere per togliere il contenuto d'acqua presente.

Inoltre, il PAAm-co-AAc è parzialmente un sale sodico, poiché una percentuale degli atomi d'idrogeno dell'acido acrilico è sostituita da atomi di sodio e quindi la sua dissoluzione comporta la formazione di una soluzione basica. Per questo motivo, si acidifica il polimero in polvere con acido cloridrico per ottenere poi una soluzione con pH neutro. Tali modifiche consentiranno di **verificare se il contenuto d'acqua e la basicità della soluzione comportano una differenza nelle membrane finali e nel processo di *cross-linking*.**

La spettroscopia infrarossa è stata utilizzata per osservare le differenze tra le membrane elettrofilate con le soluzioni contenenti in miscela con il PVA i tre diversi tipi di PAAm-co-AAc (**non essiccato, essiccato e acidificato**) prima di qualsiasi trattamento termico.

Come si può osservare dalla Figura 3.1, non ci sono differenze considerevoli tra lo spettro del PAAm-co-AAc non essiccato e quello essiccato o acidificato. In tutti e tre è visibile l'ampia banda di assorbimento dei gruppi ossidrilici -OH presenti a 3400 cm^{-1} , nonché il picco relativo allo stretching del tra $1640\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ caratteristico dei polimeri acrilici.

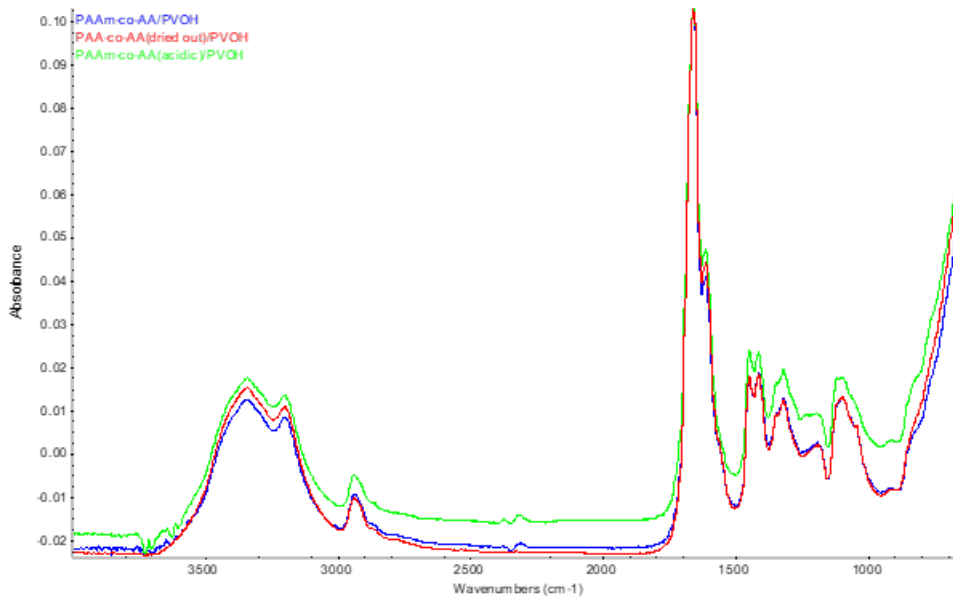


Figura 113: FT-IR delle membrane non trattate termicamente

Dopo aver elettrofilato le diverse soluzioni, le membrane sono state sottoposte a diversi trattamenti termici perché avvenisse il *cross-linking* tra le fibre.

Si vuole fare avvenire questo fenomeno tra le fibre per rendere le membrane insolubili in acqua, pur mantenendo la proprietà di super-assorbenza. Infatti, prima del trattamento termico le membrane sono sciolte o deteriorate alla presenza di acqua. Comunque, il processo di cross-linking non dovrà essere troppo spinto per non rendere le membrane idrofobiche. È opportuno trovare il giusto compromesso.

Il cross-linking termico prevede la reazione di esterificazione tra gli -OH del PVA e i gruppi -COOH della parte di acido acrilico presente nel polimero PAAm-co-AA, secondo la reazione:

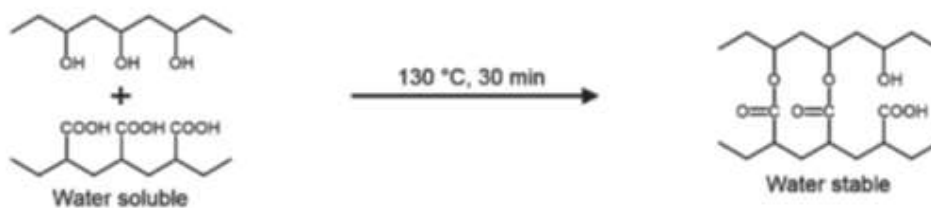


Figura 114

Inizialmente, sono state poste in forno a 160° C per 24 ore sia in ambiente atmosferico (esposte ai moti convettivi del forno) sia all'interno di un essiccatore dove era stato creato il vuoto.

In seguito, le membrane sono state trattate termicamente a 160° C per 72 ore sia all'aria che sottovuoto.

PAAm-co-AAc-PVOH non essiccato

Il primo tipo di membrana prodotto e testato è stato fatto con una soluzione a base PAAm-co-AAc non essiccato e PVOH nei rapporti precedentemente esposti.

CARATTERIZZAZIONE MEMBRANE TRAMITE SPETTROSCOPIA FT-IR

La spettroscopia IR è stata utilizzata per verificare la procedura di *cross-linking*.

Come possiamo osservare dalla Figura 10 e Figura 11, la vibrazione di *stretching* del diventa più forte dopo la reticolazione termica, il che significa che la banda di assorbimento del “-C=O” (stretching vibration, tra 1640 cm^{-1} - 1720 cm^{-1}) viene spostata verso destra a fronte della reazione di esterificazione tra gli ossidrili del PVA e i gruppi carbossilici del AAc. Inoltre è possibile osservare la formazione di un picco a 1200 cm^{-1} correlato all’assorbimento del gruppo etereo, e una coerente diminuzione dell’area relative ai gruppi -OH a 3400 cm^{-1} .

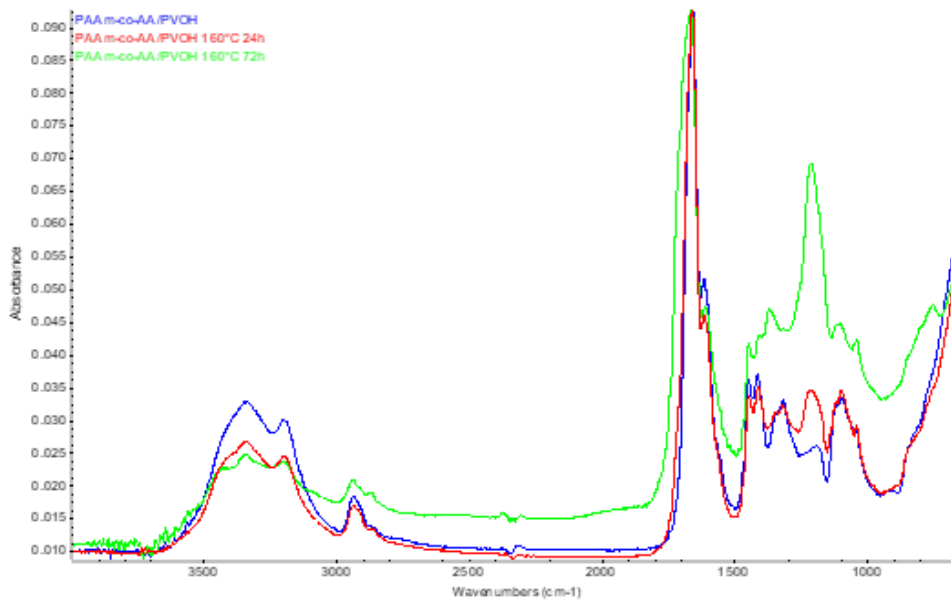


Figura 115: FT-IR delle membrane trattate all'aria

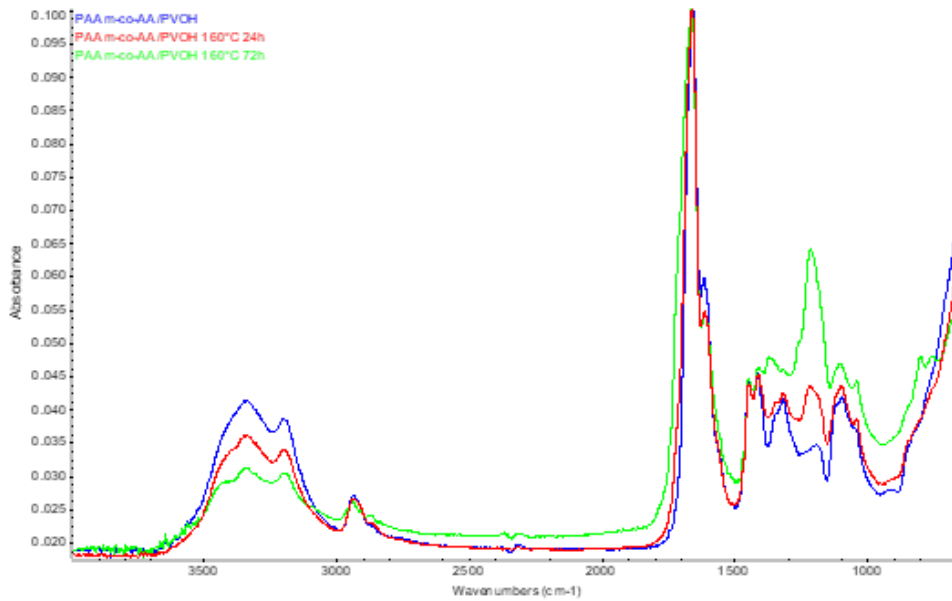


Figura 116: FT-IR delle membrane trattate sottovuoto

Come si può notare dai grafici precedenti, negli spettri delle membrane trattate per 24 ore (sia in aria che sottovuoto) compare il picco a 1200 cm⁻¹, che va in crescendo nelle membrane trattate per 72 ore, mentre lo shift del sembra essere più marcato nelle membrane trattate all'aria, come confermato dal confronto degli spettri in Figura 12. A fronte di questi risultati sembra essere più efficiente il trattamento termico eseguito in aria.

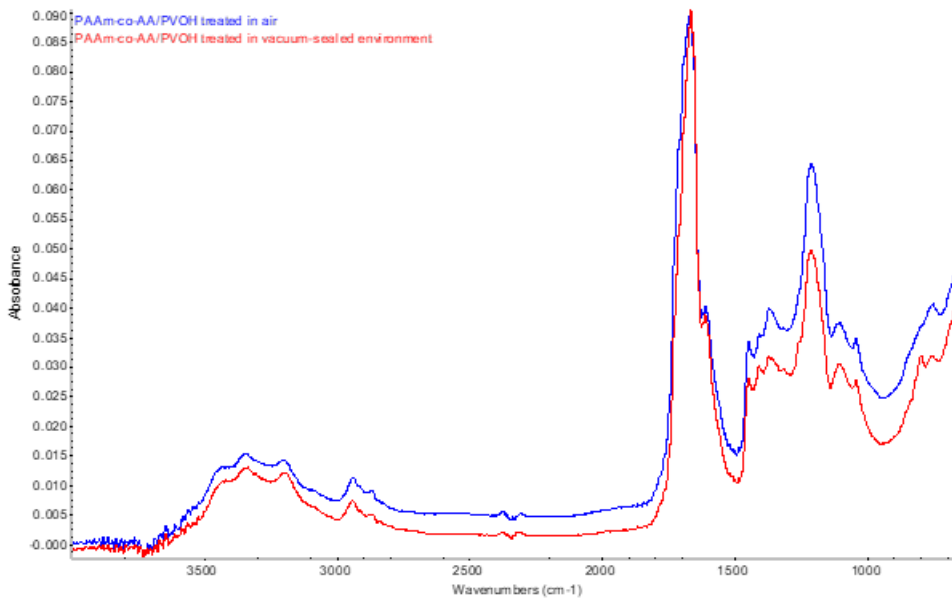
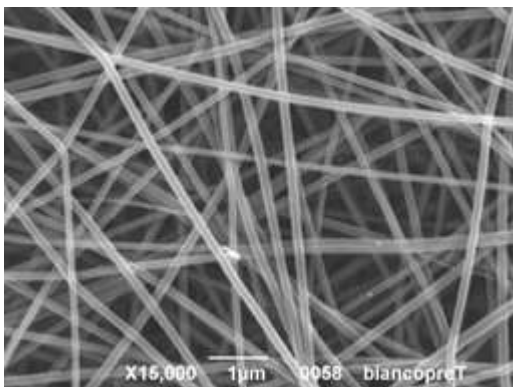
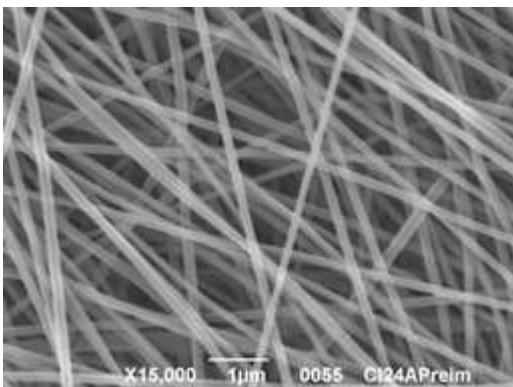
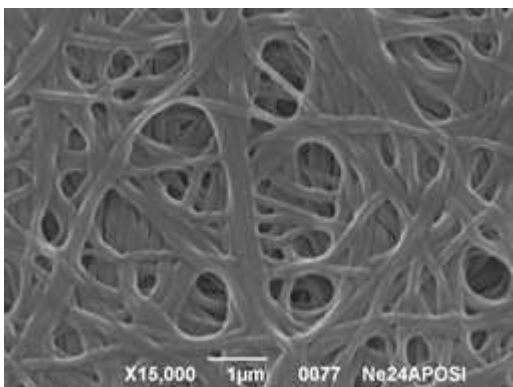
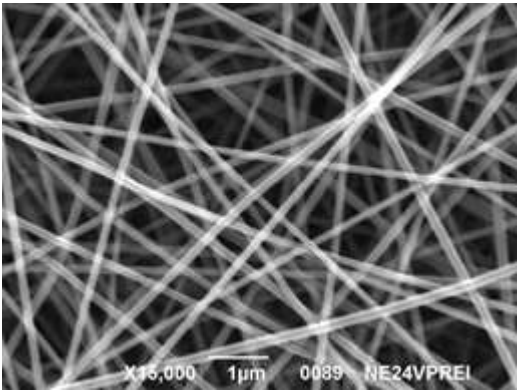
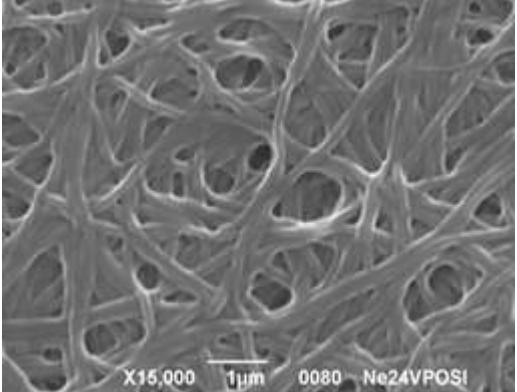
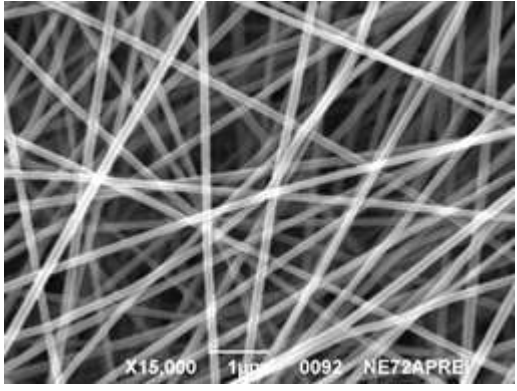
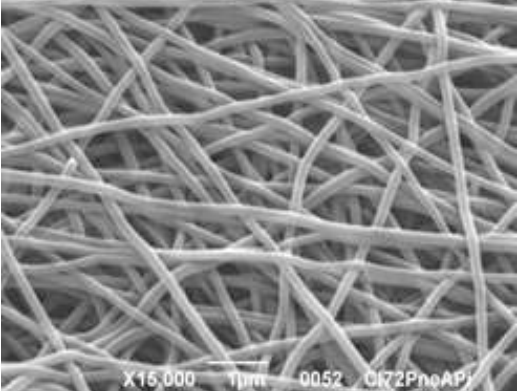
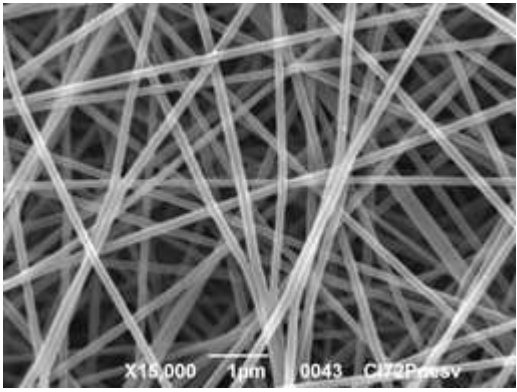
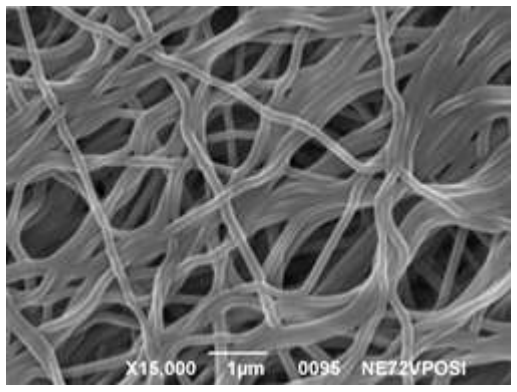


Figura 117: FT-IR delle membrane trattate a 160°C per 72 ore

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Ulteriori analisi sull'avanzamento del *cross-linking* delle fibre sono state condotte analizzando le immagini ottenute al SEM (microscopio elettronico a scansione) delle membrane sottoposte ai diversi trattamenti prima e dopo un'immersione di sei ore, seguita da essiccamento all'aria.

PAAM-CO-AA/PVOH (75:25)		
PAAM-CO-AA NON TRATTATO		
Trattamento termico	Campione SEM asciutto	Campione SEM bagnato (6h di immersione seguita da essiccamento all'aria)
Nessuno		Solubile
24h 160°C In aria		

<p>24h 160°C Sottovuoto</p>		
<p>72h 160°C In aria</p>		
<p>72h 160°C Sottovuoto</p>		

Prima del trattamento termico, le membrane hanno una colorazione bianca che mantengono dopo essere state riscaldate a 160 °C per un giorno. Invece, dopo il trattamento di 72 ore alla stessa temperatura, i campioni diventano marroni e si può osservare una distinzione nelle tonalità poiché quelli trattati

Progetto ALPSPORTEC n. ITAT1027

sottovuoto sono più scuri rispetto agli altri. Questo cambiamento nella colorazione potrebbe essere inteso come un segnale di degradazione della membrana.

La membrana non trattata termicamente, nella quale non è avvenuto nessun processo di *cross-linking*, risulta solubile e quindi si scioglie appena posta in acqua.

Come si può osservare dalle immagini in tabella ricavate dal SEM, le fibre delle membrane prima dell'immersione trattate per 72 ore sono maggiormente cross-linkate rispetto alle loro corrispettive riscaldate per 24 ore.

Successivamente, prendendo in considerazione le foto dei campioni dopo l'immersione di sei ore in acqua, si nota che alcune fibre delle membrane trattate per un giorno sono fuse insieme. Questo comportamento osservato a livello microscopico, corrisponde al fatto che nel macroscopico, le membrane diventano trasparenti e assumono una colorazione giallastra dopo essere state messe in acqua.

Invece, le fibre delle membrane trattate per 72 ore si sono cross-linkate maggiormente dopo l'immersione ma non si sono fuse insieme. Infatti, le membrane non hanno cambiato colorazione e non sono diventate trasparenti.

BAGNABILITÀ

Oltre ad aver analizzato la risposta delle membrane all'immersione, si è testato il loro comportamento dopo che una goccia d'acqua da 0,02 ml è stata posta sulla superficie asciutta.

La goccia d'acqua è immediatamente assorbita dalla membrana trattata per 24 ore a 160 °C e sotto la zona bagnata si può vedere l'alluminio. Questo succede sia con il campione trattato all'aria che con quello sottovuoto, ma non è il risultato desiderato.

Invece, quando si osserva il comportamento della goccia posta sulle membrane trattate per 72 ore a 160 °C, si nota una differenza tra i due diversi tipi di trattamento. Sulla membrana riscaldata all'aria, la goccia resiste per un paio di secondi prima di essere assorbita; mentre essa resiste circa un'ora e mezza sulla superficie del campione lavorato sottovuoto prima di iniziare a essere assimilata molto lentamente. L'acqua scompare del tutto dopo circa quattro ore. In entrambe le situazioni, la membrana non diventa trasparente nella zona bagnata.

PAAm-co-AA essiccato

Il secondo tipo di membrana prodotto e testato è stato elettrofilato con la soluzione contenente il PAAm-co-AA essiccato per studiare come l'acqua contenuta nel polimero in polvere influenza il processo di *cross-linking* delle fibre.

Il polimero, per essere essiccato, è stato posto in stufa a una temperatura di circa 50 °C fino a che il suo peso non si è stabilizzato, cioè fino a che tutta l'acqua non è evaporata.

ANALISI TRAMITE SPETTROSCOPIA FT-IR

Come nel caso precedente, si è utilizzata la spettroscopia a infrarossi per verificare il processo di *cross-linking*.

Come evidenziato in precedenza, le differenze tra gli spettri dei campioni fatti con il PAAm-co-AA non trattato e con quello essiccato non sono considerevoli. Analizzando la Figura 13 e la Figura 14, si nota che le osservazioni fatte per le membrane prodotte con il polimero in polvere non essiccato valgono anche per quelle ottenute dal polimero essiccato.

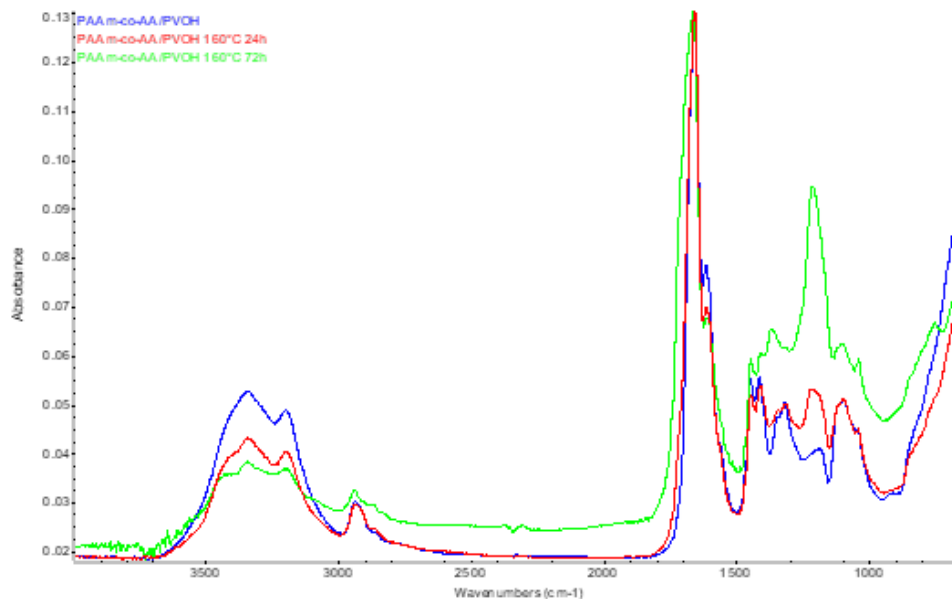


Figura 118: FT-IR delle membrane trattate in aria

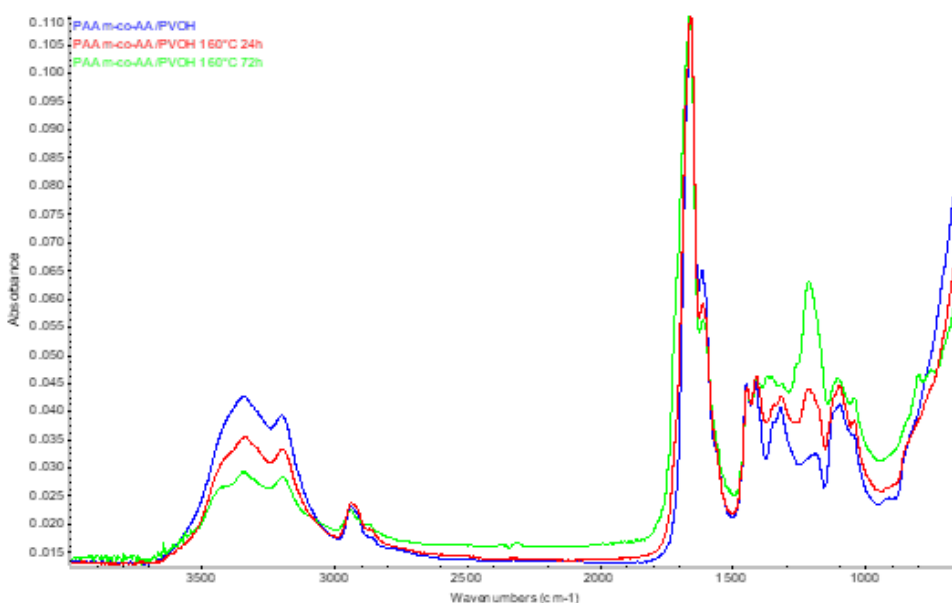


Figura 119: FT-IR delle membrane trattate sottovuoto

Anche in questo caso, mentre gli spettri in aria e sottovuoto delle membrane trattate per 24 ore a 160 °C sono quasi identici, con la comparsa del picco di assorbimento del gruppo etereo a 1200cm⁻¹, quelli dei campioni trattati per 72 ore mostrano ancora una volta uno shift del picco del più marcato nel caso del trattato in aria, come si può evincere dalla Figura 15.

Questo comportamento è analogo a quello che era stato osservato per campioni prodotti con PAAm-co-AA non trattato.

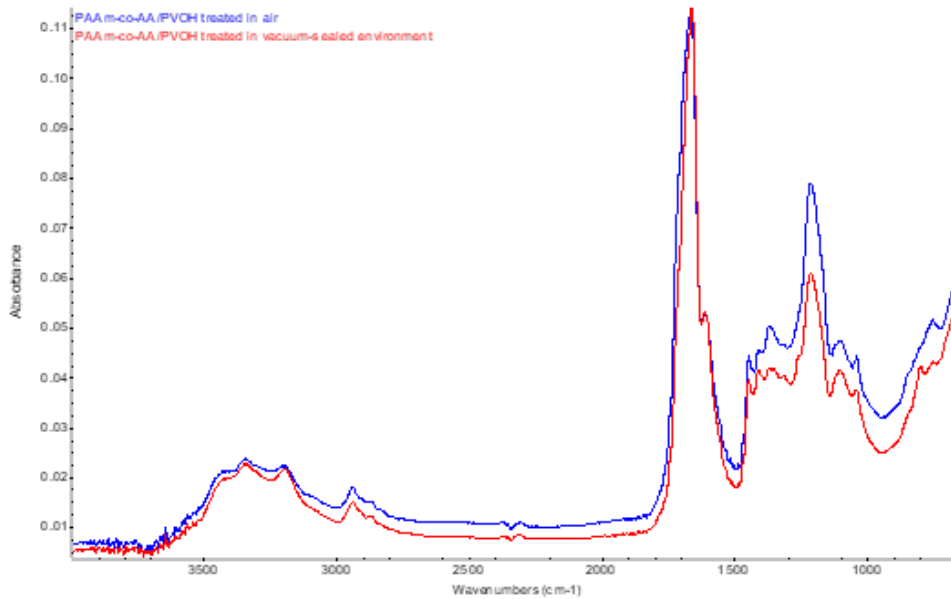
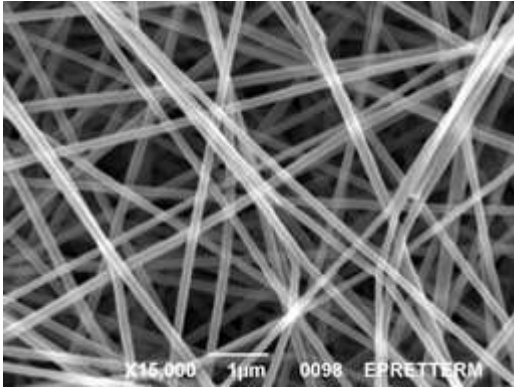
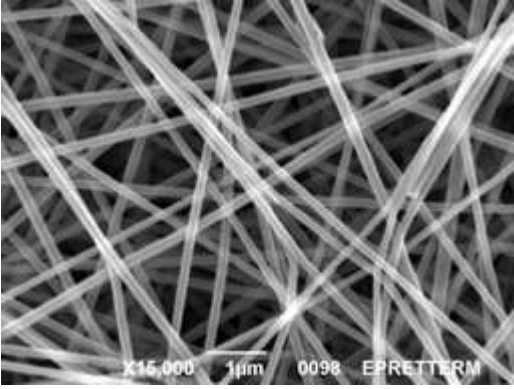
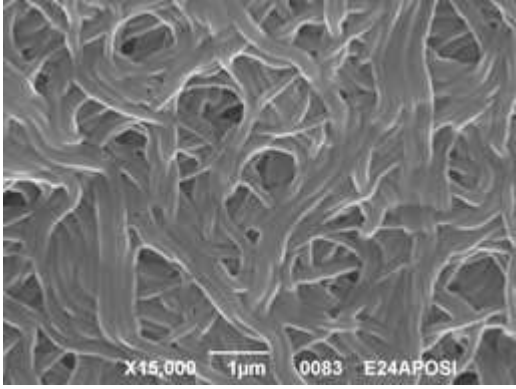
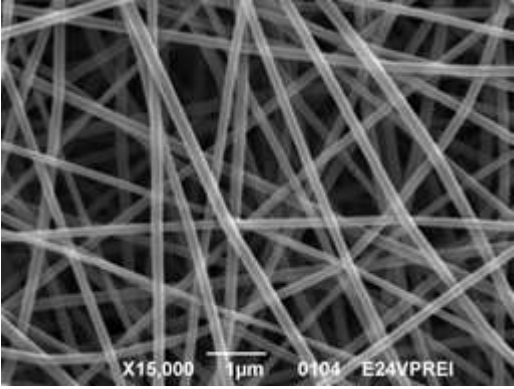
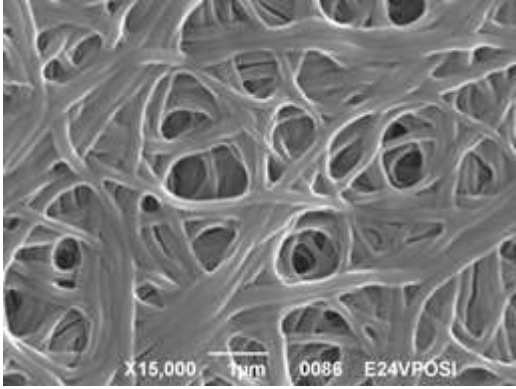
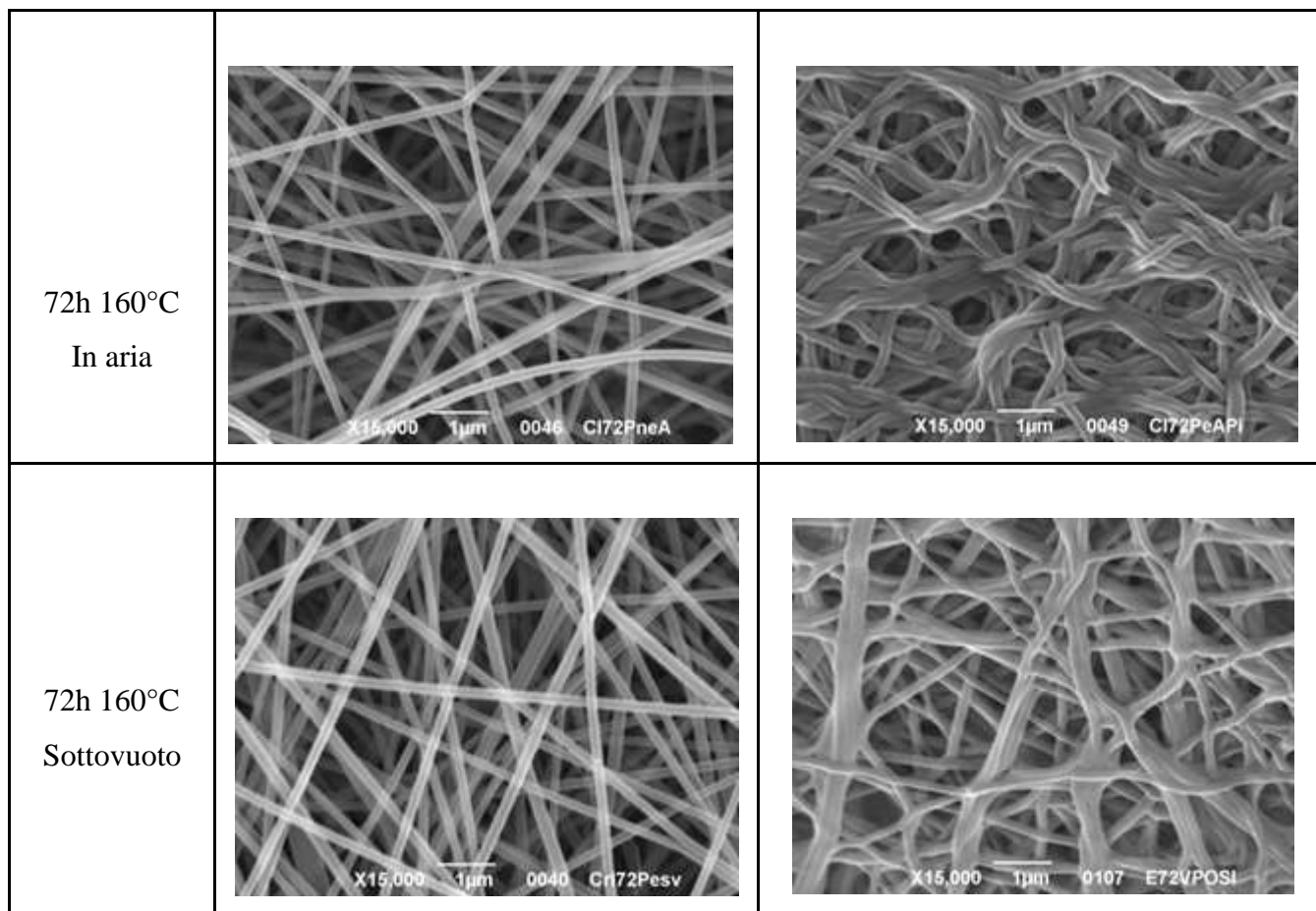


Figura 120: FT-IR delle membrane trattate a 160°C per 72 ore

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Anche per questo tipo di membrane, ulteriori analisi sull'avanzamento del *cross-linking* delle fibre sono state condotte analizzando le immagini ottenute al SEM delle membrane sottoposte ai diversi trattamenti prima e dopo un'immersione di sei ore, seguita da essiccamento all'aria.

PAAM-CO-AA/PVOH (75-25)		
PAAM-CO-AA ESSICCATO		
Trattamento termico	Campione SEM asciutto	Campione SEM bagnato (6 ore di immersione seguite da essiccamento all'aria)
Nessuno		Solubile
24h 160°C In aria		
24h 160°C Sottovuoto		



Prima del trattamento termico, come i campioni preparati con il PAAm-co-AA non trattato, queste membrane hanno una colorazione bianca che mantengono anche dopo essere state riscaldate a 160 °C per un giorno. Invece, dopo il trattamento di 72 ore alla stessa temperatura, i campioni diventano marroni e si può osservare una distinzione nelle tonalità poiché quelli trattati sottovuoto sono più scuri rispetto agli altri. Questo cambiamento nella colorazione potrebbe essere inteso come un segnale di degradazione della membrana.

Il campione, che non ha subito il processo di *cross-linking*, risulta solubile cioè si scioglie appena viene immerso in acqua.

Anche in questo caso, le membrane trattate per 72 ore sono maggiormente cross-linkate rispetto a quelle riscaldate per un giorno.

Se si analizzano le immagini del SEM dei campioni dopo l'immersione in acqua, si nota che alcune delle fibre delle membrane trattate per 24 ore sono fuse insieme. A livello visibile, questo equivale al cambiamento di colorazione della membrana da bianco a giallognolo e al fatto che essa diventa trasparente dopo essere stata in acqua per 6 ore.

Invece, le fibre delle membrane trattate per 72 ore risultano maggiormente cross-linkate dopo l'immersione ma esse non si sono fuse insieme tanto quanto quelle riscaldate per un periodo più breve. Infatti, i campioni hanno mantenuto il loro colore e non sono diventati trasparenti.

BAGNABILITÀ

In seguito alla prova d'immersione, sulla superficie delle membrane asciutte è stata posta una goccia d'acqua da 0,02 ml per esaminarne il comportamento. Ciò che si è riscontrato è simile a quanto visto per i campioni prodotti con polimero non trattato.

Contro le attese dell'esperimento, la goccia posta sulle membrane riscaldate per 24 ore a 160 °C viene immediatamente assorbita e nella zona bagnata è visibile il foglio di alluminio su cui esse sono depositate. Questo succede sia quando si pone la goccia sul campione cross-linkato all'aria che su quello sottovuoto.

Invece, se si lascia cadere una goccia sulla superficie della membrana trattata per 72 ore a 160 °C all'aria questa viene assorbita dopo un paio di secondi, a differenza della goccia depositata sul campione riscaldato sottovuoto che resiste circa due ore sulla superficie per poi essere assorbita molto lentamente fino a scomparire quattro ore dopo. In entrambe le situazioni, le membrane non diventano trasparenti nella zona che è stata bagnata.

PAAm-co-AA acidificato

Il terzo tipo di membrana prodotto e testato è stato elettrofilato con il PAAm-co-AA acidificato. Poiché il polimero fornito è parzialmente sale sodico (alcuni degli atomi di idrogeno dell'acido acrilico sono stati sostituiti da atomi di sodio), e quindi forma una soluzione basica quando addizionato all'acqua, si vuole neutralizzare la soluzione acidificando il polimero in polvere per studiare l'influenza degli atomi di sodio sul procedimento di *cross-linking* della membrana.

PROCESSO DI ACIDIFICAZIONE

Il primo passo per acidificare il PAAm-co-AA è misurare il pH di una soluzione di PAAm-co-AA in acqua distillata per verificare quanto acido deve essere aggiunto per neutralizzarla.

Si prepara una soluzione al 5% ponderale di PAAm-co-AA in H₂O e si constata che il pH è 5,35. Si stima che per neutralizzare la soluzione e quindi acidificare completamente il polimero, si debba raggiungere un pH di 3,43.

Il secondo passo consiste nel preparare la soluzione che serve per acidificare allo 0,10 M di HCl al 37% ponderale in H₂O.

In seguito, si aggiunge la soluzione acida a quella polimerica goccia per goccia tramite una biureta fino a che non si raggiunge il pH desiderato.

Il passo seguente è quello di far precipitare la soluzione ottenuta in un non solvente cioè un liquido in cui il PAAm-co-AA non si scioglie come l'etanolo. Si mette dell'etanolo (basso bollente e quindi facile da rimuovere) in un becher e si aggiunge la soluzione goccia per goccia. Una parte di PAAm-co-AA solido si deposita sul fondo, mentre il resto rimane in sospensione. Per ottenerne la maggior quantità possibile, si mette la soluzione in centrifuga così da far depositare il polimero.

Infine, si essicca il PAAm-co-AA ottenuto per togliere l'etanolo in eccesso. Si lascia in stufa a circa 70°C fino a che il suo peso non si stabilizza.

Il prodotto finale è quello che si utilizza per produrre la soluzione da elettrofilare.

ANALISI TRAMITE SPETTROSCOPIA FT-IR

Come nei casi precedenti, la spettroscopia a infrarossi è stata usata per verificare la procedura di *cross-linking* e sono stati considerati i picchi di riferimento precedentemente esposti, ovvero il picco del a 1640-1720 cm^{-1} , il picco dell'etere -C-O- a 1200 cm^{-1} e l'assorbimento degli ossidrili -OH a 3400 cm^{-1} .

Non sapendo come l'acidificazione potesse influenzare la membrana, sono stati eseguiti dei trattamenti a temperatura inferiore e per un periodo di tempo minore.

Inizialmente, il campione è stato riscaldato per 6 ore a 140 °C in aria, ma, come si può notare dalla Figura 16, non ci sono sostanziali differenze tra le membrane prima e dopo questa lavorazione.

Quindi, si è esposta la membrana a una temperatura di 160 °C per 6 ore in aria, ma nemmeno questo tipo di trattamento è risultato sufficiente per ottenere i risultati desiderati.

Successivamente, si è deciso di prolungare il tempo di esposizione a 24 ore e di mantenere la temperatura di 160 °C per studiare come reagissero le membrane. Come si può osservare dalla Figura 17, la variazione dello spettro del campione trattato in aria per 24 ore a 160 °C è molto consistente.

Dopo il processo di *cross-linking* per un giorno, lo shift del appare molto evidente, come pure la formazione del picco a 1200 cm^{-1} . Inoltre si osserva la formazione di un picco a 1550 cm^{-1} , potenzialmente imputabile alla vibrazione asimmetrica del , in ogni caso correlato alla formazione dei nuovi legami formati durante in cross-linking.

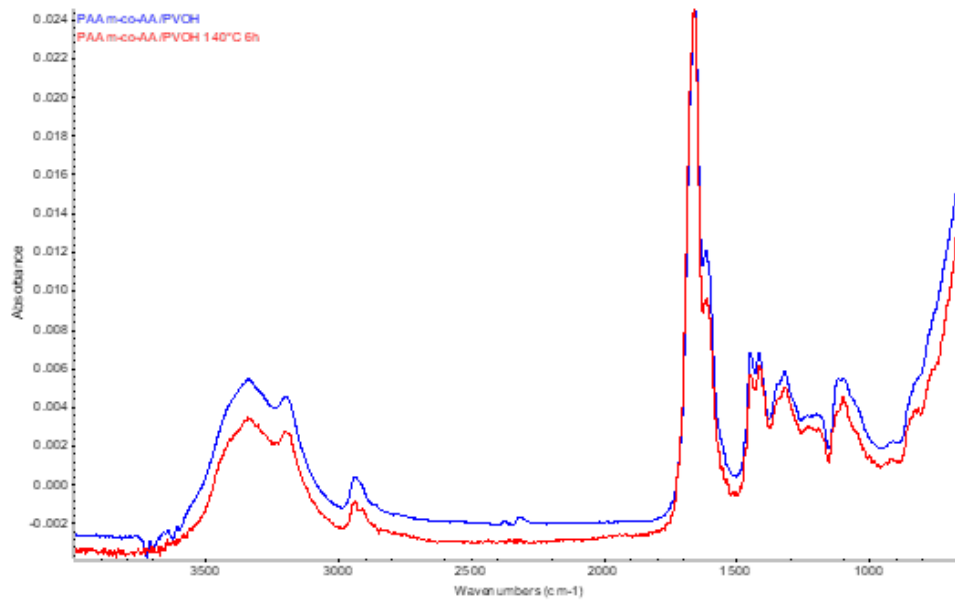


Figura 121: FT-IR di una membrana non trattata e una trattata per 6 ore a 140 °C in aria

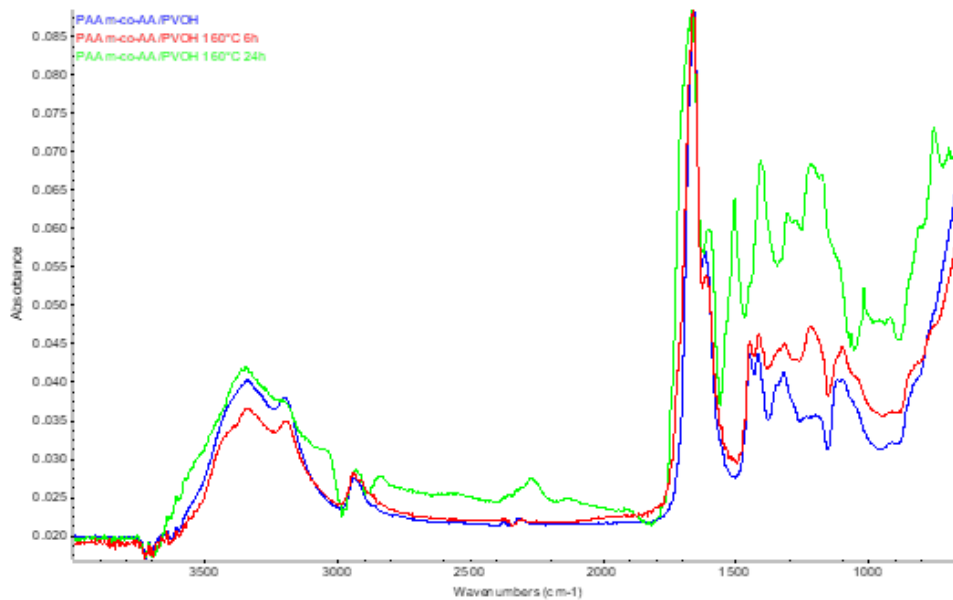


Figura 122: FT-IR di membrane trattate in aria

Come si può notare dalla Figura 18, confrontando gli spettri dei tre tipi di membrane, a parità di condizioni di trattamento, si evince che nei campioni prodotti con PAAm-co-AA acidificato la reazione di reticolazione è molto favorita rispetto a quelli ottenuti negli altri casi.

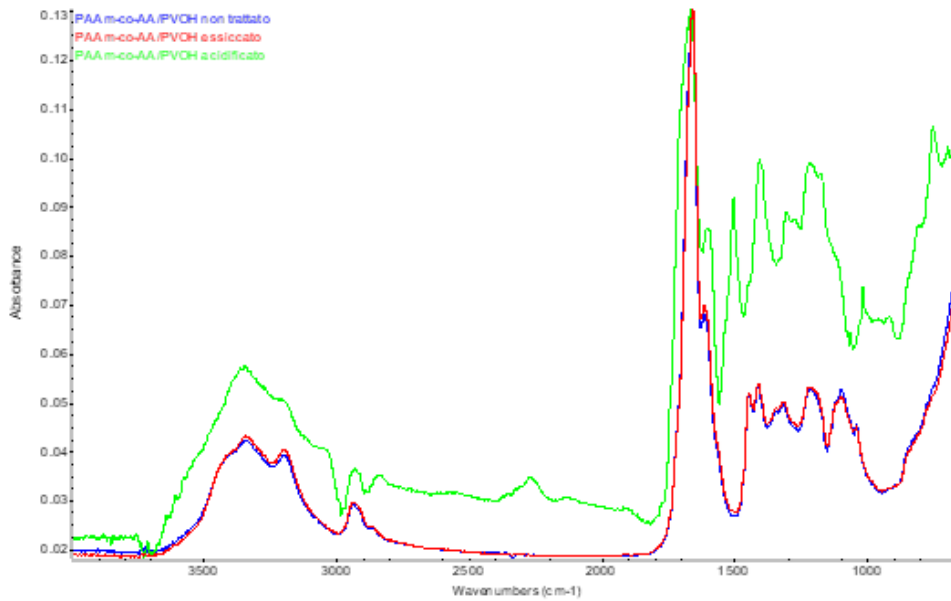


Figura 123: FT-IR di membrane trattate per 24 ore a 160°C

Come si può osservare dalla Figura 19, le differenze tra gli spettri delle membrane trattate per 24 ore a 160 °C in aria (blu) e sottovuoto (rosso) sono consistenti. Quella in aria subisce una variazione maggiore se comparata alla non trattata. Infatti, lo spettro del campione trattato sottovuoto per 24 ore è simile a quello della membrana riscaldata in aria per 6 ore.

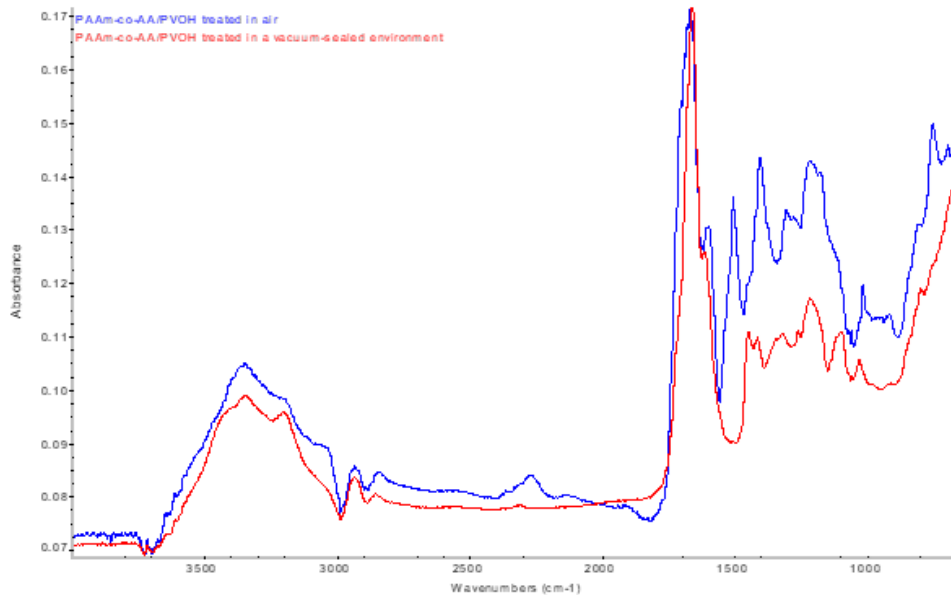
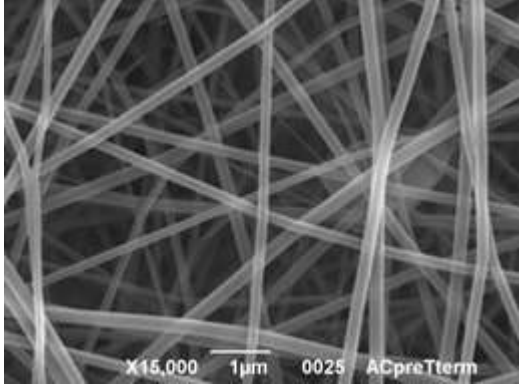
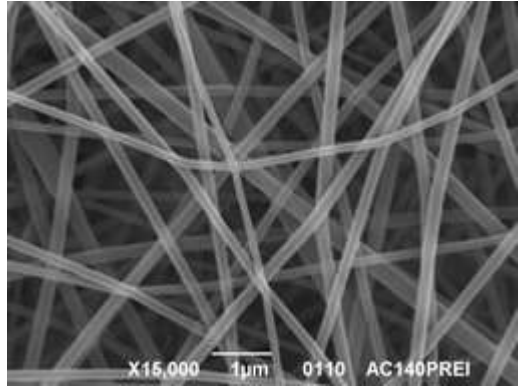
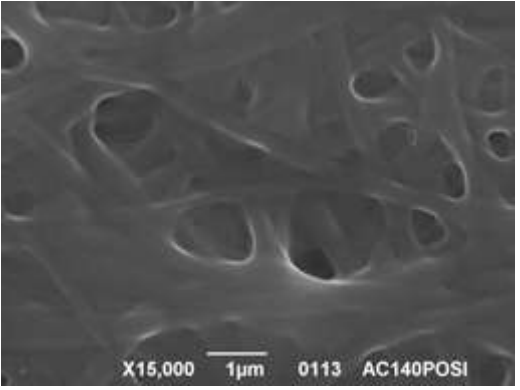
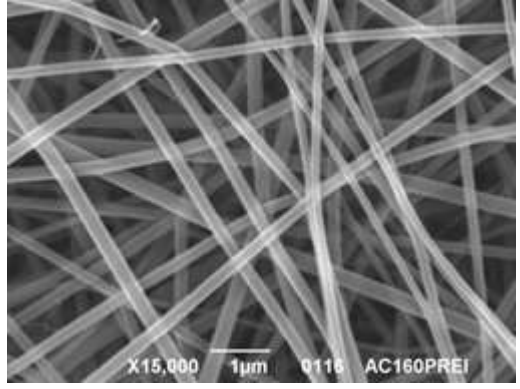
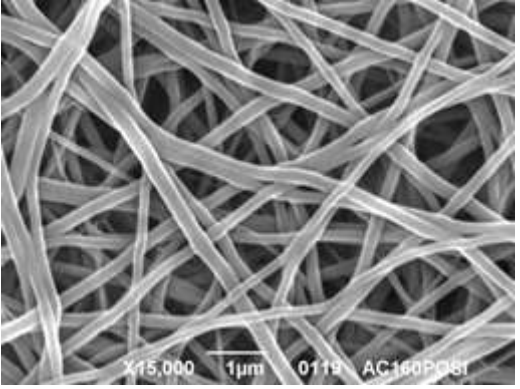


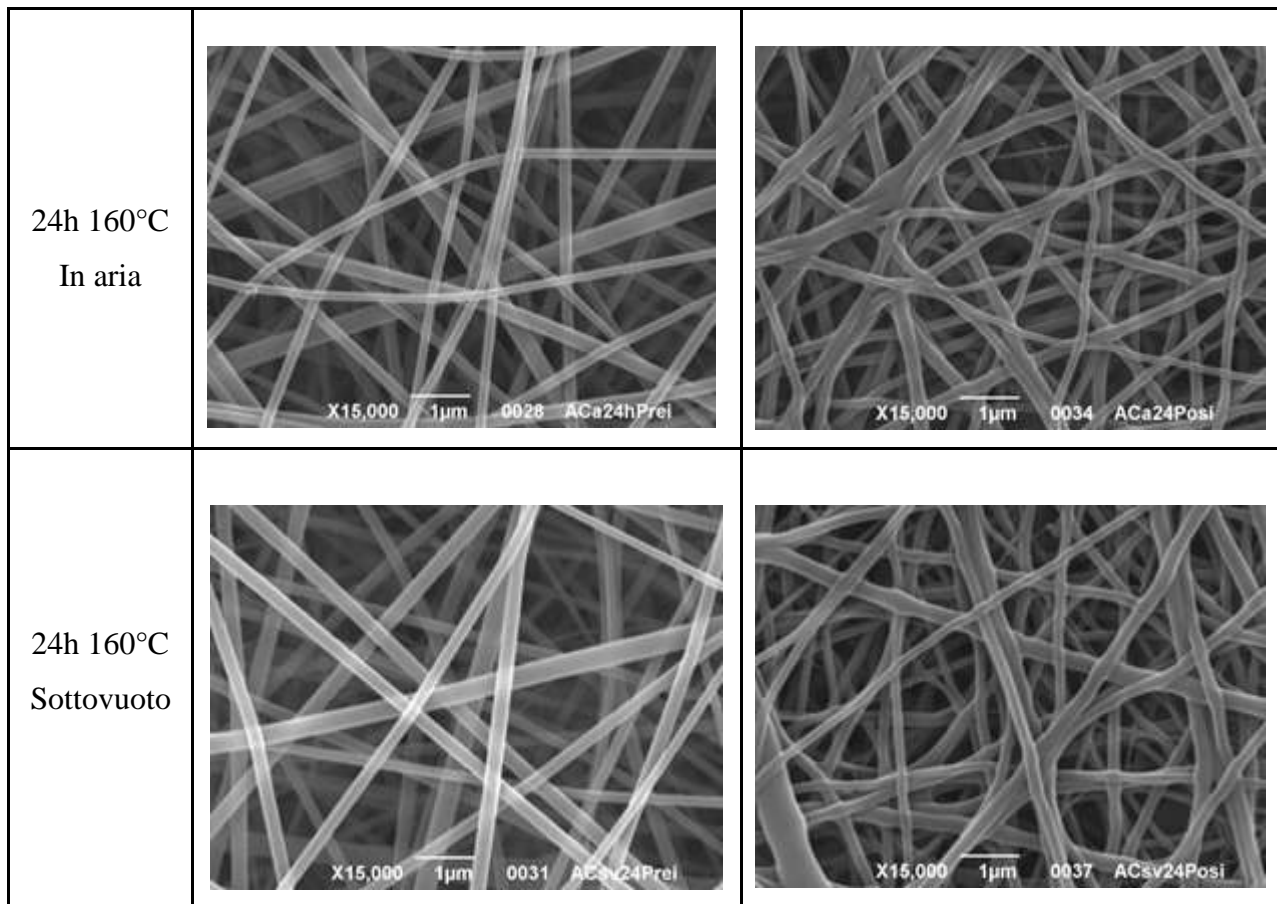
Figura 124: FT-IR delle membrane trattate a 160 °C per 24 ore

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Ulteriori analisi sul processo di *cross-linking* delle fibre sono stati condotti analizzando le immagini ottenute al SEM delle membrane prima e dopo un'immersione di 6 ore in acqua distillata.

PAAM-co-AA/PVOH (75-25)		
PAAM-co-AA ACIDIFICATO		
Trattamento termico	Campione SEM asciutto	Campione SEM bagnato (6h di immersione seguita da essiccamento all'aria)
Nessuno		Solubile

6h 140°C In aria		
6h 160°C In aria		



Prima del trattamento termico, le membrane hanno una colorazione bianca che mantengono anche dopo tutti i diversi trattamenti termici.

La membrana non cross-linkata termicamente è solubile e per questo motivo si scioglie non appena viene posta in acqua distillata.

Come si può osservare dalle immagini ottenute al SEM, le fibre della membrana trattata per 6 ore a 140°C, dopo che essa è stata lasciata in acqua per 6 ore, formano quasi un film e questo è proprio l'effetto che si vuole evitare (questo esito è una conferma di ciò che si era evidenziato dagli spettri di analisi con l'infrarosso). Quindi, per ottenere risultati più soddisfacenti, si è deciso di eseguire trattamenti a temperature più alte e per tempi maggiori.

Analizzando tutte le foto scattate ai campioni su cui erano stati eseguiti i diversi trattamenti, si evince che la membrana trattata per 24 ore a 160°C in aria è la più cross-linkata.

Le fibre di tutte le membrane trattate a 160°C risultano più cross-linkate dopo l'immersione in acqua ma queste non si sono fuse insieme come nel caso della membrana riscaldata a 140°C. Infatti, questa è un'ulteriore dimostrazione del fatto che le membrane mantengono la loro colorazione dopo l'immersione e non diventano trasparenti.

BAGNABILITÀ

Oltre a bagnare i campioni in acqua distillata, si è posta sulla loro superficie una goccia d'acqua di 0,02 ml per studiare la loro reazione.

Quando la goccia è posta sulla membrana trattata per 6 ore a 140°C in aria, essa si allarga su tutta la superficie ed è assorbita immediatamente ma solo parzialmente, perché un sottile strato rimane su tutta l'area. L'acqua rimasta è gradualmente assorbita e il foglio di alluminio su cui sono depositate le fibre è visibile.

Il comportamento della goccia sul campione cross-linkato per 6 ore a 160°C all'aria è molto simile a quello della membrana appena descritta. L'acqua è parzialmente assorbita, ma in questo caso lo strato di acqua in eccesso rimane solamente nel punto in cui era stata depositata la goccia. In seguito, l'acqua è assimilata ma il foglio di alluminio che si trova sotto non è visibile.

La goccia, posta sulla membrana riscaldata per 24 ore a 160°C all'aria, rimane sulla superficie per circa 5 secondi prima di iniziare ad assorbirsi molto lentamente. Dopo 20 minuti, l'acqua è stata completamente assimilata.

Invece, sulla superficie del campione cross-linkato per 24 ore a 160°C sottovuoto, la goccia rimane per circa 15 minuti prima di iniziare ad assorbirsi molto lentamente. Anche in questo caso, essa impiega 20 minuti per essere assimilata del tutto.

In entrambe le situazioni, il foglio di alluminio su cui esse sono depositate, non è visibile alla fine del processo di assorbimento.

PROVE DI ASSORBIMENTO D'ACQUA ("SWELLING")

A seguito di tutti i test eseguiti, la soluzione ottimizzata scelta è stata: **PAAm-co-AA/PVOH (75-25) al 16% in acqua (PAAm-co-AA acidificato con HCl) ed il miglior trattamento per il cross-linking è quello eseguito all'aria a 160°C per 24 ore.**

Su questa membrana, si vuole attuare un'ulteriore prova di immersione per testare la capacità del campione di assorbire e rilasciare poi l'acqua.

Il rigonfiamento delle membrane fibrose PAAm reticolate in acqua è stato determinato gravimetricamente e il grado di rigonfiamento (q):

$$q = (W_s - W_d) / W_d * 100$$

dove W_s è il peso della membrana elettrofilata dopo immersione in acqua per 24 h, tamponata a secco e W_d è il peso della membrana elettrofilata iniziale secca.

Dato il peso iniziale di 0,0236 g, la membrana assorbe in media 0,80 g e il rigonfiamento misurato è del 3350%.

Ore d'immersione in acqua distillata	Peso membrana Wd	
None	0.0236 g	
Hours of immersion in water	Membrane weight Ws	q(swelling)%
1 hour	0.82 g	3370
2 hours	0.92 g	3800
3 hours	0.62 g	2530
4 hours	0.80 g	3290
5 hours	0.96 g	3970
24 hours	0.68 g	2780
27 hours	0.87 g	3590
28 hours	0.94 g	3880
52 hours	0.73 g	2990

Dopo un giorno di essiccamento (Figura 20), il campione ha riacquisito il suo peso iniziale di 0.0248g, mantenendo appieno la struttura fibrosa.

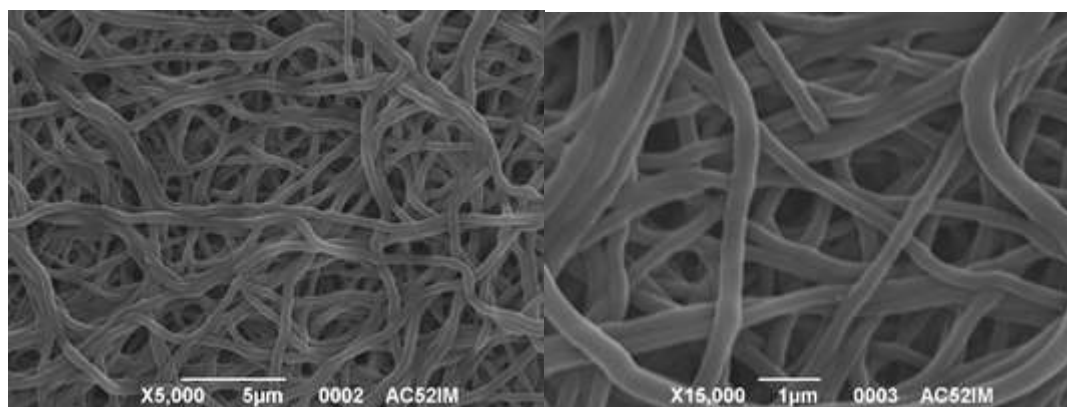


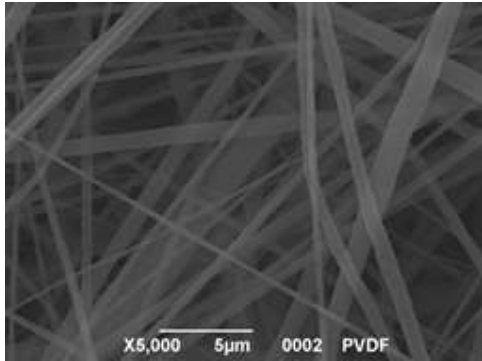
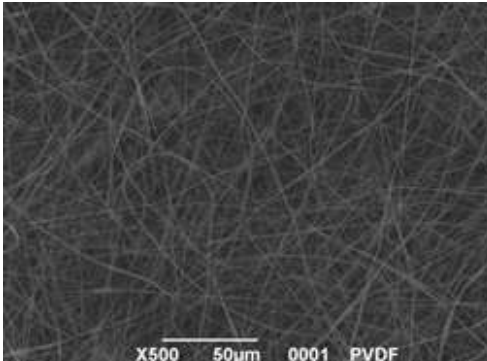
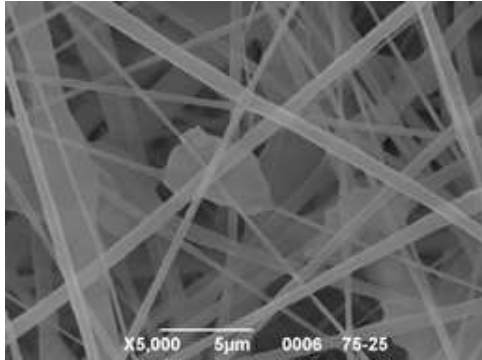
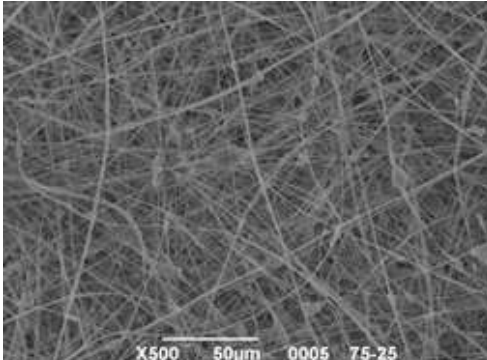
Figura 125. Micrografie della membrana essicata post-immersione

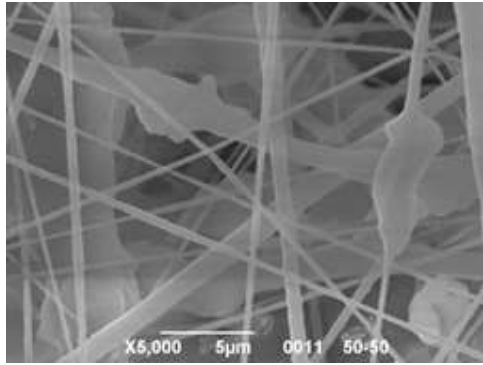
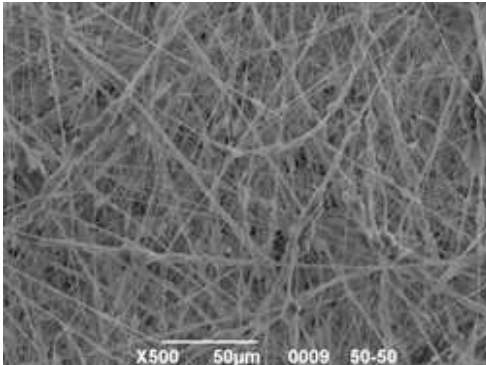
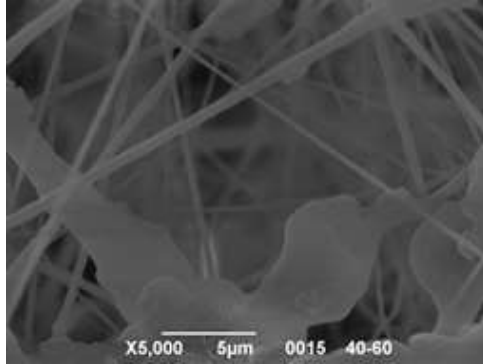
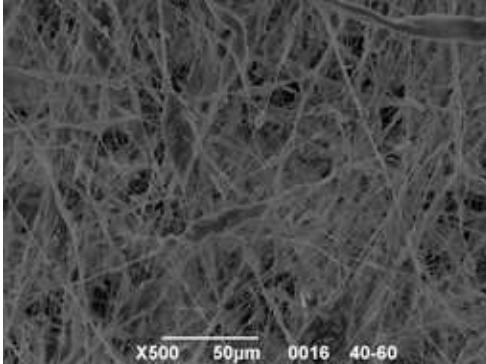
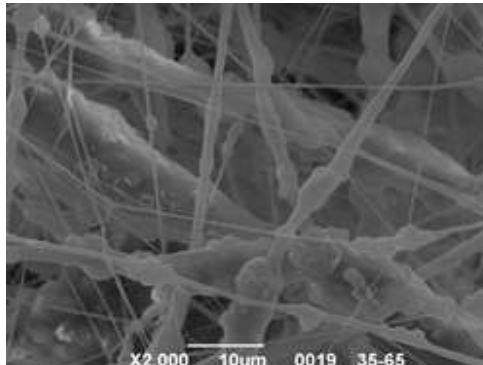
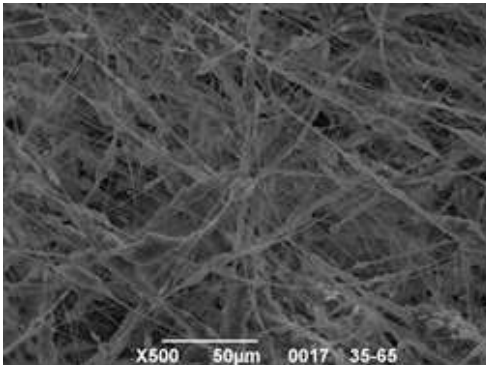
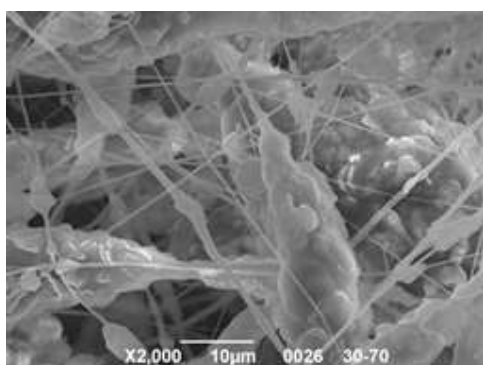
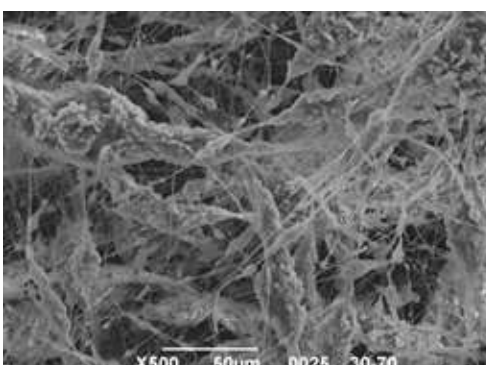
3.3 Sviluppo di membrane a base di nanofibre idrofobiche

Per la produzione di membrane idrofobiche è stato scelto il fluoruro di polivinilidene (Kynar® 500) al 15% in peso in DMF e acetone (2:1). A questa soluzione sono state aggiunte quantità maggiori di PoliTetraFluoroEtilene (PTFE) micronizzato (Lineplus PF100 di Maflon) per ottenere un rapporto polimero (PVDF)/particelle (PTFE) da 75:25 a 30:70. Le sospensioni ottenute sono state agitate per una notte e successivamente elettrofilate secondo le seguenti condizioni:

- ✓ Tensione: 12 kV;
- ✓ Ago: 22G o 18G;
- ✓ Distanza elettrodi: 20 cm;
- ✓ Portata: 1,2 ml/h;
- ✓ UR%: > 75%;
- ✓ Temperatura: 23°C;

È stata effettuata la caratterizzazione SEM e le micrografie più rappresentative sono di seguito riassunte:

PVDF:PTFE	Immagini SEM	
Solo PVDF sciolto		
75:25		

50:50		
40:60		
35:65		
30:70		

Analizzando le immagini ottenute al SEM, si evince che all'aumentare della quantità di PTFE presente in soluzione, si formano sempre più agglomerati attaccati alle fibre e questi diventano sempre più grossi.

Nella membrana di riferimento, i diametri delle fibre sono omogenei; invece, quando si aggiunge l'additivo, alcune fibre s'ispessiscono mentre altre mantengono inalterato il loro diametro.

Teoricamente, maggiore è la quantità di PTFE, migliore dovrebbe essere il risultato, cioè l'idrofobicità della membrana aumenta all'aumentare della quantità d'additivo in soluzione. Questa teoria, però, è stata parzialmente contraddetta dalle prove di angolo di contatto, che hanno dimostrato come l'aggiunta di PTFE micronizzato risulti in ogni caso in una parziale perdita della struttura caratteristica delle matrici a base nanofibre, con la conseguente leggera riduzione della loro idrofobicità.

PVDF:PTFE	Angolo di contatto acqua [°]	Angolo di contatto diiodometano [°]	Tensione superficiale [mN/m]
Solo PVDF	145±0,6	120,6±0,2	3,43
75:25	130,4±0,5	109,5±0,1	5,62
50:50	136,4±0,3	98,9±0,1	10,70
40:60	125,1±0,2	123,4±0,1	3,45
35:65	134,4±0,3	121,5±0,2	2,86
30:70	133,6±0,4	119,2±0,2	3,28

La ricerca a questo punto ha seguito due approcci:

- ✓ La ricerca di additivi idonei per conferire ulteriore idrofobicità alla matrice PVDF-PTFE attraverso un procedimento di immersione
- ✓ La modifica della formulazione PVDF-PTFE mediante aggiunta di un ulteriore polimero termoplastico, il poliuretano termoplastico (TPU (in soluzione al 20% ponderale in DMF), al fine di conferire maggiore elasticità alla membrana. Sono state testate differenti procedure di elettrofilatura, ovvero:
 1. delle due sospensioni/soluzioni separate (PVDF:PTFE=35:65 /TPU simultaneously)
 2. delle due sospensione/soluzione mescolate prima dell'elettrofilatura (PVDF:PTFE=35:65 /TPU mixed)
 3. Elettrofilatura coassiale dei sistemi PVDF:PTFE=35:65 e TPU

Di seguito si riportano i risultati ottenuti.

Elettrofilatura dei sistemi PVDF:PTFE=35:65 /TPU simultaneously

L'impianto per la deposizione simultanea è così strutturato: in un box si posiziona centralmente un collettore cilindrico rotante; ai suoi lati si trovano le due pompe, orientate in modo da poter depositare sul collettore sia il poliuretano, sia la sospensione PVDF/PTFE; leggermente difilata è posta una piastra per scaldare dell'acqua dentro un cristallizzatore con lo scopo di innalzare l'umidità. Il collettore è ricoperto con carta di alluminio in modo da poter poi staccare la membrana, immergerla nell'additivo e farla asciugare sopra il tessuto tecnico.

Le condizioni operative per questa deposizione sono:

PVDF-PTFE

- ✓ Voltaggio: 19 kV;
- ✓ Misura dell'ago: 18G;
- ✓ Distanza dell'ago dal collettore: 20 cm;
- ✓ Portata: 1 ml/h;
- ✓ Umidità: 80-85%;
- ✓ Temperatura: 25°.

TPU

- ✓ Voltaggio: 14 kV;
- ✓ Misura dell'ago: 27G;
- ✓ Distanza dell'ago dal collettore: 20 cm;
- ✓ Portata: 1 ml/h;
- ✓ Umidità: 80-85%;
- ✓ Temperatura: 25°.

Durante la caratterizzazione morfologica è stato inoltre possibile eseguire una mappatura del fluoro (zone blu in Figura 21) che ha mostrato come la maggior parte del fluoro sia concentrato a ridosso degli agglomerati, il PTFE micronizzato, di maggiori dimensioni che circondano le fibre.

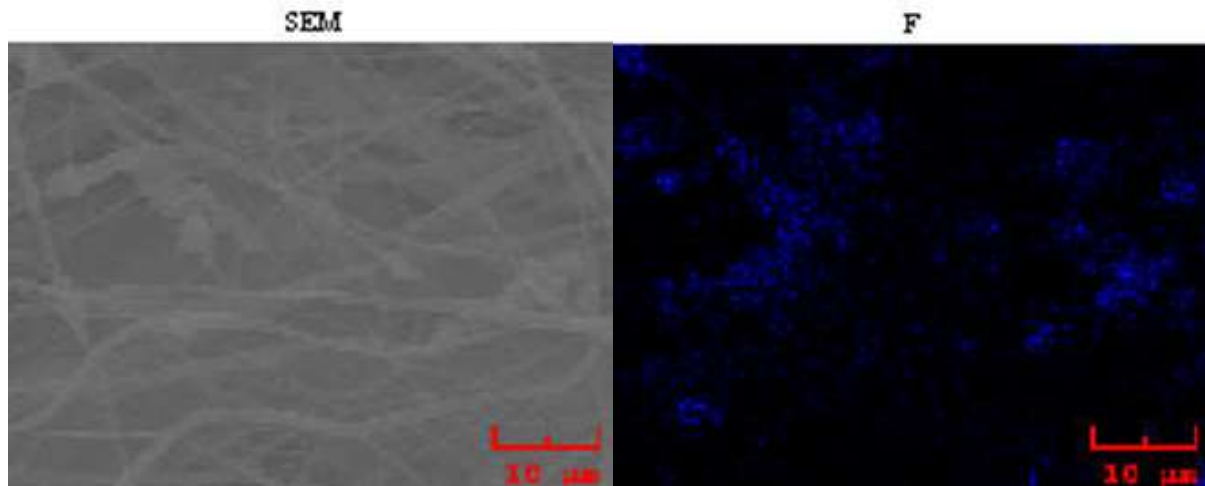


Figura 126. Sinistra: micrografia SEM ottenuta con rivelatore SE; Destra: mappa del fluoro (zone blu) sullo stesso campione

Immersione in additivo fluorurato

Le membrane ottenute sono state trattate con due additivi fluorurati, HEXAFOR 6282, polimero puro metacrilico fluorurato e HEXAFOR 6242, metacrilato fluorurato su base acqua-isopropanolo. Sono stati condotti tre diversi esperimenti: una immersione solo HEXAFOR 6282, una immersione solo nell'additivo HEXAFOR 6242; una immersione in entrambi gli additivi.

✓ **HEXAFOR 6282**

La membrana in PVDF-PTFE addizionata al TPU simultaneamente è stata immersa nell'additivo interno con l'aiuto di una retina metallica per sorreggerla e far sì che venisse ricoperta omogeneamente. Dalla retina è stata spostata sul tessuto nero su cui è stata fatta asciugare per poche ore in stufa a 70°. Il colore dopo l'asciugatura è diventato bianco sporco, tendente al giallo, il che è imputabile al calore della stufa, che potrebbe aver deteriorato la membrana, oppure al contatto con la retina metallica. Pur essendo asciutta, è rimasta relativamente morbida.

✓ **HEXAFOR 6242**

La stessa membrana prodotta per elettrofilatura simultanea dei due materiali è stata immersa nell'additivo su base acqua-isopropanolo. Questa volta non è stato possibile utilizzare la retina come sostegno perché l'additivo agiva solo superficialmente quindi, quando la membrana entrava in contatto con il liquido, essa non si bagnava ma rimaneva in superficie, staccandosi dalla retina. Pertanto è stata immersa senza sostegno con l'aiuto di due pinze per permettere al fluido di raggiungere ogni punto della membrana e poi spostata sempre sul tessuto tecnico. Messa in stufa ad asciugare per poche ore a 70°, è rimasta di

color bianco e non ha presentato alcun difetto nella trama. Unica pecca è stata la rigidità acquisita, fattore che potrebbe compromettere la resistenza elastica della membrana.

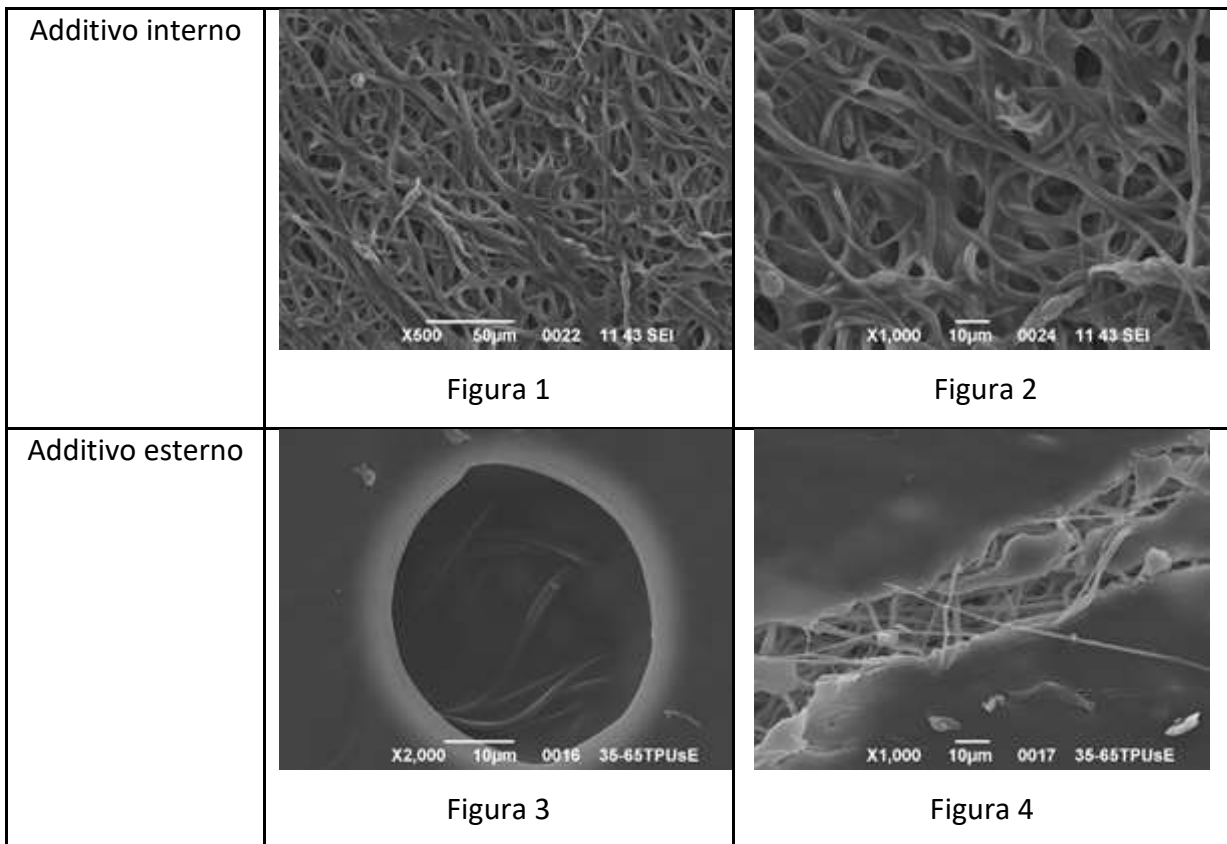
✓ **Doppio trattamento**

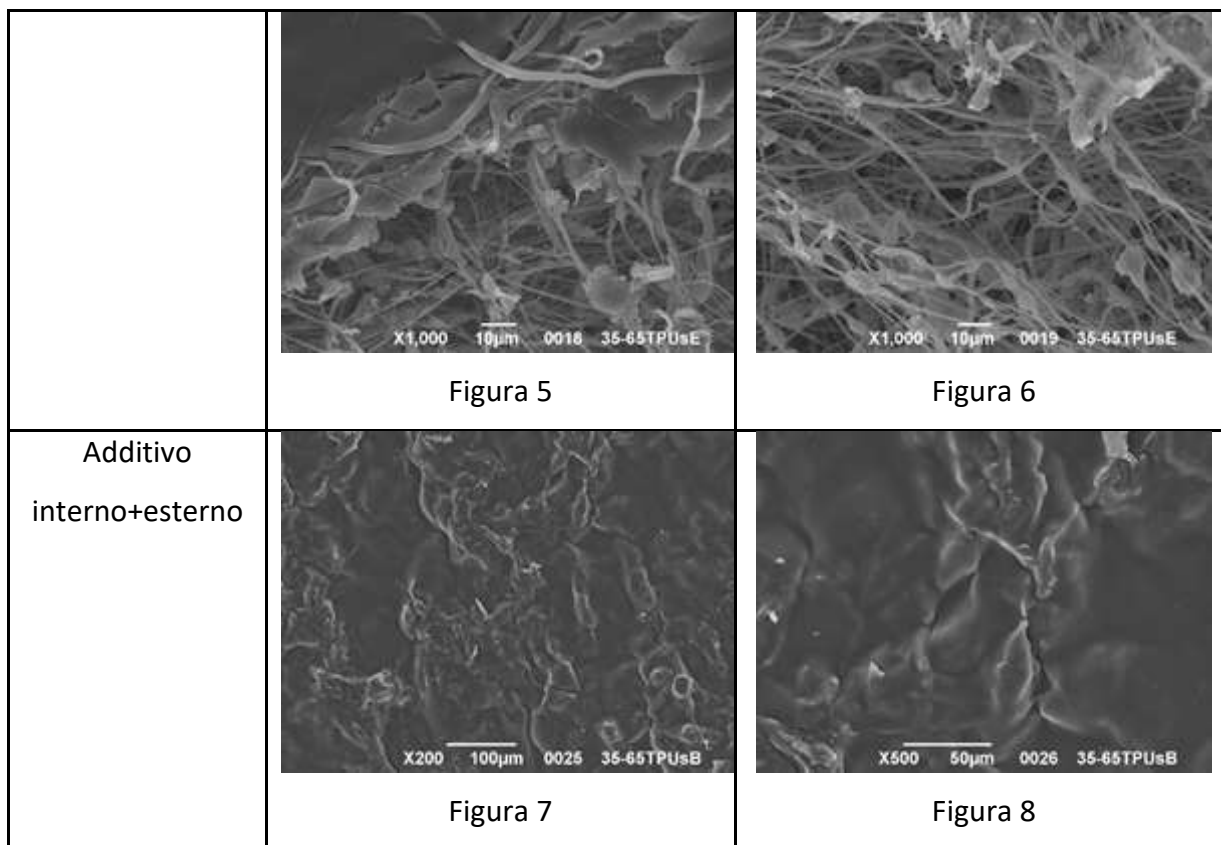
Il campione è stato prima immerso nell'additivo 6282 tramite una retina metallica, spostato sul tessuto nero e fatto asciugare per poco tempo in stufa a 70°. Una volta asciutto vi è stato spalmato l'additivo 6242 e lasciato asciugare all'aria aperta. Il risultato di questa combinazione è una membrana dal colore bianco sporco, senza difetti nella trama e leggermente rigida.

Nel prossimo paragrafo verranno esposte le immagini al microscopio elettronico che caratterizzano i campioni appena illustrati.

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Le immagini riportate di seguito sono state ottenute al microscopio a scansione elettronica (SEM) e mostrano in maniera molto chiara i risultati dei diversi trattamenti.





In Figura 1 e Figura 2 si vedono i filamenti della membrana ricoperti di additivo che, oltre a legare parzialmente insieme le fibre, occupa gran parte degli spazi interno, lasciando comunque una certa porosità.

La Figura 3 invece mostra un buco, appartenente alla superficie della membrana immersa in additivo su base acquosa, da cui si possono intravedere dei filamenti sottostanti ad esso. È evidente che tale additivo ha formato un film che ricopre tutta la membrana e ciò è ancor più evidente in Figura 4 dove sono individuabili due lembi di additivo tra i quali è presente una fascia di fibre polimeriche. I due lembi sono frutto di una crepa sulla superficie dovuta al test della colonna d'acqua. Se analizziamo con attenzione la fascia fibrosa possiamo notare come siano presenti sia fibre di TPU, uniformi e di diametro maggiore, sia quelle di PVDF-PTFE, caratterizzate dalla presenza delle microparticelle di PTFE tra le fibre. I due materiali non sono distinguibili nettamente, a fronte della deposizione simultanea degli stessi sul collettore.

Le ultime due figure (7 e 8) invece caratterizzano l'immersione in entrambi gli additivi. Il risultato è poco discutibile poiché l'ultima immersione, quella in additivo Hexafor 6242, ha formato un film compatto, continuo e opaco che non permette di osservare alcuna fibra oltre ad esso. È possibile solo immaginare che oltre quello strato si trovino le fibre immerse nell'additivo Hexafor 6282, come in Figura 1 o 2.

TEST DI COLONNA D'ACQUA

Dopo essere state prodotte e caratterizzate, le membrane sono state infine testate al test di colonna d'acqua che permette di capire, attraverso una misura di pressione, i metri di colonna d'acqua che la struttura polimerica riesce a sopportare prima di cedere e lacerarsi.

La meno efficiente è stata la membrana con l'additivo esterno. Infatti, la troppa rigidità della struttura ha compromesso l'elasticità delle fibre e la resistenza alla pressione dell'acqua. Dopo pochi secondi dall'apertura del passaggio dell'aria, la membrana ha ceduto.

Nettamente meglio il comportamento della membrana immersa solo nell'additivo interno. In questo campione è stato più evidente il contributo elastico del poliuretano infatti, sotto pressione, la membrana ha riportato un rigonfiamento significativo prima di cedere appena giunto il valore di 0.1 bar (1 metro di colonna d'acqua).

Ma la prova più soddisfacente è stata quella della membrana con entrambi gli additivi. Non essendo troppo rigida, ha saputo rispondere in maniera elastica alla pressione dell'acqua, rigonfiandosi, e, grazie allo strato di TPU esterno, è riuscita a resistere per tempi molto maggiori rispetto gli altri campioni. Raggiunto il valore di pressione di 0.1 bar si è atteso per qualche secondo, con lo scopo di mettere sotto sforzo le fibre e l'intera struttura. Dopo qualche secondo si è innalzata la pressione e a 0.15 bar si è formata la prima gocciolina sulla superficie.

Elettrofilatura del sistema (PVDF-PTFE=35:65/TPU mixed)

E' stata prodotta una membrana tramite elettrospinning della soluzione di PVDF-PTFE mescolata con il TPU in proporzione PVDF-PTFE:TPU=55:45.

La strumentazione è stata la stessa utilizzata per la produzione delle membrane con deposizione simultanea, con l'unica differenza che nelle due pompe utilizzate erano innestate due siringhe contenenti la stessa soluzione in modo da ottenere un campione più spesso nel minor tempo possibile.

Le condizioni operative invece sono state:

- ✓ Voltaggio: 16 kV;
- ✓ Misura dell'ago: 18G;
- ✓ Distanza dell'ago dal collettore: 20 cm;
- ✓ Portata: 1.5 ml/h;
- ✓ Umidità: 85%;
- ✓ Temperatura: 25°.

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Con la caratterizzazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) (Figura 22) è stato possibile osservare come la deposizione sia avvenuta in maniera soddisfacente. Le fibre sono di una misura intermedia tra quella del TPU singolo e del PVDF-PTFE singolo, con qualche agglomerato dovuto alla presenza delle particelle di PTFE.

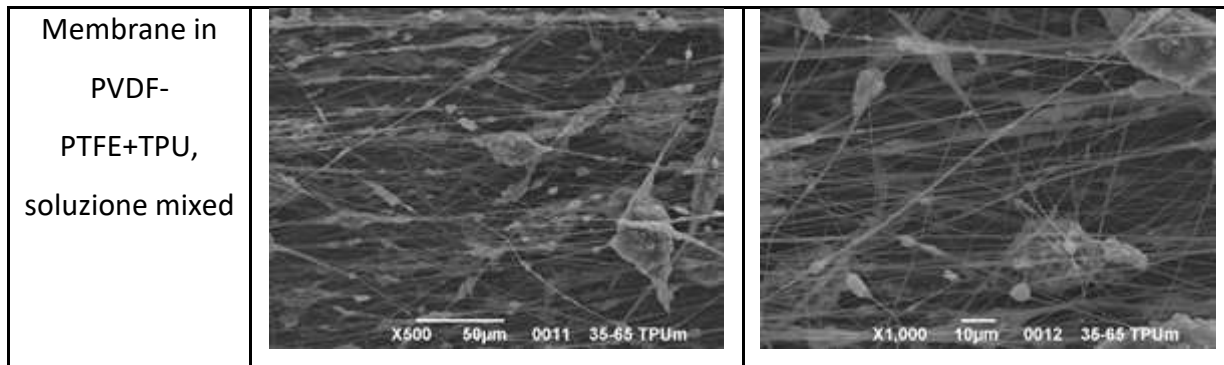


Figura I27 Micrografie della membrana in PVDF-PTFE+TPU mixed

Elettrofilatura coassiale

L'elettrofilatura coassiale permette di elettrofilare le fibre in maniera coassiale cioè avendo una fibra costituita da un cuore e da un guscio esterno. Questa elettrofilatura utilizza pertanto le due soluzioni di PVDF-PTFE e TPU separatamente proprio per avere la creazione di due tipologie di fibre differenti, ognuna con le rispettive proprietà.

Inizialmente sono state effettuate numerose prove di elettrofilatura coassiale per cercare le corrette condizioni operative e le configurazioni di membrana ideali.

I principali problemi riscontrati sono stati che spesso con determinate condizioni operative si aveva la formazione solo di una tipologia di fibra con il conseguente bloccaggio dell'ago contenente la seconda soluzione.

Inoltre sono state provate diverse portate di flusso delle due soluzioni a seconda che queste dovessero essere elettrofilate internamente o esternamente, pertanto anche a seconda di queste configurazioni si sono dovute ricercare le corrette condizioni operative.

In conclusione si è deciso di studiare due diverse configurazioni che sembravano essere quelle che davano i risultati migliori:

- ✓ Membrana coassiale con TPU interno a 0.1ml/h e PVDF-PTFE esterno a 0.5ml/h;
- ✓ Membrana coassiale con PVDF-PTFE interno a 0.1ml/h e TPU esterno a 0.5ml/h.

Con entrambe le configurazioni, è stato utilizzato un collettore fisso rettangolare sul quale sono stati fissati due vetrini che serviranno per fare le analisi al microscopio confocale.

Le condizioni operative per le due configurazioni sono pressoché le stesse, tranne qualche piccola correzione di temperatura durante l'elettrofilatura:

- ✓ collettore fisso rettangolare con vetrini;
- ✓ umidità: > 80%;
- ✓ temperatura: 20 – 25°C;
- ✓ voltaggio: 15kV;
- ✓ Distanza ago-collettore: 20 cm.

Queste condizioni operative sono risultate le migliori per questo tipo di elettrofilatura, hanno sempre funzionato molto bene dando un cono di Taylor visibile e costante con un flusso stabile che ha prodotto delle ottime membrane.

Membrana coassiale TPU interno, PVDF-PTFE esterno

La configurazione di questa membrana prevede l'elettrofilatura del TPU internamente con una portata di 0.1ml/h e l'elettrofilatura della soluzione di PVDF-PTFE esternamente con una portata di 0.5ml/h.

Alle due soluzioni vengono aggiunti due fluorofori in modo che le fibre ad esse associate possano essere osservate al microscopio confocale. La fluorescenza delle fibre è quindi necessaria per dimostrare che l'elettrofilatura ha prodotto effettivamente delle fibre coassiali.

Sono stati pertanto aggiunti 2.9 mg di Methoxycoumarin alla soluzione di TPU e 6.6mg di Carbossifluorescina alla soluzione di PVDF-PTFE. La Methoxycoumarina aggiunta al TPU emette alle lunghezze d'onda del blu, più precisamente viene eccitata a 360nm ed emette a 410nm, mentre la Carbossifluorescina è eccitata a 492nm ed emette a 518nm nel verde. Con l'aggiunta della Carbossifluorescina la soluzione di PVDF-PTFE si colora di giallo e dato che il PVDF-PTFE è elettrofilato esternamente con una portata di 0.5ml/h, anche la membrana ottenuta è colorata da una leggera velatura di giallo. La Metossicoumarina invece non ha colorato la soluzione di TPU nonostante tale soluzione sia di base trasparente.

Nel complesso la membrana è uscita bene ed ha ricoperto bene i vetrini. L'elettrofilatura è addirittura proseguita troppo creando una membrana molto spessa.

Campioni di membrana sono quindi stati analizzati al microscopio elettronico SEM.

In *Figura 23* e *Figura 24* sono riportate le immagini della membrana con diversi ingrandimenti:

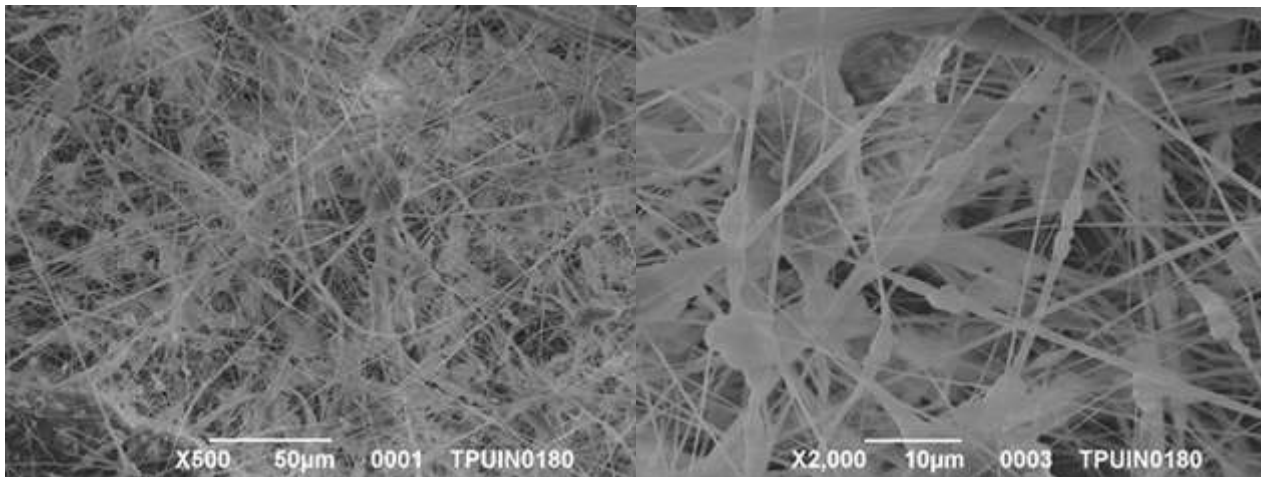
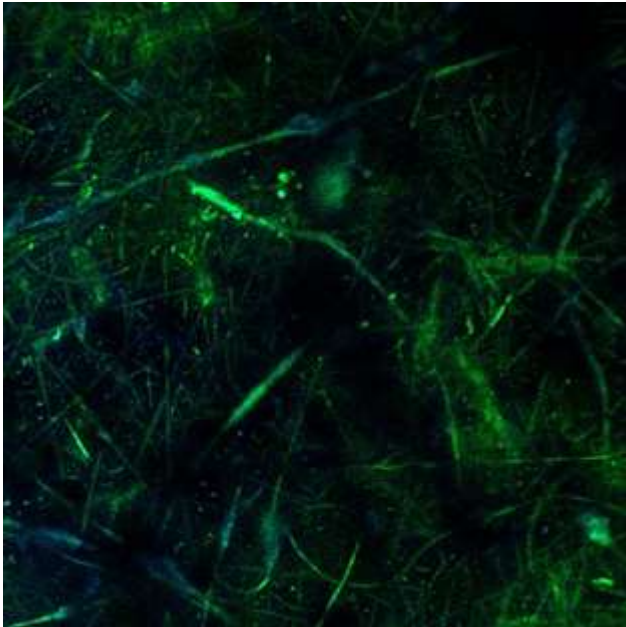


Figura 128 Membrana coassiale TPU in, PVDF-PTFE out. X500. Figura 129 Membrana coassiale TPU in, PVDF-PTFE out. X2000.

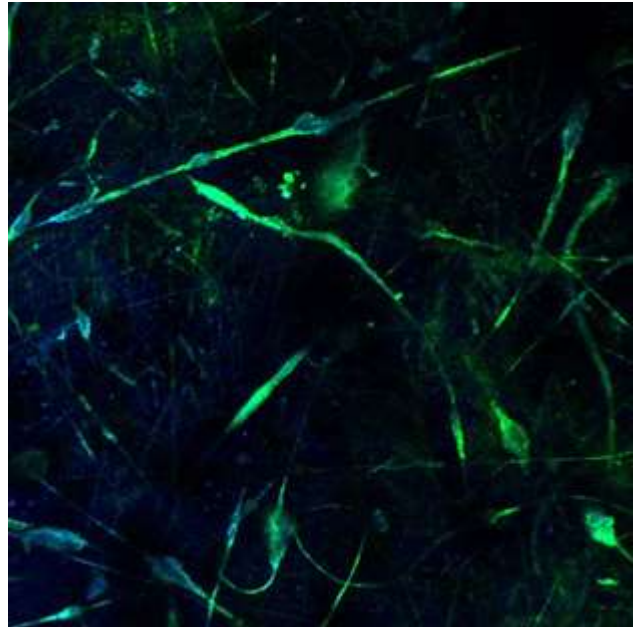
Da queste immagini è possibile osservare come la membrana sia ricca di fibre. Essendo il PVDF esterno le fibre che si vedono sono sottili ed hanno un aspetto più rigido rispetto alle fibre di TPU viste in precedenza nell'elettrofilatura doppia. In questo caso le fibre di TPU non si vedono in quanto sono interne a quelle di PVDF. Molto evidenti sono invece le particelle di PTFE presenti tra le fibre.

È stata effettuata anche una prova per verificare la coassialità delle fibre al SEM, ma questa non ha portato ad alcun risultato. Si è infatti tentato di spezzare un campione di membrana per provare a vedere la sua sezione al microscopio elettronico. Si è pensato di irrigidire la membrana raffreddandola con azoto liquido per poi cercare di spezzarla con un taglio netto. Le immagini del SEM di queste sezioni non hanno però dato nessun risultato significativo in quanto nelle due sezioni di taglio le fibre si erano attorcigliate e fuse tra loro. Questa tecnica teoricamente potrebbe funzionare soltanto se si riuscisse ad effettuare un taglio netto e preciso della membrana utilizzando una macchina o strumentazione adeguata. Un taglio di tale precisione non è realizzabile manualmente e pertanto la coassialità delle fibre deve essere verificata al microscopio confocale.

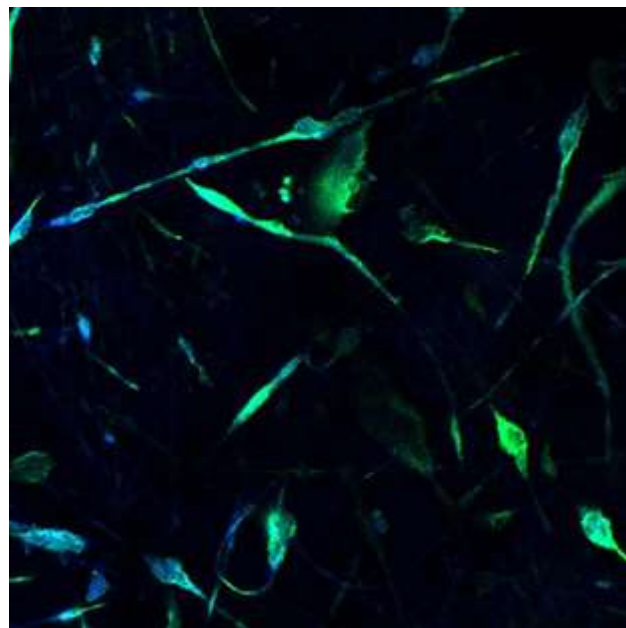
In Tabella 3.1 vengono riportate alcune immagini ricavate al microscopio confocale:



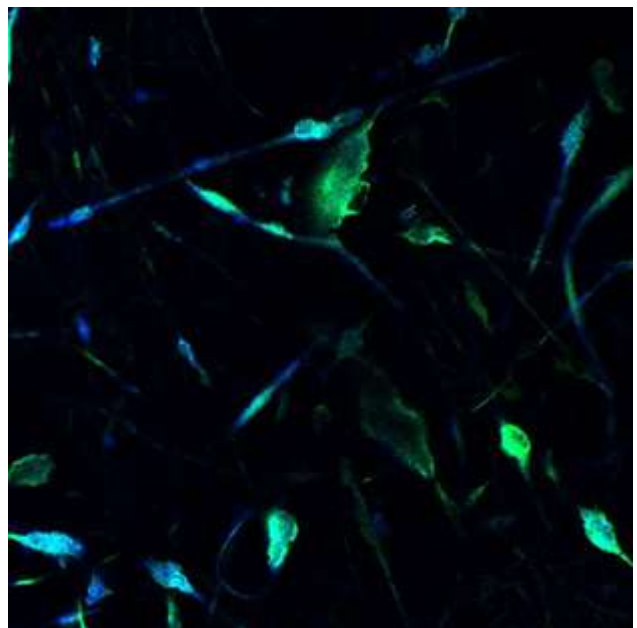
Asse z: slide 2/12



Asse z: slide 4/12



Asse z: slide 6/12



Asse z: slide 7/12

Tabella 3.1

Le immagini riportate in *Tabella 3.1* fanno parte di uno *stock* di immagini contenete 12 *slide* ricavate con uno zoom di 63X. Le *slide* sono foto dei diversi piani sull'asse z. Ogni slide corrisponde ad un piano di circa 2 micron, pertanto l'intero *stock* rappresenta una sezione di membrana di circa 24 micron.

Dalle quattro slide riportate si può osservare che da un iniziale prevalenza sulle fibre del colore verde dato dalla Carbossifluoresceina depositata sul PVDF-PTFE, si passa alla colorazione blu man mano che ci si sposta sull'asse z. Le immagini ottenute al microscopio confocale quindi sembrano dare la conferma della coassialità delle fibre dato che sia il blu (associato alle fibre di TPU) che il verde (associato alle fibre di PVDF-PTFE) sembrano sovrapporsi.

Un possibile problema potrebbe essere che la radiazione che eccita la Methoxycoumarin vada ad eccitare anche la Carbossifluoresceina e che quindi si veda la sovrapposizione dei colori ma che questa non corrisponda alla reale sovrapposizione delle fibre.

Infine alcuni campioni di membrana sono stati caratterizzati alla DMA per ricavare il modulo elastico di questa particolare membrana.

La macchina per la DMA è stata settata in modalità Controlled Force con montata la strumentazione (Clamp) Tension Film. Il provino consiste in una striscia di membrana di cui devono essere note le dimensioni (la lunghezza la calcola la macchina mentre larghezza e spessore dobbiamo calcolarle noi). Il programma utilizzato è denominato Force Ramp e consiste in un aumento della forza di 0.1N/min fino ad arrivare ad una forza di 8N, viene inserita una forza di precarico di 0.01N che serve alla macchina per effettuare le analisi e infine viene impostata la temperatura di esercizio a 30°C che rimarrà costante per tutta la durata delle analisi.

Inizialmente la macchina si equilibrerà a 30°C per poi effettuare una misura del provino applicando solo il precarico con una isoterma per 20 minuti. Successivamente verrà rimisurata la lunghezza del provino e la macchina comincerà ad applicare la forza con un aumento costante di 0.1N/min misurando la conseguente deformazione del provino.

Di seguito vengono riportati i grafici sforzo-deformazioni ottenuti.

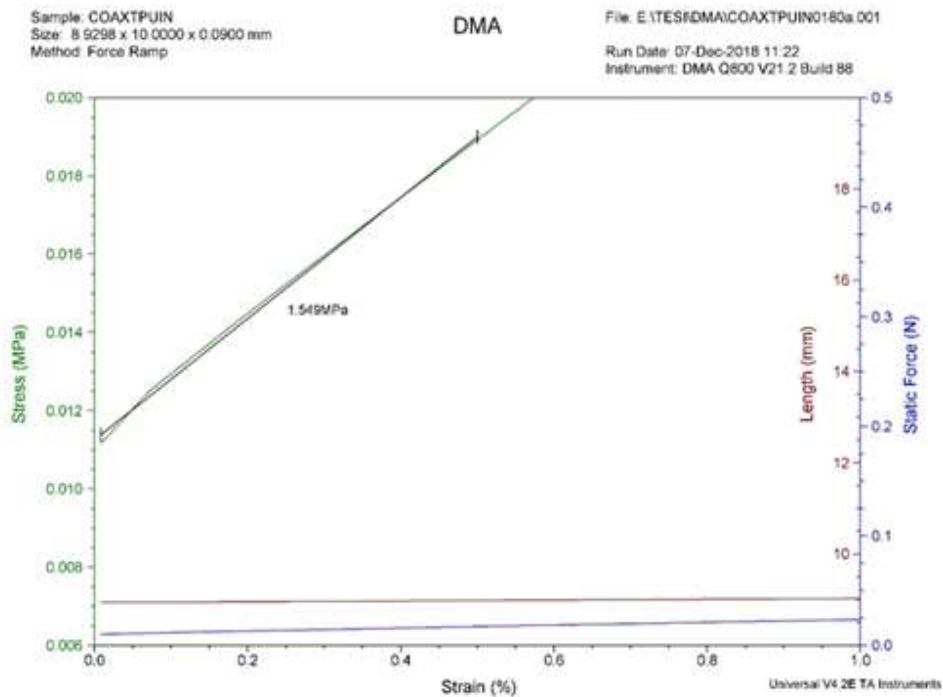


Figura 131 Analisi DMA membrana Coassiale TPU in, PVDF-PTFE out

Il modulo elastico calcolato è: 1.549Mpa. Come si può notare nonostante il TPU sia presente soltanto internamente alle fibre di PVDF e in quantità minore, riesce comunque a dare una discreta resistenza allo sforzo ed elasticità alla membrana. Il valore del modulo elastico calcolato è infatti maggiore rispetto alla membrana prodotta con l'elettrofilatura doppia.

Membrana coassiale PVDF-PTFE interno, TPU esterno

In questo caso la configurazione della membrana prevede l'elettrofilatura del PVDF-PTFE internamente con una portata di 0.1ml/h e l'elettrofilatura del TPU esternamente con una portata di 0.5 ml/h.

Anche in questo caso inizialmente si è aggiunta la Methoxycoumarina al TPU e la Carbossifluoresceina al PVDF-PTFE. Le immagini ricavate al microscopio confocale sono simili a quelle analizzate nel paragrafo precedente e sembrano anche in questo caso dare la conferma della coassialità delle fibre. Rimane però il problema che la radiazione che eccita la Metossicoumarina possa eccitare anche la Carbossifluoresceina e quindi influenzare i risultati ottenuti. Si è deciso pertanto di fare ulteriori analisi andando a sostituire la Metossicoumarina con un fluoroforo chiamato RED CMTPX che verrà sempre aggiunto ad una soluzione di TPU e che emette alle lunghezze d'onda del rosso. Più precisamente viene eccitato a 577nm ed emette a 602nm quindi molto lontano dalla Carbossifluoresceina che viene eccitata a 492nm ed emette a 518nm nel verde.

Le analisi al confocale con questo nuovo fluoroforo sono state effettuate soltanto per questa tipologia di membrana essenzialmente per due motivi. Il primo è che questa tipologia di membrana con il PVDF-PTFE interno e il TPU esterno è risultata, come vedremo in seguito, la configurazione migliore per elettrofilare, il secondo motivo è che non c'era una quantità di RED CMTPX abbastanza elevata per fare più analisi e più membrane pertanto si è scelto di utilizzarlo per la membrana che risultava migliore.

L'elettrofilatura della membrana in questa configurazione è sempre stata molto buona con un cono di Taylor sempre presente, continuo e molto stabile che ha portato alla formazione di un'ottima membrana.

Di seguito vengono riportate le immagini ricavate al microscopio elettronico a scansione (SEM) di alcuni campioni di membrana:

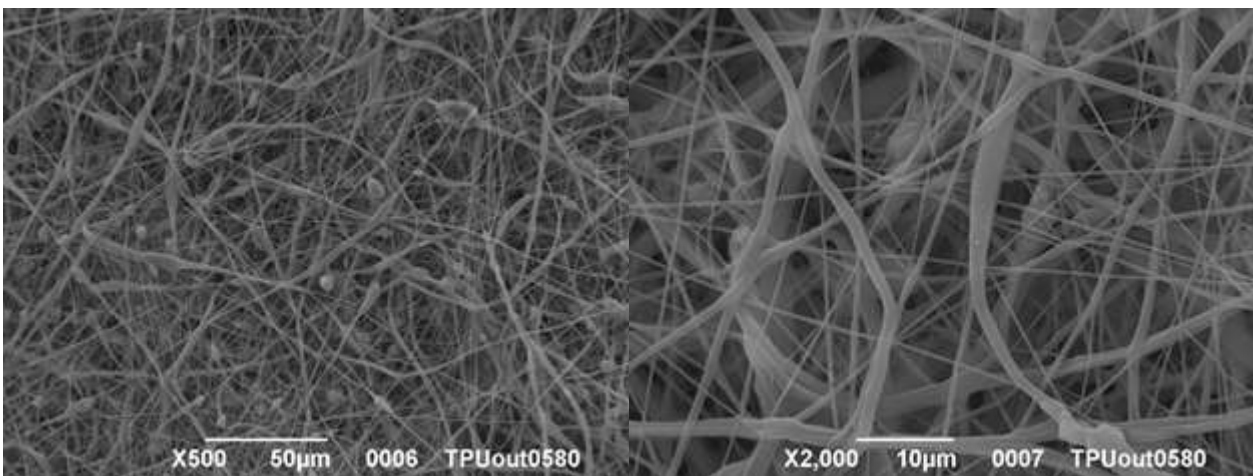


Figura 132 Membrana coassiale PVDF-PTFE in, TPU out. X500. Figura 133 Membrana coassiale PVDF-PTFE in, TPU out. X2000.

Da queste immagini effettuate al SEM possiamo confermare che questa configurazione con il TPU esterno a 0.5ml/h è la configurazione migliore per elettrofilare la membrana non solo per le ottime fibre formate ma anche perché tutto il processo di elettrofilatura è funzionato molto bene senza mai dare problemi.

Come si può vedere dalle immagini, il TPU ricopre molto bene le fibre interne di PVDF-PTFE creando intorno ad esse delle fibre grosse e dall'aspetto "morbido" ed elastico che danno a tutta la membrana un'ottima resistenza ed elasticità. Inoltre per avere conferma della presenza del fluoro all'interno delle fibre, e quindi della presenza di PVDF-PTFE, si è utilizzato il detector per microanalisi EDX con il quale è equipaggiato il SEM. Questo ha permesso di effettuare un'analisi chimica del campione e di ottenere uno spettro di raggi X che indicano la composizione chimica del campione (Figura 28).

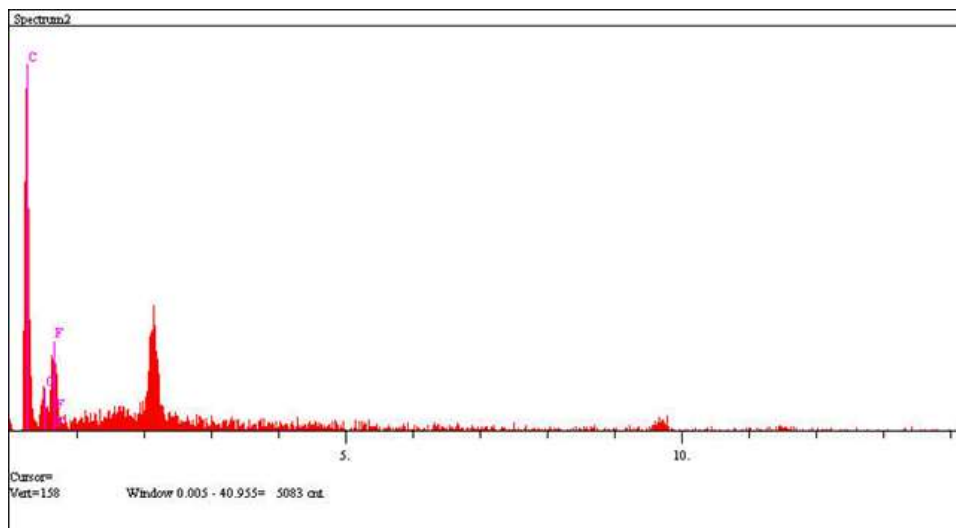


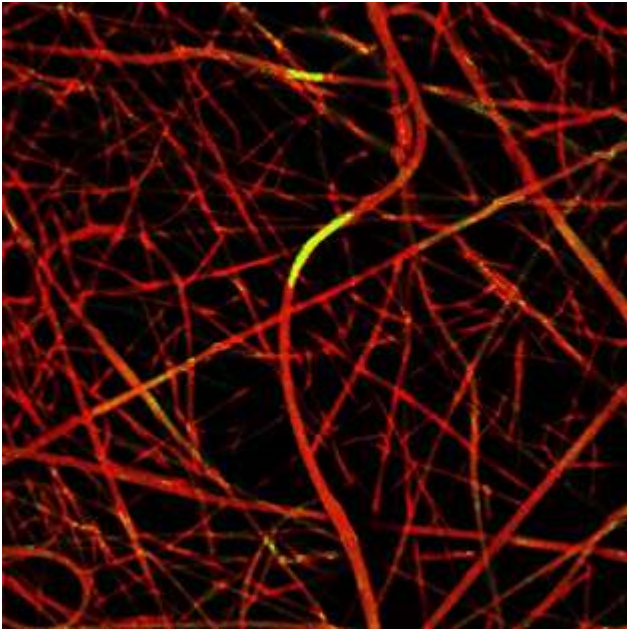
Figura 134 SEM: spettro detector per microanalisi EDX

Questo spettro ci conferma la presenza del fluoro e quindi delle fibre di PVDF-PTFE.

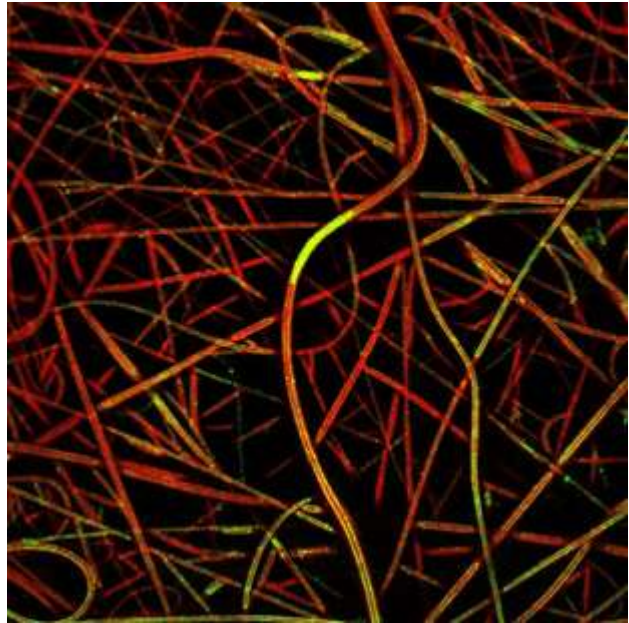
Le analisi al SEM hanno confermato quanto precedentemente detto e cioè che questa configurazione è la migliore per elettrofilare la membrana. Si sono effettuate pertanto le analisi al microscopio confocale di questa membrana con il fluoroforo RED CMTPIX che ha segnato il TPU e con la Carbossiifluorescina legata alle fibre di PVDF-PTFE. I picchi di eccitazione ed emissione di questi due fluorofori sono come già detto distanti tra loro il che ha permesso di avere la certezza che nelle immagini ricavate non ci siano interferenze tra i due fluorofori.

In Tabella 3.2 vengono riportate alcune immagini ricavate al microscopio confocale:

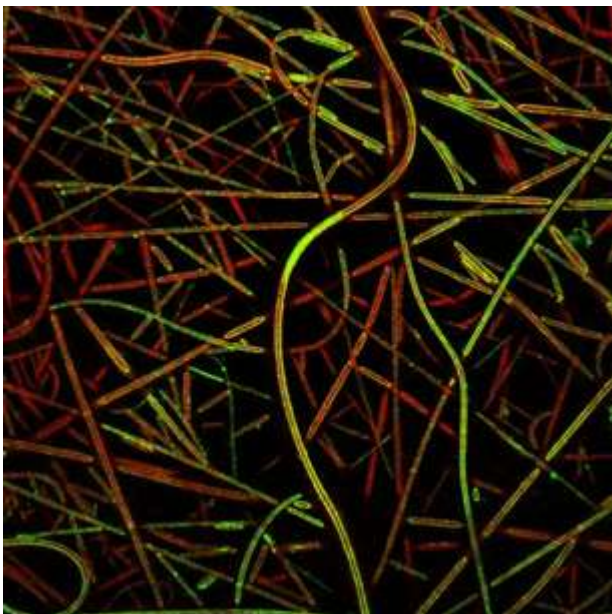
Asse z: slide 19/26



Asse z: slide 21/26



Asse z: slide 22/26



Asse z: slide 23/26

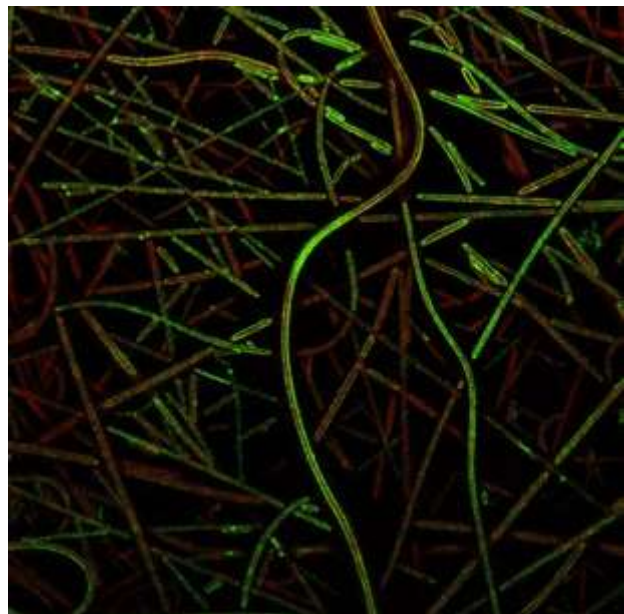


Tabella 3.2

Le immagini riportate in Tabella 3.2 fanno parte di uno stock di immagini contenete 26 slide ricavate con uno zoom di 40X. Le slide sono foto dei diversi piani sull'asse z. Ogni slide corrisponde ad un piano di circa 2 micron, pertanto l'intero stock rappresenta una sezione di membrana di circa 52 micron. Dalle quattro

slide riportate si può osservare che da un iniziale prevalenza sulle fibre del colore rosso dato dal RED CMTPX depositata sul TPU esterno, si passa alla colorazione giallo/verde man mano che ci si sposta sull'asse z.

Le analisi sono molto soddisfacenti perché si è riuscita a verificare la coassialità delle fibre.

Le immagini sopra riportate essendo molto nitide mostrano estremamente bene che la fibra verde (PVDF-PTFE) giace perfettamente sulla fibra rossa (TPU). La coassialità è inoltre evidenziata dalla comparsa del colore giallo dove i due colori verde e rosso si sovrappongono.

Infine alcuni campioni di membrana sono stati caratterizzati alla DMA per ricavare il modulo elastico di questa particolare membrana.

Di seguito è riportato il grafico sforzo deformazione ottenuto:

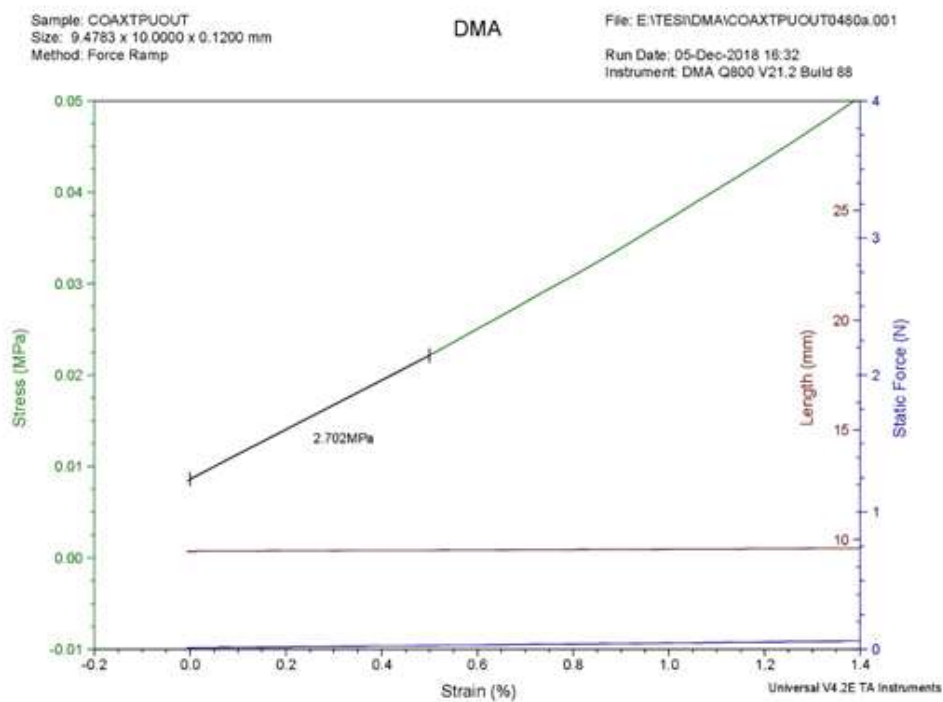


Figura 135 Analisi DMA membrana coassiale PVDF-PTFE in, TPU out

Il modulo elastico calcolato è: 2.702Mpa. In questo caso il TPU oltre a comporre la fibra esterna è anche presente in quantità molto maggiore all'interno dell'intera membrana, questo fa sì che il modulo calcolato sia maggiore rispetto alla prima membrana coassiale.

Questa tipologia di membrana risulta pertanto essere quella con il modulo elastico maggiore tra tutte le membrane composte da PVDF-PTFE e TPU studiate.

3.4 Accoppiamento con tessuti e caratterizzazione mediante test di colonna d'acqua

Le membrane prodotte nei paragrafi 3.1 e 3.2 sono state inviate ai partner di progetto per valutare l'accoppiamento con alcuni tessuti di riferimento. Una volta accoppiati, sono stati caratterizzati con il test della colonna d'acqua (Figura 18)



Figura 136. Test di colonna d'acqua sui campioni accoppiati

Dai risultati riportati in Tabella 3.2 si può osservare come sia la membrana super assorbente che quella idrofobica risultino in un sostanziale miglioramento della colonna d'acqua rispetto al tessuto senza membrana.

Materiale	Pressione (bar)/m H ₂ O column (m)
No Membrane	0,3/3
PVDF-PTFE	0,15/1,5
PAAm-co-AAc/PVOH	0,8/8
PVDF-PTFE/ TPU simul.	0,65/6,5
PVDF-PTFE/ TPU mixed	0,15 /1,5

ALPSPORTEC Projekt Nr. ITAT1027

Abschlussbericht

1	WP3 - SEILE ZUM KLETTERN	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Zielsetzungen	3
1.3	Analyse des Stands der Technik	4
1.4	Methode der Untersuchung	5
1.5	Risultati – Prove meccaniche	9
1.6	Ergebnisse der morphologischen und chemischen Charakterisierung der untersuchten Seilproben	18
1.7	Photochromatische Faser	53
2	WP4: ATTRITO TESSILE	56
2.1	Introduzione e stato della ricerca e della tecnologia	56
2.2	Prüfverfahren - Materialien	58
2.3	Messung der Reibung	59
2.4	Ergebnisse	61
2.5	Prüfverfahren unter Laborbedingungen	63
3	WP5: ERGONOMISCHE STOFFE	66
3.1	Zielsetzungen	66
3.2	Entwicklung von Membranen auf der Basis von superabsorbierenden hydrophilen Nanofasern	67
3.3	Entwicklung von hydrophoben Nanofasermembranen	95
3.4	Accoppiamento con tessuti e caratterizzazione mediante test di colonna d'acqua	111

1 WP3 - Seile zum Klettern

1.1 Einleitung

Bei der Ausübung von Bergsportarten ist die Verbindung zwischen dem Benutzer und der verwendeten Ausrüstung äußerst eng: Die Ausrüstung ermöglicht nicht nur das Vorankommen des Bergsteigers (sei es in Fels, Eis oder Schnee), sondern stellt in den meisten Fällen auch ein echtes Element des Schutzes vor Verletzungen, Traumata oder in den unglücklichsten Fällen vor dem Tod dar.

Im Rahmen des Arbeitspakets 3 des AlpSporTec-Projekts wurde besonderes Augenmerk auf den Schutzgrad von Seilen im Bergsport gelegt und darauf, wie sich dieser im Laufe der Zeit bei längerem Gebrauch in einer alpinen Umgebung verändert.

Dieser Aspekt hängt mit der Beschaffenheit des Materials zusammen, das für die Konstruktion von Kletter- und Bergsteigerseilen und Verbindungsmittel verwendet wird. Die üblicherweise verwendeten Polymerfasern (Nylon, Kevlar, Dyneema usw.) können ihre mechanischen Eigenschaften aus zwei Hauptgründen verringern:

- ✓ Mechanischer Verschleiß;
- ✓ Umweltbedingte Alterung.

Während für den ersten Aspekt die Möglichkeit besteht, die Art des Verschleißphänomens mit wiederholbaren und realistischen Methoden zu untersuchen, ist diese Möglichkeit für die Umwelalterung noch nicht gut definiert.

Es ist bekannt, dass die Umsetzung der Wirkung von atmosphärischen Einflüssen auf Materialien in Labormethoden noch ein sehr offenes Feld ist: Bis heute gibt es nur wenige Studien über die Korrelation zwischen der Alterung durch Exposition in der Umwelt und künstlichen Alterungsmethoden im Labor. Dies ist auf die große Anzahl von Variablen zurückzuführen, die ins Spiel kommen (Temperaturbereich der Umgebung, geografische Lage, Jahreszeit, Höhe usw.).

Die Ziele von WP3 des AlpSporTec-Projekts passen in diese Lücke.

1.2 Zielsetzungen

Das Hauptziel dieses Arbeitspaketes ist es, die Auswirkungen der alpinen Umgebung auf die mechanischen Eigenschaften der Seile und damit auf ihre Schutzwirkung zu beurteilen.

Parallel dazu soll die Möglichkeit erforscht werden, eine Textilfaser zu entwickeln, die in der Struktur des äußeren Seilmantels verwendet werden kann und photochrome Eigenschaften aufweist: Durch die Veränderung der Farbe bei Erreichen eines bestimmten Grades der Umwelteinwirkung aufgrund des normalen Gebrauchs des Seils wird der Benutzer in der Lage sein, die Notwendigkeit eines Seilwechsels zu beurteilen, da der Schutzgrad abnimmt.

1.3 Analyse des Stands der Technik

In der Anfangsphase des Projekts wurde eine Analyse des Stands der Technik bei Seilen und Verbindungsmittel für den Bergsport durchgeführt.

Diese Analyse diente dazu, Parameter zu ermitteln, die bei der Auswahl von Materialien für die Alterungsexposition zu berücksichtigen sind.

Der Schwerpunkt lag dabei auf den verschiedenen Arten von Geräten:

- ✓ Statische Schlüsselbänder;
- ✓ Statisches Gurtband;
- ✓ Dynamische Bergsteigerseile;
- ✓ Seile mit geringer Dehnung.

Innerhalb dieser Kategorien haben wir daher verschiedene auf dem Markt befindliche Gerätetypen analysiert und für unsere Studie Geräte ausgewählt, die innerhalb derselben Kategorie unterschiedliche Arten von Bestandteilen aufweisen, um den Umfang der Studie so weit wie möglich zu erweitern.

Insbesondere wurde beschlossen, die Studie mit den folgenden Geräten durchzuführen:

- ✓ Statische Schlüsselbänder:
 - ✓ Aramid-Faser-Schlüsselbänder
 - ✓ Polyamid-Schlüsselbänder
 - ✓ UHMWPE-Schlüsselbänder
- ✓ Dynamische Bergsportseile
 - ✓ Polyamid-Halbseile mit DRY-Imprägnierung
 - ✓ Polyamid-Halbseile ohne Imprägnierung
- ✓ Saiten mit geringer Dehnung
 - ✓ Polyamid-Schnüre
 - ✓ UHMWPE-Schnüre

Im Zusammenhang mit dynamischen Bergsteigerseilen ist eine Klarstellung fällig. Auf dem Markt sind heute Seile mit unterschiedlichen Durchmessern, Längen und Konstruktionsmerkmalen zu finden, aber das verwendete Material sind Polymerfasern auf Polyamidbasis. Da es keine Möglichkeit gibt, die Forschung über die Bestandteile der verwendeten Fasern zu diversifizieren, wurde die Aufmerksamkeit auf die Behandlung der Fasern durch die Hersteller gelenkt.

In der Tat ist es heute üblich, dass die Hersteller von dynamischen Bergseilen in ihren Katalogen Seiltypen mit wasserdichter Ausrüstung anbieten.

Diese technologische Lösung geht auf ein Problem zurück, das den für die Herstellung von Kletterseilen verwendeten Polyamidfasern innewohnt. Da Polyamid sehr hygroskopisch ist, neigt es dazu, eine beträchtliche

Menge Wasser im Inneren des Seils einzuschließen und es bei Kontakt mit dem Wasser zurückzuhalten, wodurch die mechanische Leistung des Seils im Vergleich zum gleichen Seil im trockenen Zustand erheblich verringert wird.

Bei den üblicherweise für Seile verwendeten Imprägnierungen handelt es sich um Behandlungen der Fasern vor der Herstellung des Seils, die deren Hygroskopizität verringern.

Wir haben daher beschlossen, die Auswirkungen der Alterung an demselben Seil zu untersuchen, das mit einer Imprägnierung und ohne die herstellereigene Behandlung geliefert wurde, um zu sehen, wie diese Behandlung die Struktur des Seils während der Einwirkung von Witterungseinflüssen bewahrt.

1.4 Methode der Untersuchung

Zur Durchführung der bisher kurz beschriebenen Studie wurden zwei verschiedene Phasen durchgeführt.

In der ersten Phase wurde das getestete Material in der Station für kontrolliertes Lawinenabtauen auf dem Hafelekar ausgestellt.



Abbildung 1

Um diese Exposition durchführen zu können, wurde eine spezielle Struktur entworfen, die es ermöglicht, die zu konditionierenden Geräte so zu positionieren, dass sich Teile von ihnen nicht überlappen.

Alle ausgewählten Geräte wurden daher exponiert und in regelmäßigen Abständen von etwa zwei Wochen wurden kleine Proben zur Analyse in den Labors der Universität Padua entnommen.

Bei der durchgeführten Analyse handelte es sich um eine FTIR-Analyse (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie): Durch diese chemisch-physikalische Analyse wurde das Auftreten von Fotoabbaueffekten aufgrund der Exposition überprüft.

Parallel zu dieser Untersuchungsmethode wurden auch mechanische Analysen an den exponierten Geräten durchgeführt. Es wurden sogar zwei verschiedene Testmethoden durchgeführt:

- ✓ Mechanische Hochgeschwindigkeits-Zugversuche an den freiliegenden Sehnen-/Seilfasern;
- ✓ Mechanische Tests an den freiliegenden Saiten/Saiten in ihrer eigentlichen Konstruktion.

Wie man sieht, wurde beschlossen, die Auswirkungen der Alterung in der Umwelt sowohl auf die Fasern, aus denen die Seile bestehen, als auch auf die tatsächlich gebauten Geräte zu analysieren, um die Auswirkungen der Alterung so weit wie möglich zu diskretisieren.

Die mechanischen Tests der gesamten Geräte wurden in den Labors von Dolomiticert Scarl durchgeführt.

Unter den verschiedenen durchgeführten Tests zur mechanischen Widerstandsfähigkeit war einer der Tests, der sicherlich die interessantesten Ergebnisse lieferte, der dynamische Test, der an Bergsteigerseilen gemäß der Europäischen Norm EN 892:2012 + A1:2016 durchgeführt wurde.

Die Prüfung erfolgt durch einen freien Fall einer Masse von 55 kg mit einem Fallfaktor von etwa 2 auf ein Seilstück, das an einem festen Punkt befestigt ist und durch eine Öffnung mit einem Radius führt, der eine Bergsteigerverbindung simuliert. Die Stürze werden nach dem ersten in Abständen von 5 Minuten wiederholt, bis die geprüfte Probe bricht.

Dynamische Tests an Bergsteigerseilen wurden an konditionierten Proben wie folgt durchgeführt:

- ✓ Leerproben (keine Exposition);
- ✓ Proben nach 2 Monaten Sommerexposition
- ✓ Proben nach 4 Monaten Sommerexposition;
- ✓ Proben nach 5 Monaten Wintereinwirkung.

Ebenso wurden statische Zugprüfungen gemäß der Europäischen Norm EN 566:2017 an den untersuchten statischen Verbindungsmitteln durchgeführt, wie oben beschrieben.

Die statische Festigkeitsprüfung von Lanyards wurde an konditionierten Proben wie folgt durchgeführt:

- ✓ Leerproben (keine Exposition)
- ✓ Proben nach 3 Monaten Winterexposition
- ✓ Proben nach 5 Monaten Winterexposition
- ✓ Proben nach 2 Monaten Sommerexposition
- ✓ Proben nach 4 Monaten Sommerexposition.

Parallel zur Konditionierung durch die Exposition in der alpinen Umgebung wurden Studien über die Auswirkungen der mechanischen Abnutzung von Bergsteigerseilen durchgeführt, die mit einem bekannten "Halbseil" verwendet werden.

In diesem Zusammenhang wurde eine Zusammenarbeit mit dem Centro Studi Materiali e Tecniche (Forschungszentrum für Materialien und Techniken) des italienischen Alpenvereins genutzt, die es ermöglichte,

ein in ihrem Besitz befindliches Gerät für die Durchführung solcher Abnutzungsarbeiten zu verwenden.



Abbildung 2

Bei dieser Art der Probenkonditionierung wurden Tests an Proben durchgeführt, die wie folgt konditioniert wurden:

- ✓ Leere Proben (keine Abnutzung);
- ✓ Die Proben wurden 1000 Meter lang getragen;
- ✓ Die Proben wurden 2000 Meter lang getragen;
- ✓ Die Proben wurden 3000 Meter lang getragen.

Diese Art der Konditionierung wurde in Anbetracht der Tatsache durchgeführt, dass das Halbseil das am meisten beanspruchte Sicherungsmittel an Bergseilen ist: Da es sich um eine Reibung von Seil auf Seil mit einer aufgebracht Last handelt, kann es sowohl zum Verlust der mechanischen Eigenschaften des Seils als auch, im Falle von Seilen mit einer wasserdichten Beschichtung, zum Verlust derselben führen.

Um die letztgenannte Eigenschaft zu bewerten, wurden bei Dolomiticert Benetzbarkeitstests der Seiloberfläche durchgeführt: Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens, der sich auf der Außenfläche des Seils abgesetzt hat, wurde gemessen (siehe Abbildung unten). Je größer der Kontaktwinkel, desto größer ist die Hydrophobie der Oberfläche.

Die Kontaktwinkelmessung wurde wie oben erwähnt für die konditionierten Proben durchgeführt, um festzustellen, ob die mechanische Abnutzung die Hydrophobie der Saiten selbst beeinflusst.

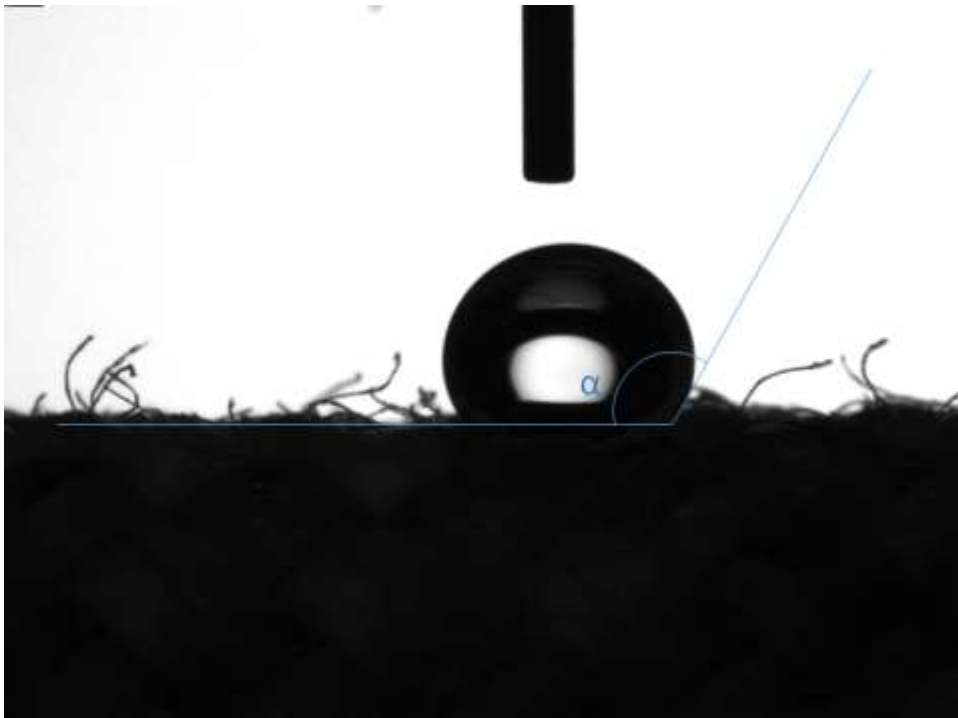


Abbildung 3

Dynamische Kletterseile bestehen aus der so genannten Kern-Mantel-Struktur. Sowohl der Mantel als auch der Kern bestehen aus einzelnen Litzen, die wiederum aus Garnen bestehen. Schließlich finden sich die einzelnen Fasern als kleinerer Bestandteil in einem Kletterseil wieder. Diese Struktur ermöglicht es dem Seil, eine beträchtliche Menge an Energie zu absorbieren. Die Hauptfunktion des Mantels besteht darin, den Kern vor Verschleiß zu schützen, aber er erfüllt auch andere wichtige Aufgaben. Um den Aufbau des Seils im Detail zu erfassen, wurde die Anzahl der Fäden, Garne und Fasern von Seilabschnitten mit einer Länge von 1 Meter von Hand gezählt. Der Faserdurchmesser wurde mit einem optischen Messmikroskop Keyence VHX-5000 (Keyence Corporation, Osaka, Japan) gemessen. In ähnlicher Weise wurden die Garn- oder Faserzwirne pro Meter bestimmt, indem die Anzahl der "Beulen" im Filament auf 1 m gezählt und durch die Anzahl der gedrehten Stränge im Garn geteilt wurde.

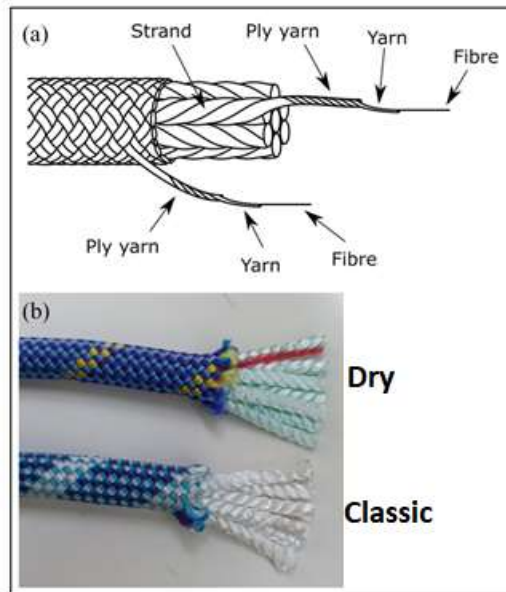


Abbildung 4

Obwohl im Wesentlichen die gleichen Seilmodelle (Dry und Classic) verwendet wurden, war ihre Konstruktion leicht unterschiedlich. Das unbeschichtete Seil (Classic) hat sechs Litzen in der Einlage, während die Einlage des beschichteten Seils (Dry) aus sieben Litzen besteht.

Unterschiede wurden auch bei der Ummantelung der umgebenden Schnur festgestellt. Während der Mantel des unbeschichteten Seils aus weißen, dunkelblauen, hellblauen und violetten Garnen bestand, waren die Farben des beschichteten Seils weiß, hellblau, violett und gelb. Bei beiden Seiltypen wurden die Kernfäden nicht gefärbt.

Für die künstliche Alterung wurden die ausgewählten Garne in die Q-Lab QUV/Sprühalterungsmaschine gelegt und gemäß ISO 4892-3:2006, fluoreszierende UV-Lampen Typ 1A (UVA 340), Methode A, Zyklus Nr. 1, geprüft. Die Expositionsdauer wurde auf 4 Wochen festgelegt, und es wurden wöchentlich (168 Stunden) Proben für weitere Untersuchungen (FTIR, UV-VIS, mechanische Prüfungen) entnommen.

1.5 Risultati – Prove meccaniche

Die wichtigsten Ergebnisse der mechanischen Tests, die an den der alpinen Umgebung ausgesetzten Proben durchgeführt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ✓ Dynamische Prüfungen an Bergsteigerseilen nach der Europäischen Norm EN 892
- ✓ Statische Prüfungen an Bergsteigerseilen nach der Europäischen Norm EN 566

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, wurden zwei Typen von Halbseilen über unterschiedliche Zeiträume der alpinen Umgebung ausgesetzt, von denen eines mit einer Imprägnierung versehen wurde.

Parallel zu den Prüfungen an Proben, die der Umweltafterung ausgesetzt waren, wurden dynamische Prüfungen an mechanisch verschlissenen Seilen durch längeres Gleiten auf einem Halbseil durchgeführt. Die Ergebnisse beider Testmethoden werden im Folgenden dargestellt.

Die folgenden Diagramme zeigen die Ergebnisse der Tests mit Seilen, die unterschiedlichen Umwelteinflüssen ausgesetzt waren, in Bezug auf die Anzahl der Stürze bis zum Bruch und die auf den Benutzer übertragene Last beim ersten Sturz.

Es sind diese beiden Größen, die gemessen werden und für die die Norm EN 892 die folgenden Grenzwerte festlegt, um die Konformität eines Seils zu gewährleisten:

- ✓ Anzahl der Stürze vor dem Bruch größer als 5
- ✓ Die beim ersten Fall übertragene Spitzenkraft beträgt weniger als 8 kN.

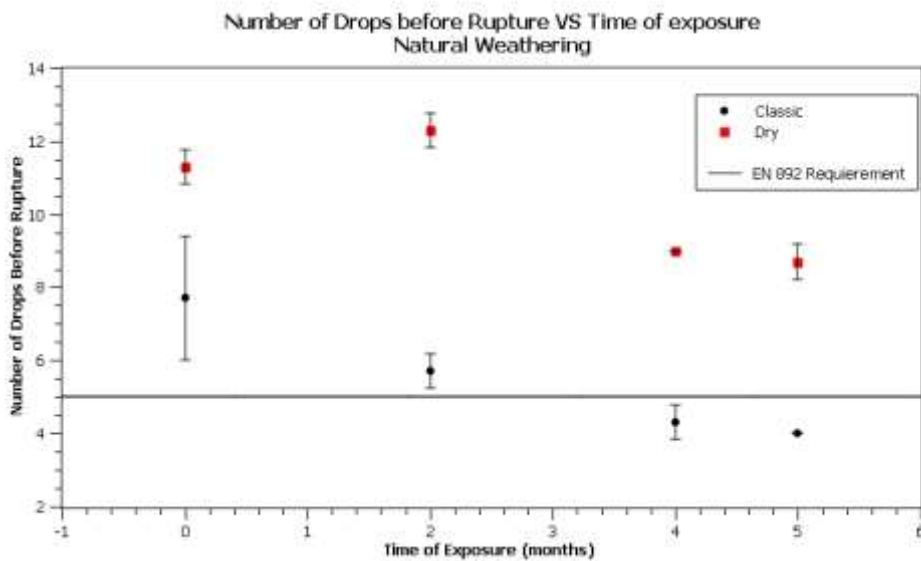


Abbildung 5

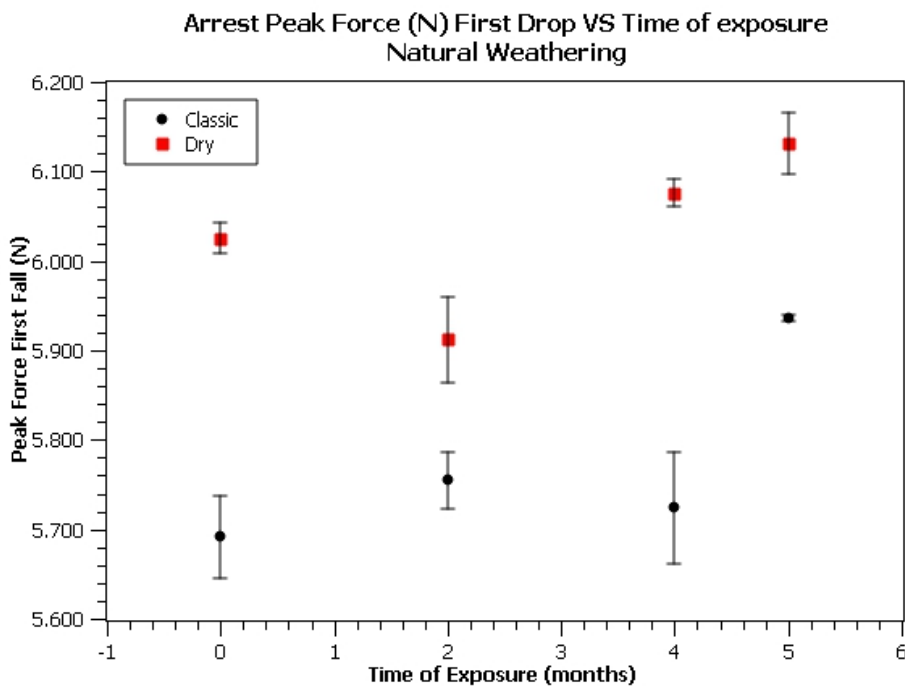


Abbildung 6

Die obigen Diagramme zeigen, dass der Verlust der Fähigkeit der Seile, wiederholte Stürze aufzufangen, von der Expositionszeit abhängt. Diese Tendenz führt dazu, dass sich die Sturzgefahr von Seilen ohne Imprägnierung nach nur 4 Monaten Exposition halbiert, was ebenfalls dazu führt, dass die Anforderungen der Europäischen Norm EN 892 nicht erfüllt werden. Hinsichtlich des Verlusts der Fähigkeit, wiederholte Stürze aufzufangen, ist bei Seilen mit Imprägnierung ein Rückgang der Anzahl der Stürze vor dem Reißen festzustellen, der jedoch wesentlich geringer ausfällt als bei "klassischen" Seilen (ohne Imprägnierung).

Auch bei der Stoppkraft beim ersten Sturz ist ein - wenn auch nicht immer linearer - Anstieg mit der Expositionszeit zu verzeichnen, doch bleiben die Werte selbst nach 5 Monaten Exposition deutlich unter den Anforderungen der Europäischen Norm EN 892 (8 kN).

Parallel zu dieser Art von Saiten wurden auch Tests zur mechanischen Abnutzung mit Hilfe des CSMT durchgeführt (siehe vorheriges Kapitel für Referenzen).

In der Annahme, dass diese Konditionierung durchgeführt wurde, um zu untersuchen, ob die Möglichkeit besteht, dass mechanischer Verschleiß den Grad der Wasserdichtigkeit der Seile verringert (insbesondere bei DRY-behandelten Seilen), wurden gleichzeitig dynamische Tests, Tests zur Oberflächenbenetzbarkeit und eine chemisch-morphologische Charakterisierung (mittels FTIR und SEM) durchgeführt.

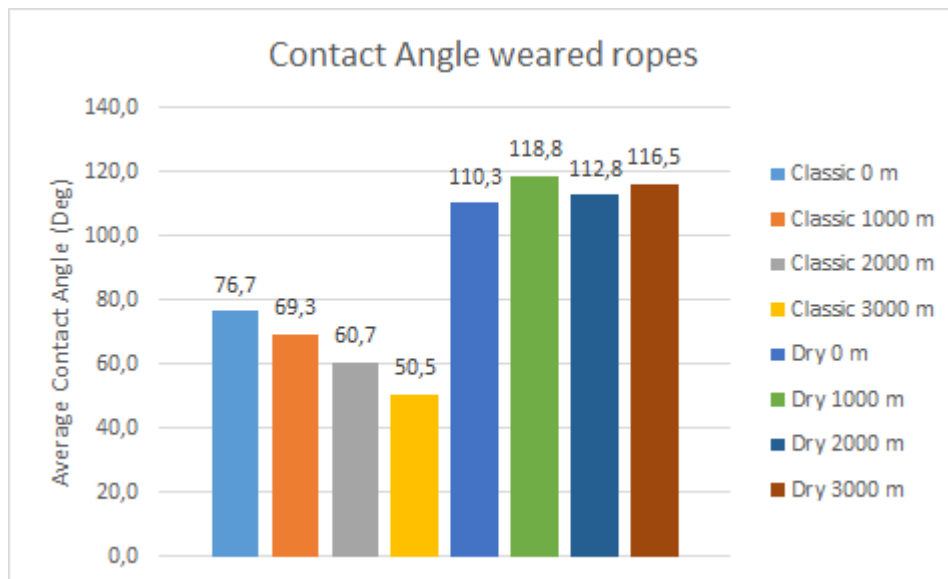


Abbildung 7

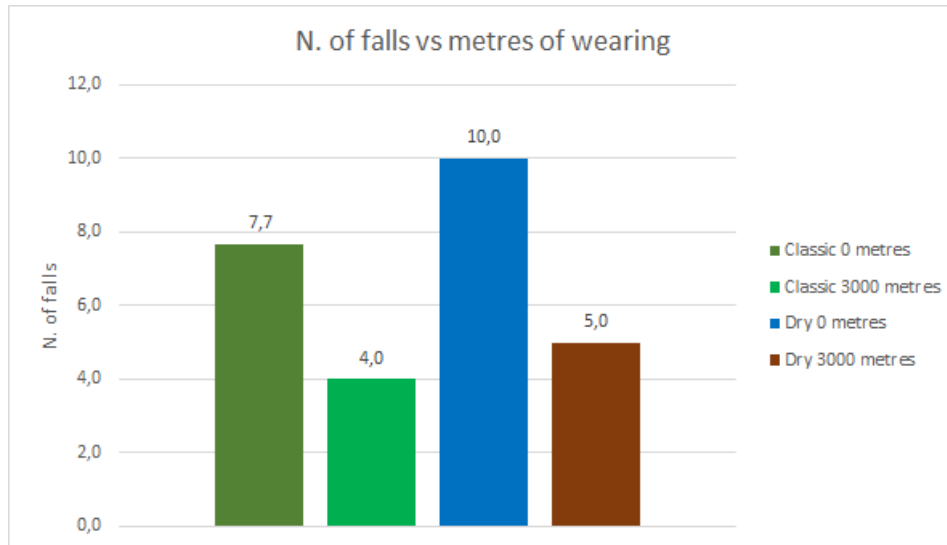


Abbildung 8

Anhand der obigen Histogramme, die einige der Testergebnisse darstellen, lassen sich folgende Überlegungen anstellen:

- ✓ Bei Seilen ohne wasserabweisende Behandlung nimmt der Kontaktwinkel mit zunehmender Abnutzung deutlich ab, und folglich sinkt die Hydrophobie der Seiloberfläche;
- ✓ Bei Seilen mit wasserabweisender Ausrüstung ändert sich dieser Winkel mit zunehmender Abnutzung nicht wesentlich;
- ✓ Bei beiden Seiltypen nimmt jedoch die dynamische Leistung, d. h. die Anzahl der Stürze vor dem Bruch, um etwa 50 % ab.

Diese Ergebnisse geben Aufschluss darüber, dass mechanisch verschlissene Seile zwar nicht ihre wasserdichten Eigenschaften verlieren, wohl aber viele mechanische Eigenschaften.

Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Seile nicht nach ihrer Herstellung mit dem Imprägniermittel behandelt werden, sondern vor dem Flechten der Litzen, die ihre Struktur bilden. Nachfolgend ist die FT-IR-Charakterisierung der trockenen Proben als Beispiel dargestellt, aus der ersichtlich ist, dass die charakteristischen Peaks von Nylon 6 praktisch unverändert bleiben.

Um 3300 cm^{-1} ist ein Peak zu sehen, der die Streckung der N-H-Bindung betrifft. Um 3100 cm^{-1} gibt es einen kleinen Peak, der vermutlich auf die Streckung der O-H-Bindung der Carboxylgruppe zurückzuführen ist, die das Polyamid an einem Ende abschließt. Die sehr geringe Amplitude dieses Peaks ist vermutlich auf das verstärkte Vorhandensein von Amidgruppen im Polymer zurückzuführen. Auch sie können zu schwachen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen führen, die den Nachweis eines -OH im Molekül verdecken oder vielmehr einschränken. Zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} gibt es zwei Peaks, die die Streckung der gesättigten C-H-Bindung darstellen. Zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sind zwei Peaks zu erkennen: der ganz linke entspricht der Streckung des im Polymer reichlich vorhandenen Carbonyls, während der ganz rechte der Biegung der N-H-

Bindung entspricht. Unterhalb von 1500 cm^{-1} befinden sich die Peaks der CH_2 -Biegung und die verschiedenen Absorptionen des Fingerabdrucks.

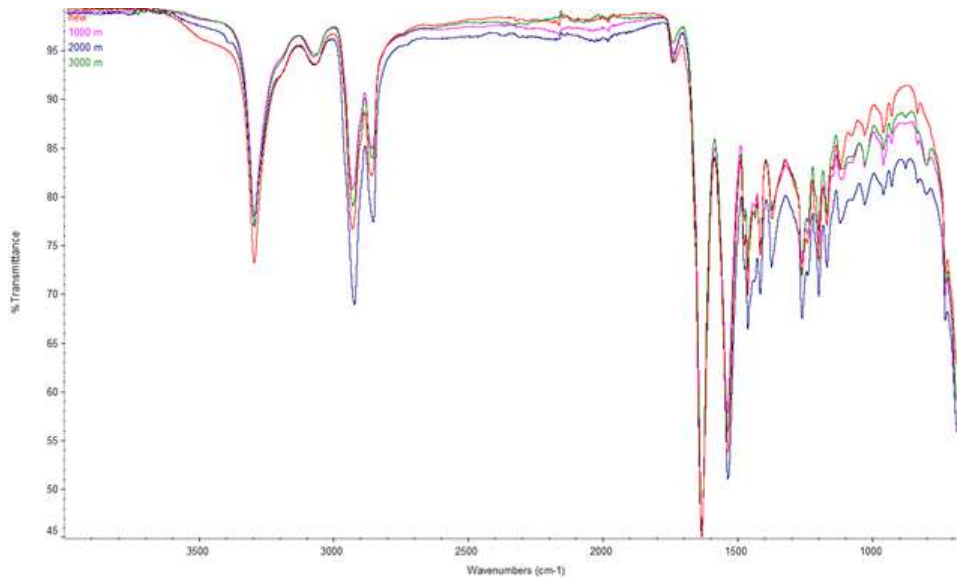


Abbildung 9

Nach der künstlichen Alterung der einzelnen Seilgarne für 0, 1, 2, 3 und 4 Wochen wurden sie mittels abgeschwächter Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) auf einem Thermo Scientific Nicolet iS50 analysiert. ATR-FTIR wurde verwendet, um die oxidativen Prozesse von Nylon während der Bewitterung zu charakterisieren. Die chemischen Veränderungen wurden mit Schwerpunkt auf der Carbonylregion ($1770\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$) analysiert. Alle Spektren wurden nach dem CH_2 -Peak bei 2862 cm^{-1} ausgeglichen, und die Integration mit einer Null-Basislinie wurde mit der speziellen Spectragryph-Software durchgeführt.

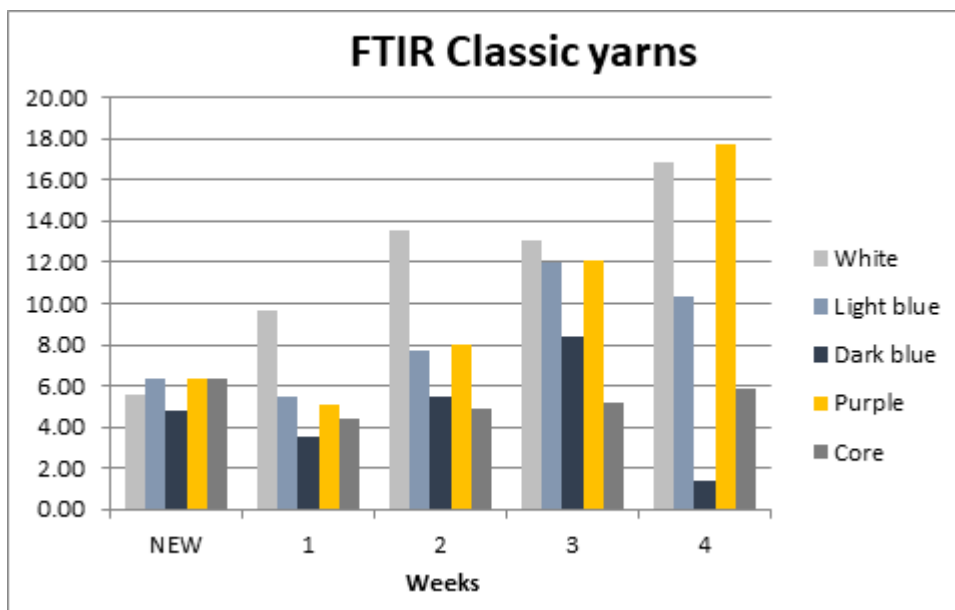


Abbildung 10

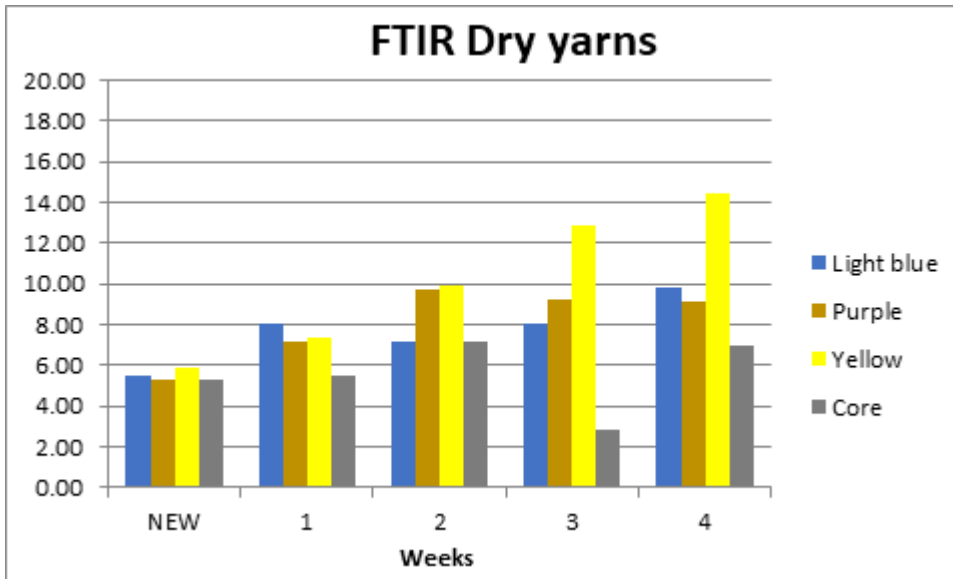


Abbildung 11

Bei UV-VIS-Untersuchungen wurde der Peak im Bereich von etwa 300-350 nm gemessen. Der Ameisensäure-Hintergrund und die Spektren der unbehandelten Probe wurden subtrahiert.

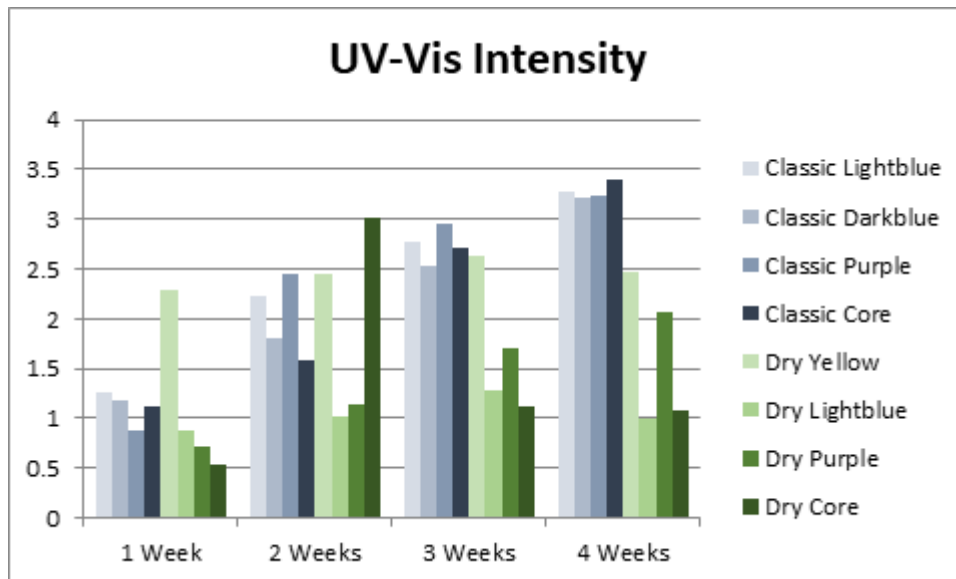


Abbildung 12

Die mechanischen Prüfungen wurden am Institut für Bau- und Werkstoffkunde der Universität Innsbruck durchgeführt. Dabei handelte es sich um quasi-statische Zugversuche an Garnen und Fasern auf der Shimadzu AG-X Plus 10kN Universalprüfmaschine mit Shimadzu 100N Greifern. Die Messlänge betrug 115 mm, die Vorspannung 1 N, die Verschiebegeschwindigkeit 115 mm/min und die Anzahl der Proben 10 pro Versuch. Die maximale Festigkeit und Verformung wurden aus den Kraft-Weg-Kurven berechnet.

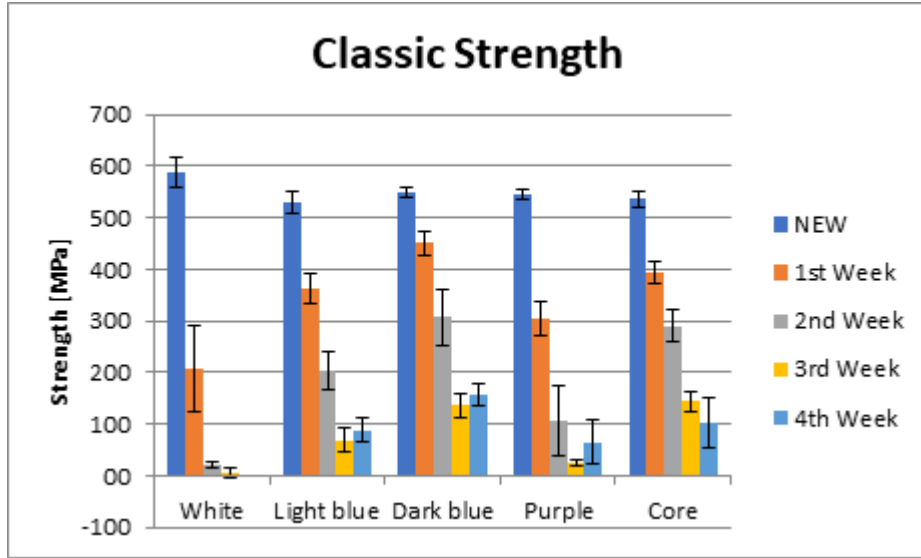


Abbildung 13

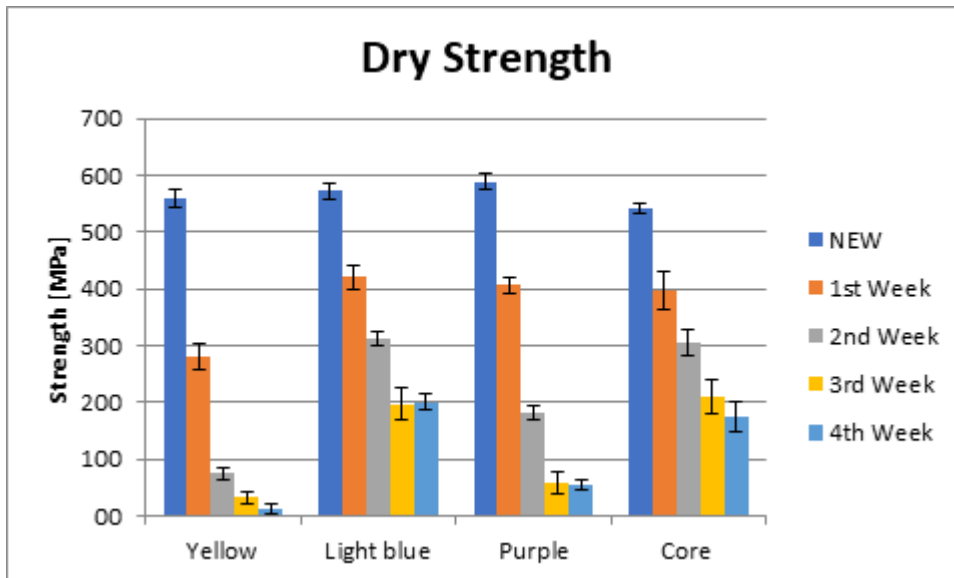


Abbildung 14

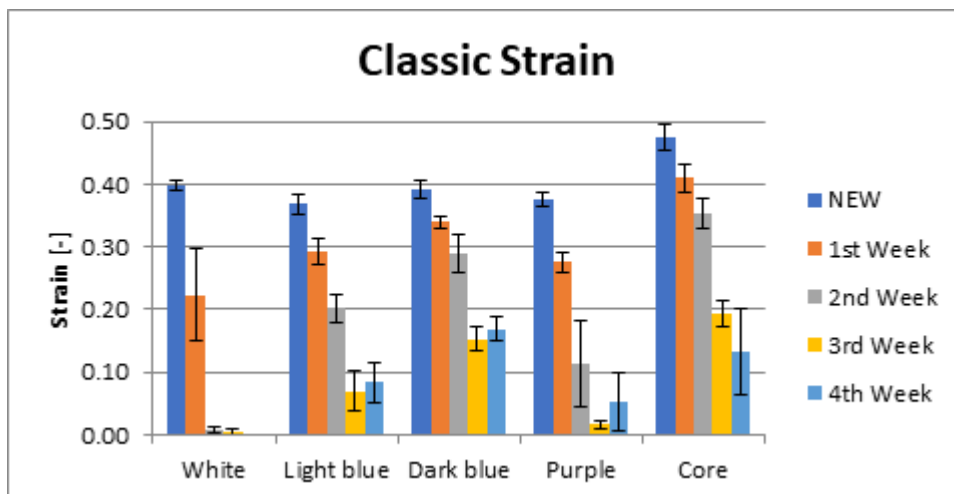


Abbildung 15

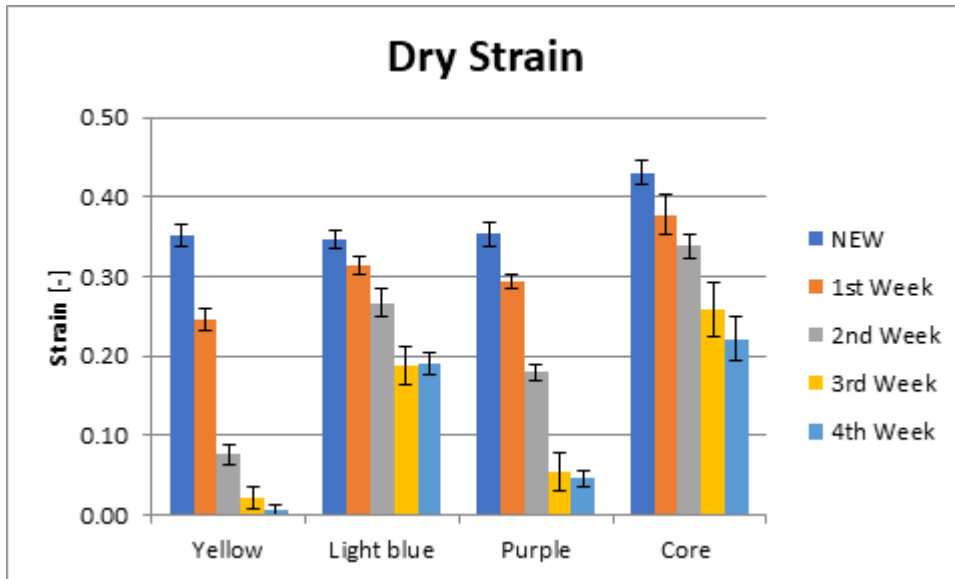


Abbildung 16

Wie aus den obigen Abbildungen ersichtlich ist, nimmt die Zugfestigkeit im Laufe der Alterung kontinuierlich ab.

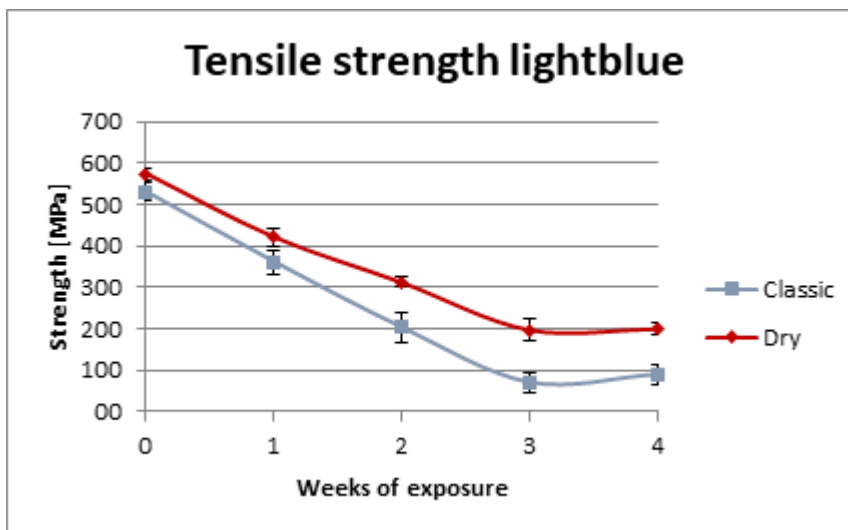


Abbildung 17

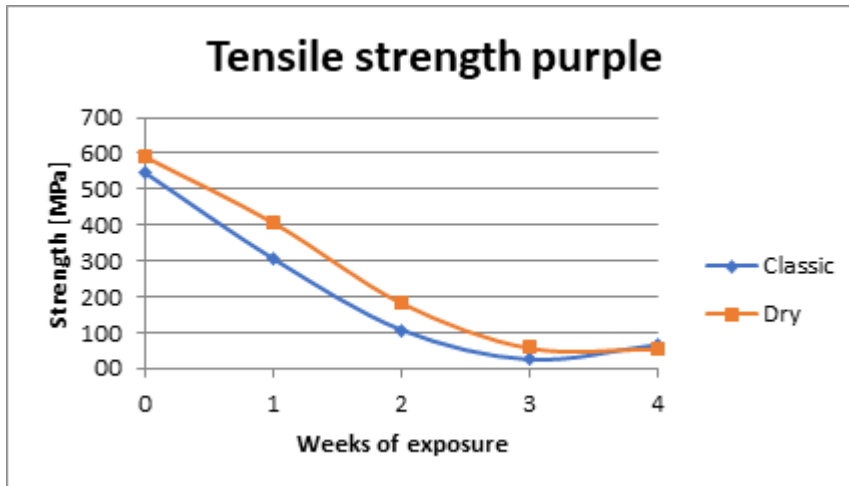


Abbildung 18

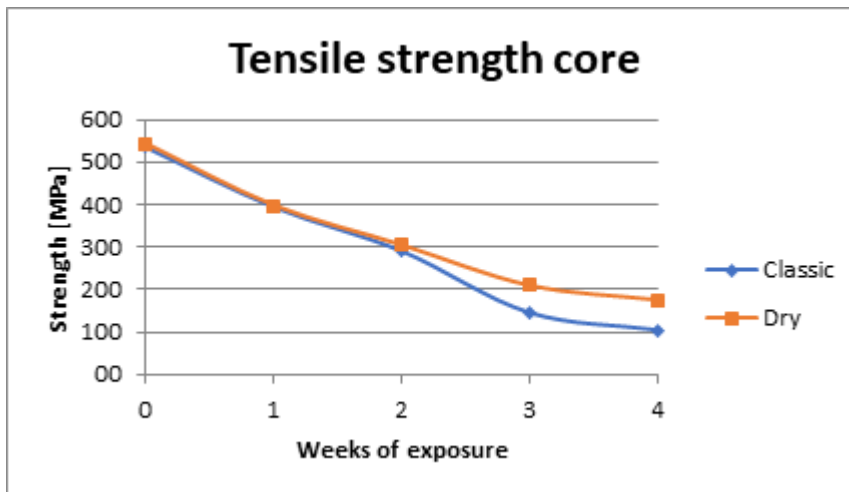


Abbildung 19

Was die Prüfungen für statische Verbindungsmittel nach der Europäischen Norm EN 566 betrifft, so sind nachstehend zusammenfassende Histogramme aufgeführt.

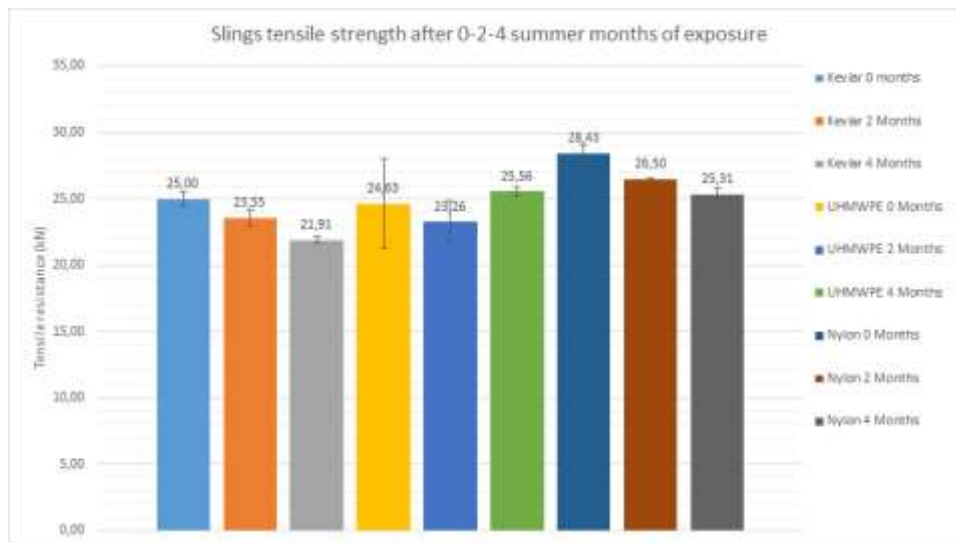


Abbildung 20

Bei statischen Verbindungsmitteln ist der Rückgang der Bruchfestigkeit bei Verbindungsmitteln aus Aramidfasern (Kevlar) oder Fasern auf Polyamidbasis (Nylon) offensichtlich, während es bei UHMWPE-Fasern keine signifikanten Unterschiede gibt.

1.6 Ergebnisse der morphologischen und chemischen Charakterisierung der untersuchten Seilproben

Im Folgenden werden die Ergebnisse der morphologischen und chemischen Analysen von Seilproben vorgestellt, die einer beschleunigten und einer Umgebungsalterung unterzogen wurden. Im Einzelnen werden die Ergebnisse der folgenden Engagements berichtet:

- ✓ **Exposition im Freien (Sommer):**
 - ✓ **Statisches Seil UHMWPE** (jungfräulich, nach 2 und 3 Monaten Außeneinsatz)
 - ✓ **Statisches Seil (Nylon 6)** (jungfräulich, nach 2 und 3 Monaten Außeneinsatz)
 - ✓ **Dynamic Rope Classic (Nylon 6)** (jungfräulich, nach 2 und 3 Monaten Außeneinsatz)
 - ✓ **Trockenes dynamisches Seil** (teflonbeschichtetes Nylon 6) (jungfräulich, nach 2 und 3 Monaten Außeneinsatz)
 - ✓ **Statische Schlinge UHMWPE** (jungfräulich, nach 2 Monaten im Freien)
 - ✓ **Schlüsselband Kevlar (Polyaramid)** (jungfräulich, nach 2 Monaten Außeneinsatz)
 - ✓ **Sling Nylon (Nylon 6)** (jungfräulich, nach 2 Jahren im Freien)
- ✓ **Beschleunigte UV-Alterung: Garne (Innsbruck)**
 - ✓ **Classic Dynamic Rope** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Hellblau, Blau, Lila und Seilkern)
 - ✓ **Dynamisches Seil Trocken** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Seilgarne in verschiedenen Farben (gelb, blau, violett und Kern)
- ✓ **Beschleunigte UV-Alterung: Garne (yarns) (Padova)**
 - ✓ **Klassisches dynamisches Seil** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Blau, Violett und Kern des Seils)
 - ✓ **Dynamisches Seil Trocken** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Seilgarne in verschiedenen Farben (Gelb, Blau, Violett und Kern)

Für die chemische Charakterisierung der Garne wurde die FT-IR-Spektroskopie mit einem Nicolet Is50 FT-IR-Spektrophotometer - Thermo Scientific - eingesetzt. Die Proben wurden mit Smart ATR mit Diamantkristall analysiert.

Die morphologische Analyse erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit EDAX-Elementaranalyse unter Verwendung des Quanta 200-Instruments von FEI.

Ergebnisse der Probencharakterisierung bei Exposition im Freien (Sommer):

Statisches Seil UHMWPE



Abbildung 21 New and exposed samples (two and three months)

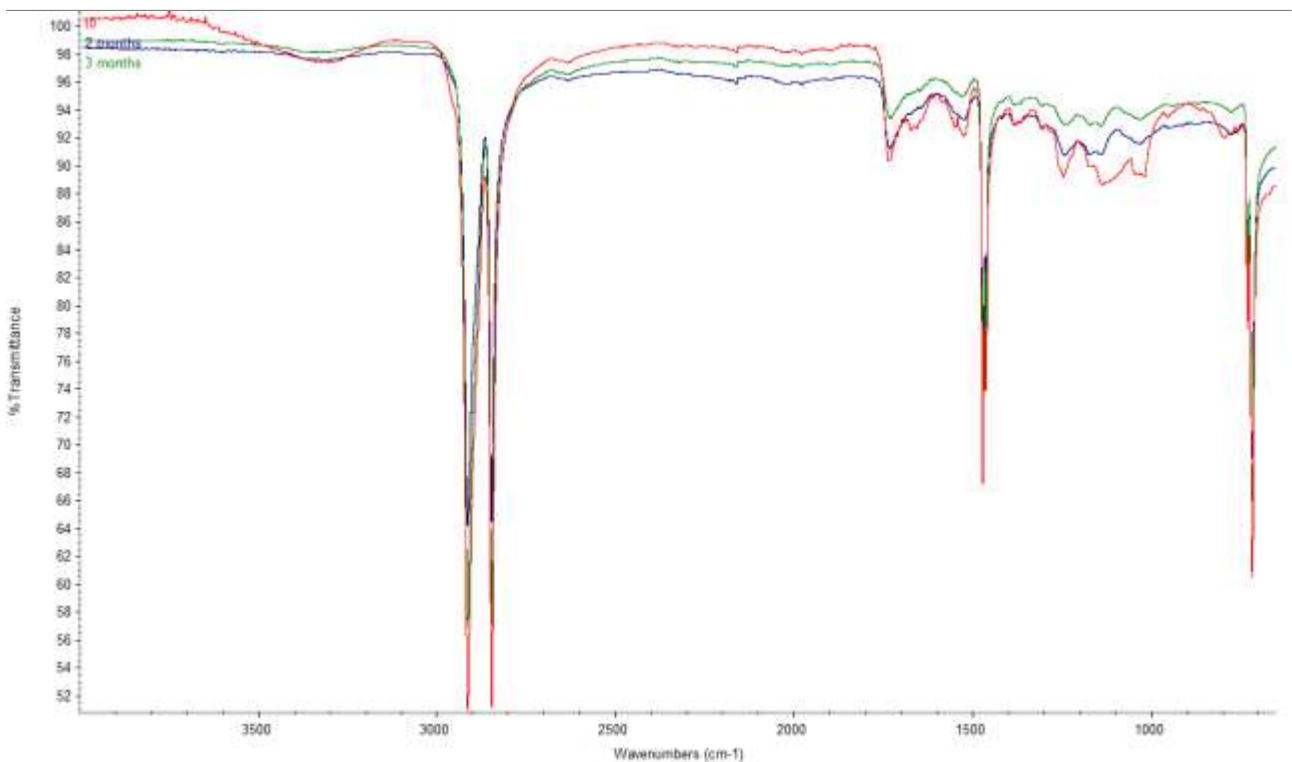


Abbildung 22 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE and the same sample after exposure (2 and 3 months).

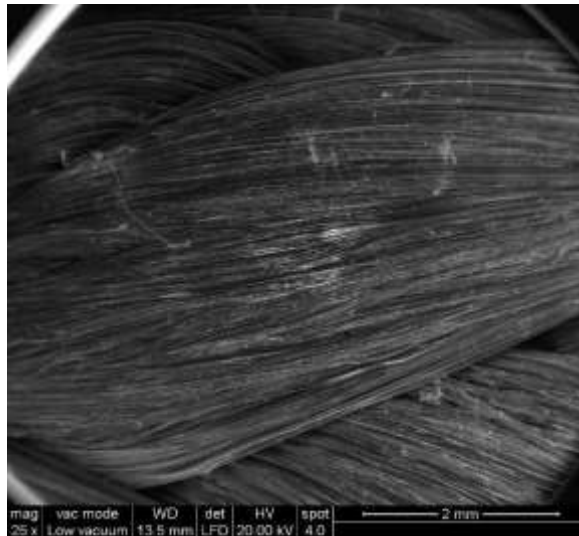


Abbildung 23 ESEM image (25x) after natural exposure (2 months).

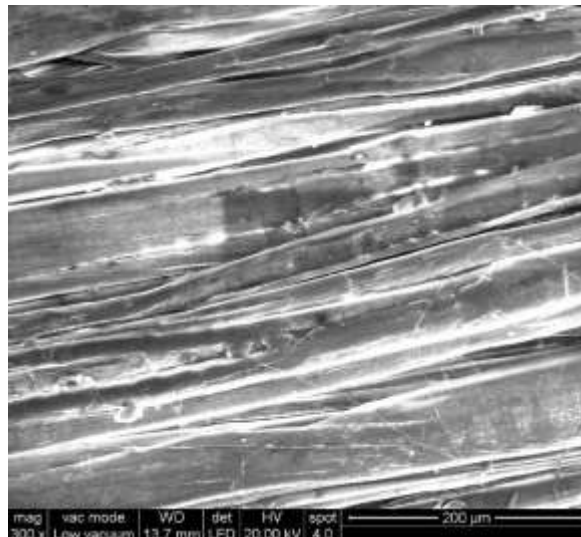


Figura 24 ESEM image (300x) after natural exposure (2 months).

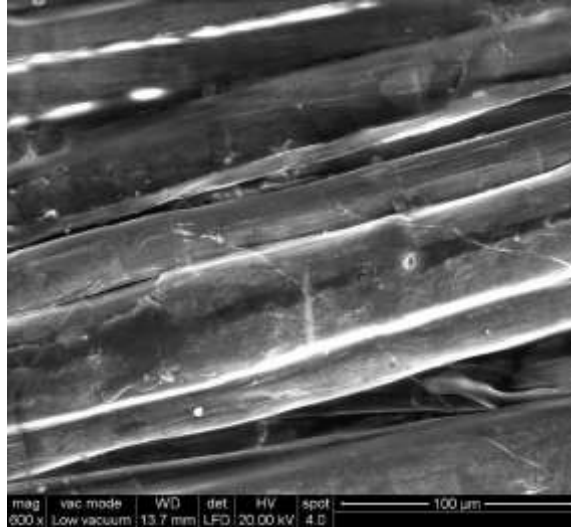


Abbildung 25 ESEM image (600x) after natural exposure (2 months).

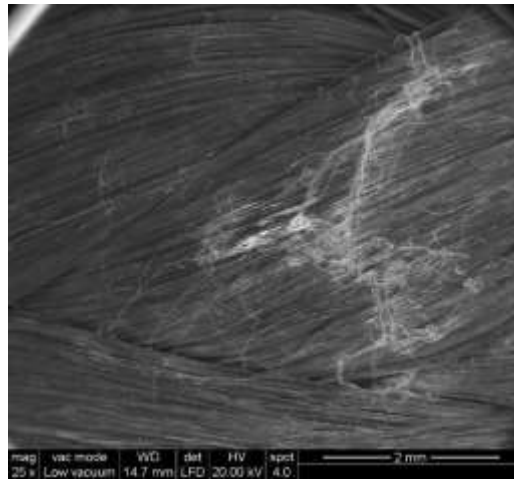


Abbildung 26 ESEM image (25x) on UHMWPE after natural exposure (3 months).

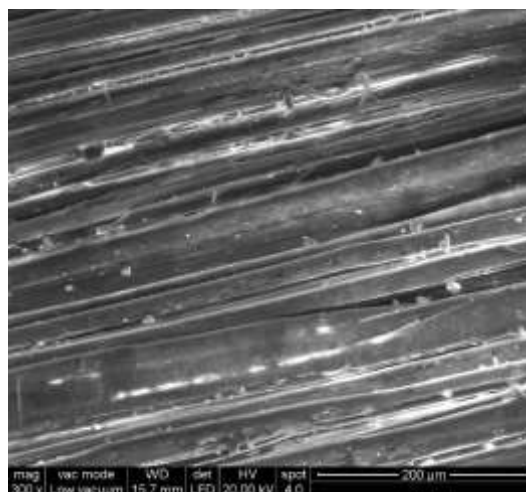


Abbildung 27 ESEM image (300x) after natural exposure (3 months).

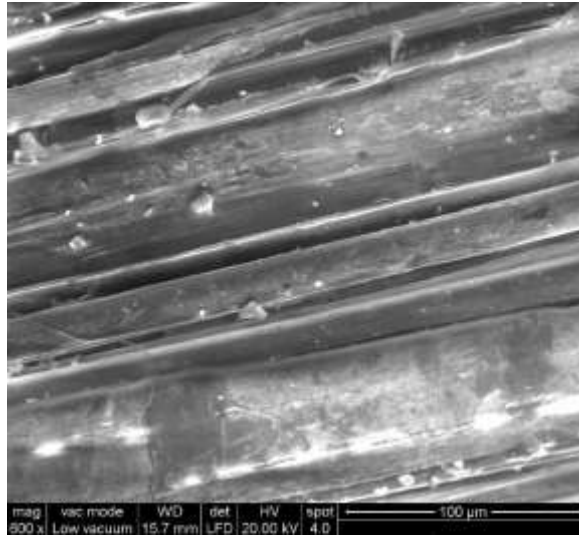


Abbildung 28 ESEM image (600x) after natural exposure (3 months)

Statisches Seil (NYLON 6)



Abbildung 29 New and exposed Nylon Static samples (two and three months)

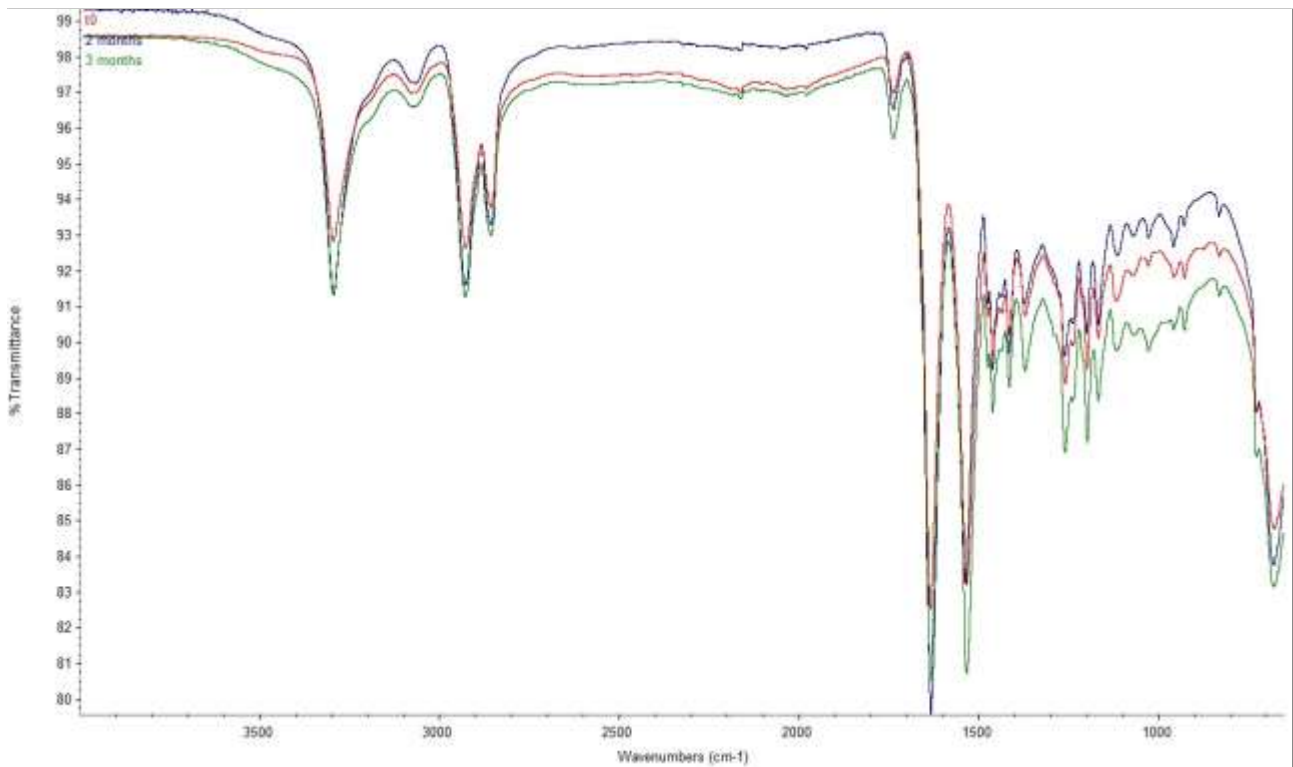


Abbildung 30 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon Static and the same sample after exposure (2 and 3 months).

Wie aus dem Vergleich der Spektren ersichtlich ist, gibt es keine signifikanten Abweichungen bei den für Nylon 6 charakteristischen Absorptionspeaks.

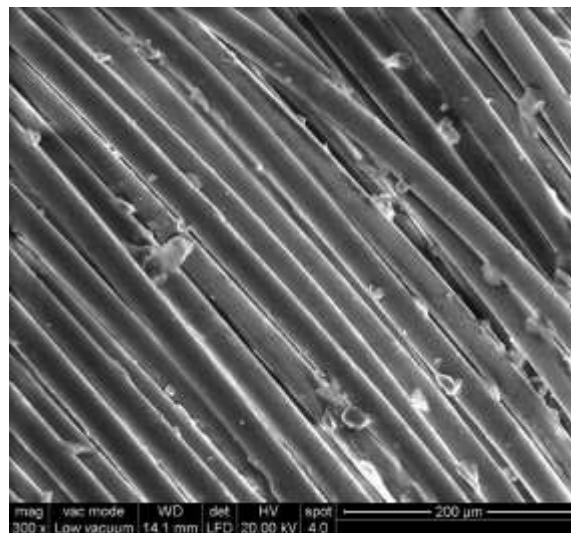


Abbildung 31 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

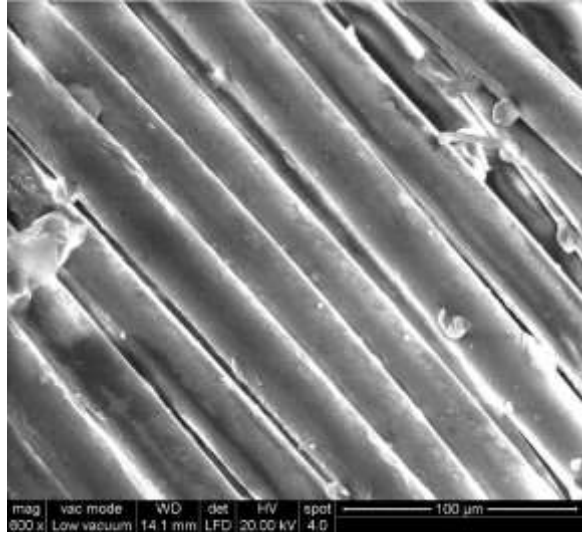


Abbildung 32 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

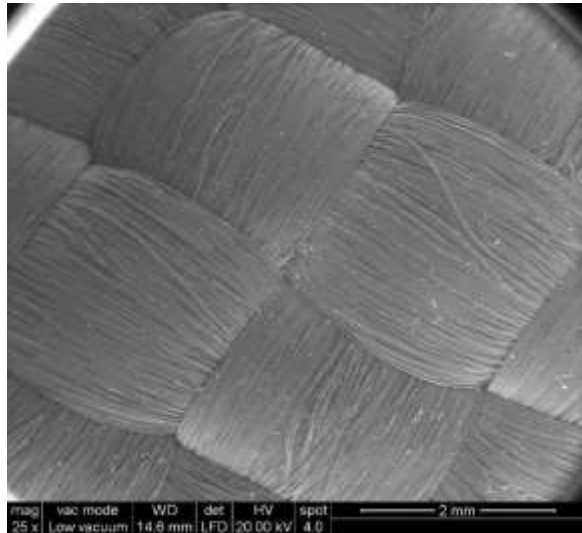


Abbildung 33 ESEM image (25x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

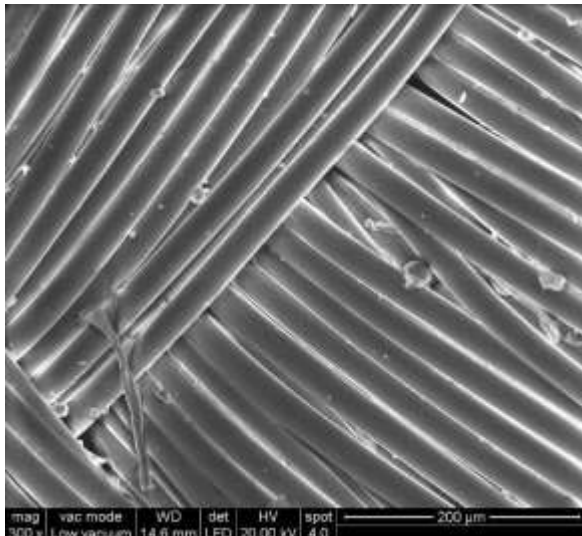


Abbildung 34 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

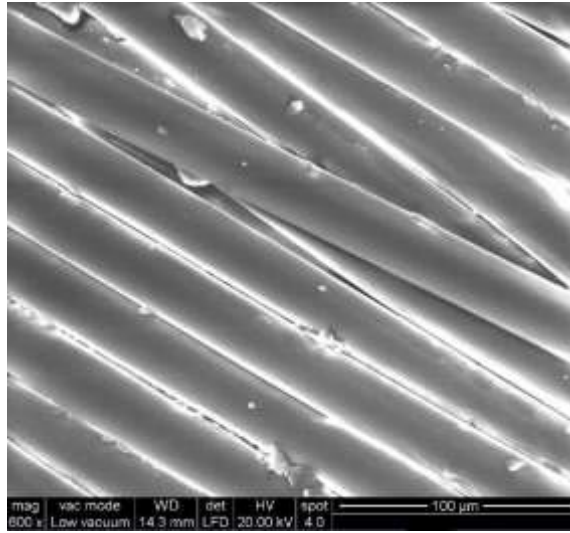


Abbildung 35 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

Dynamisches Seil Classic



Abbildung 36 New and exposed Dynamic Classic samples (two and three months).

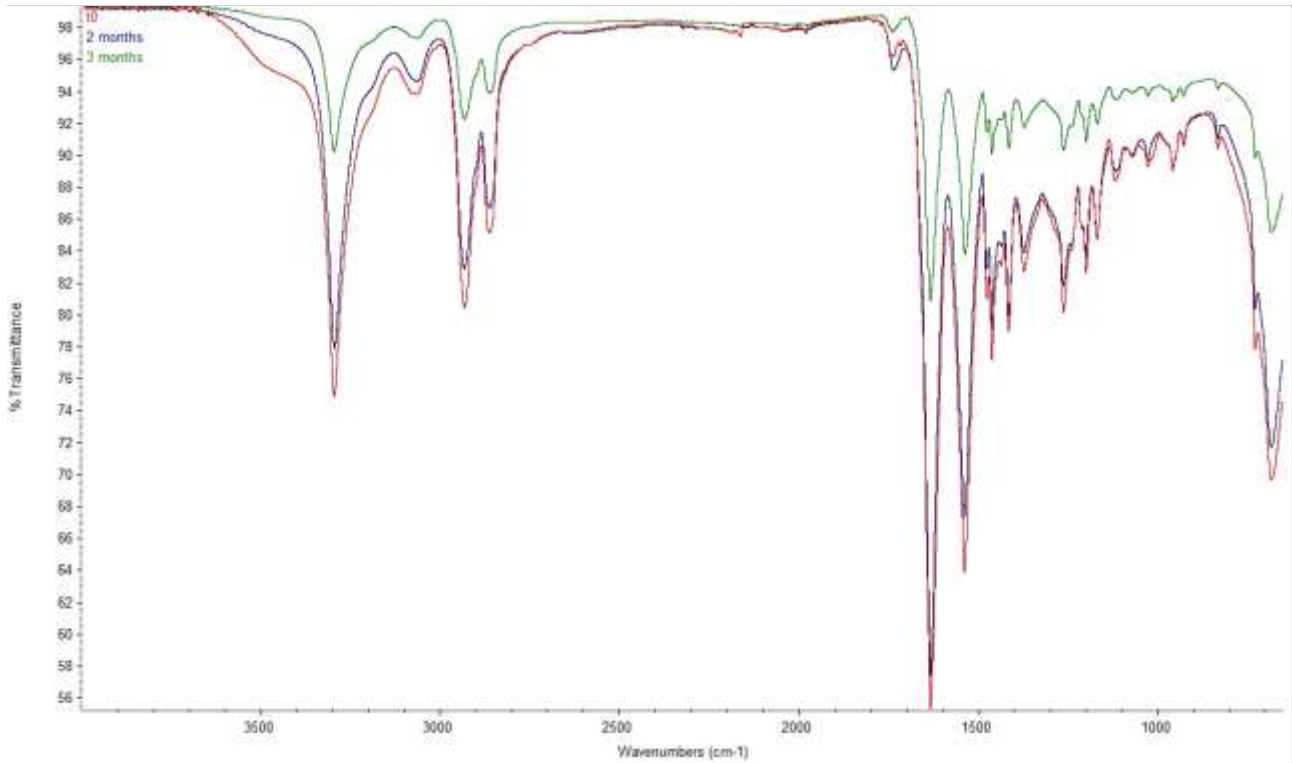


Abbildung 37 Comparison between FT-IR spectra of new dynamic Classic and the same sample after exposure (2 and 3 months).

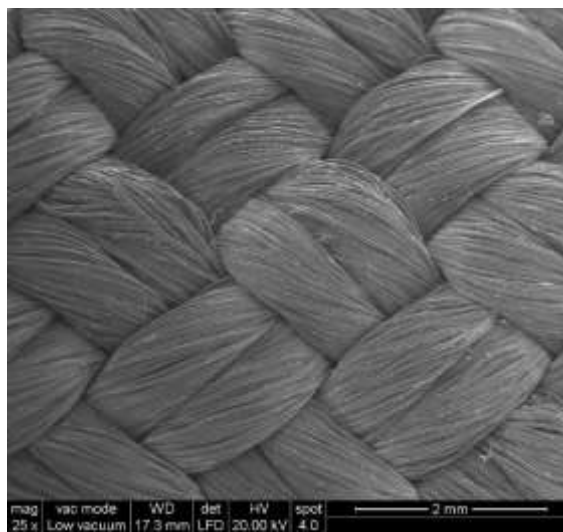


Abbildung 38 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

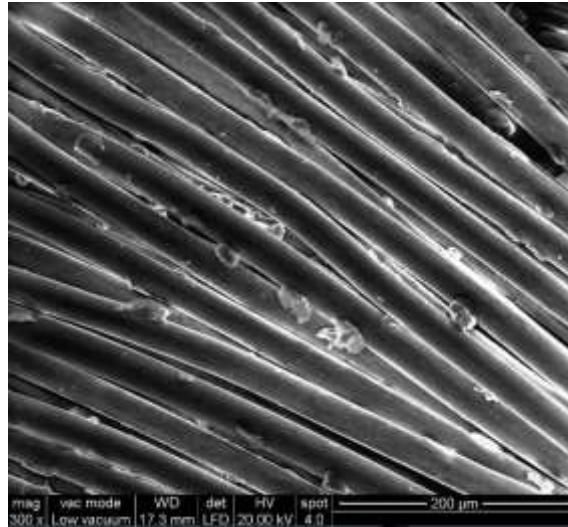


Abbildung 39 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

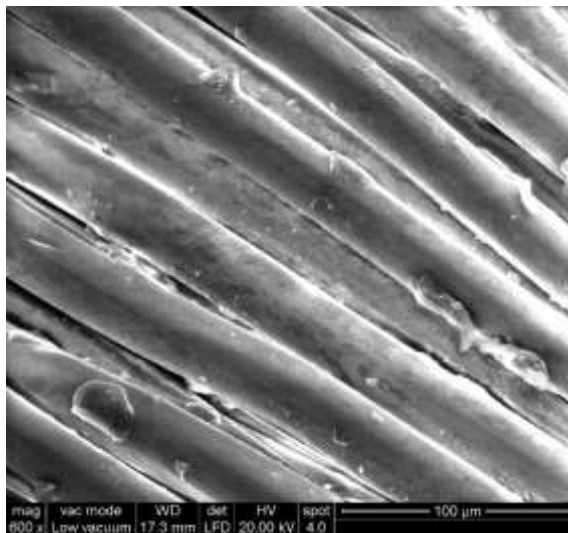


Abbildung 40 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

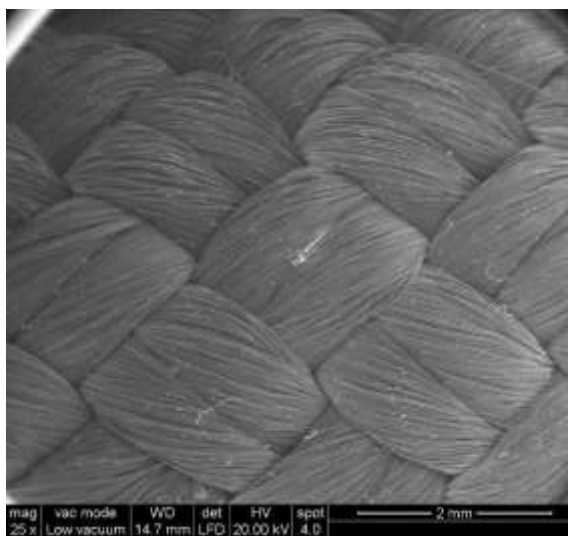


Abbildung 41 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

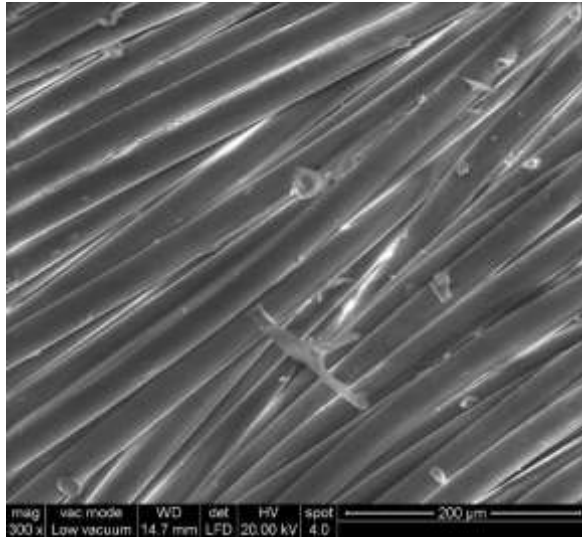


Abbildung 42 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

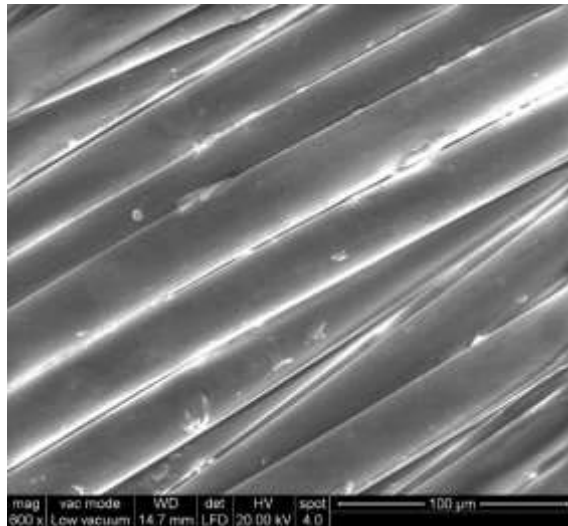


Abbildung 43 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

Dynamisches Seil DRY



Abbildung 44 New and exposed Dinamic Dry samples (two and three months).

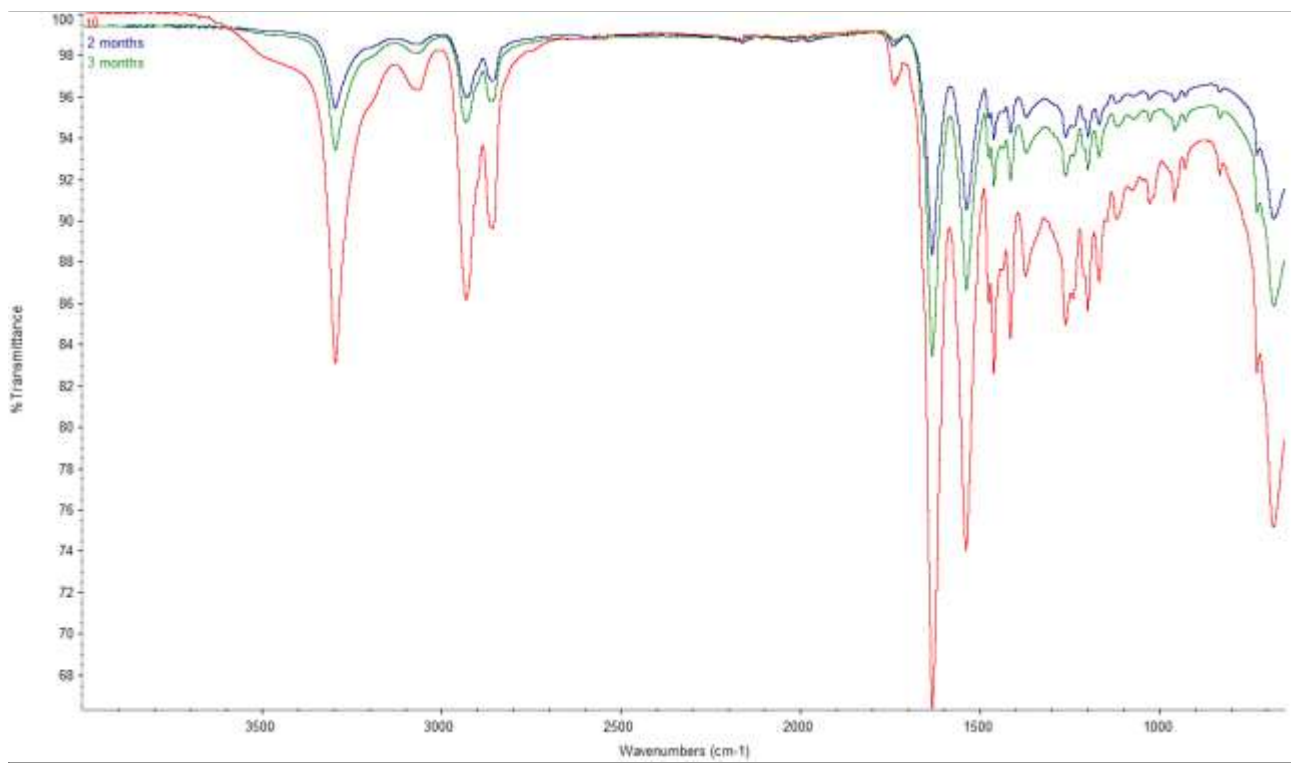


Abbildung 45 Comparison between FT-IR spectra of new dinamic Dry and the same sample after exposure (2 and 3 months).

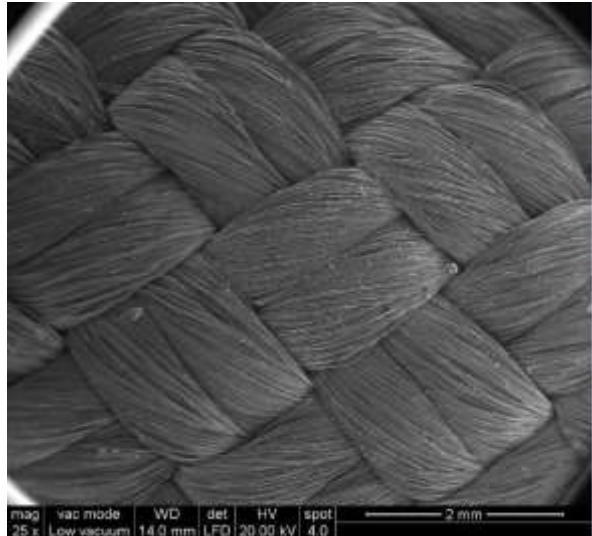


Abbildung 46 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

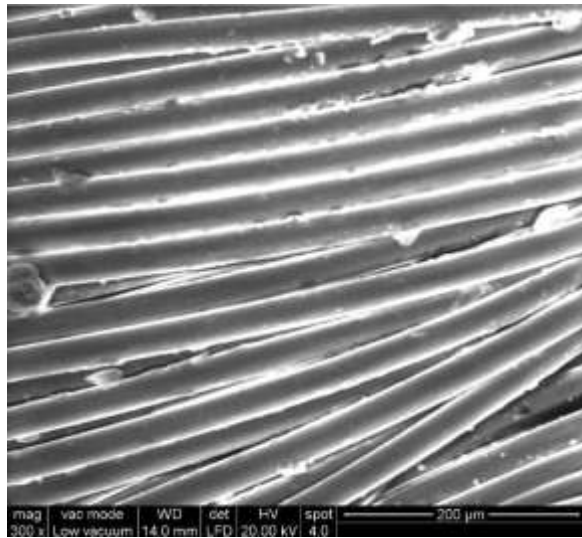


Abbildung 47 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

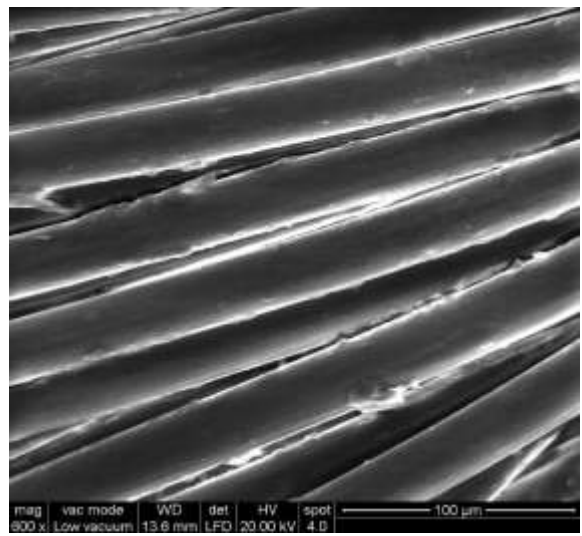


Abbildung 48 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

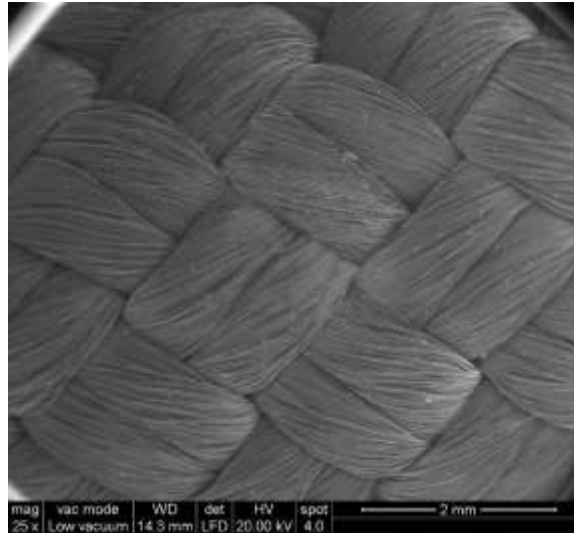


Abbildung 49 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

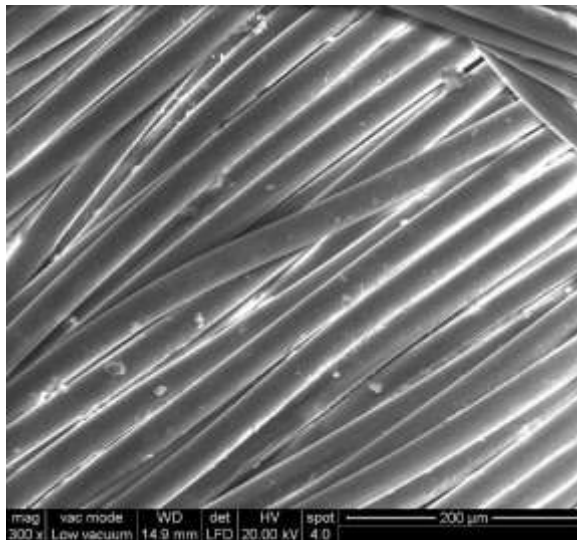


Abbildung 50 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

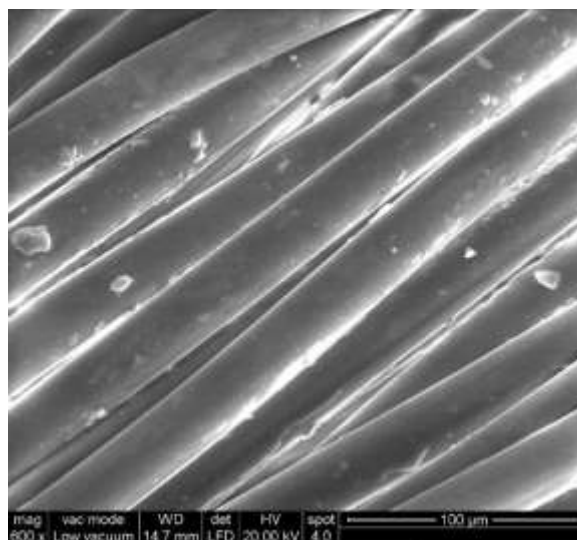


Abbildung 51 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

Sling Uhmwpe



Abbildung 52 New and exposed Mammut Contact Sling (2 months).

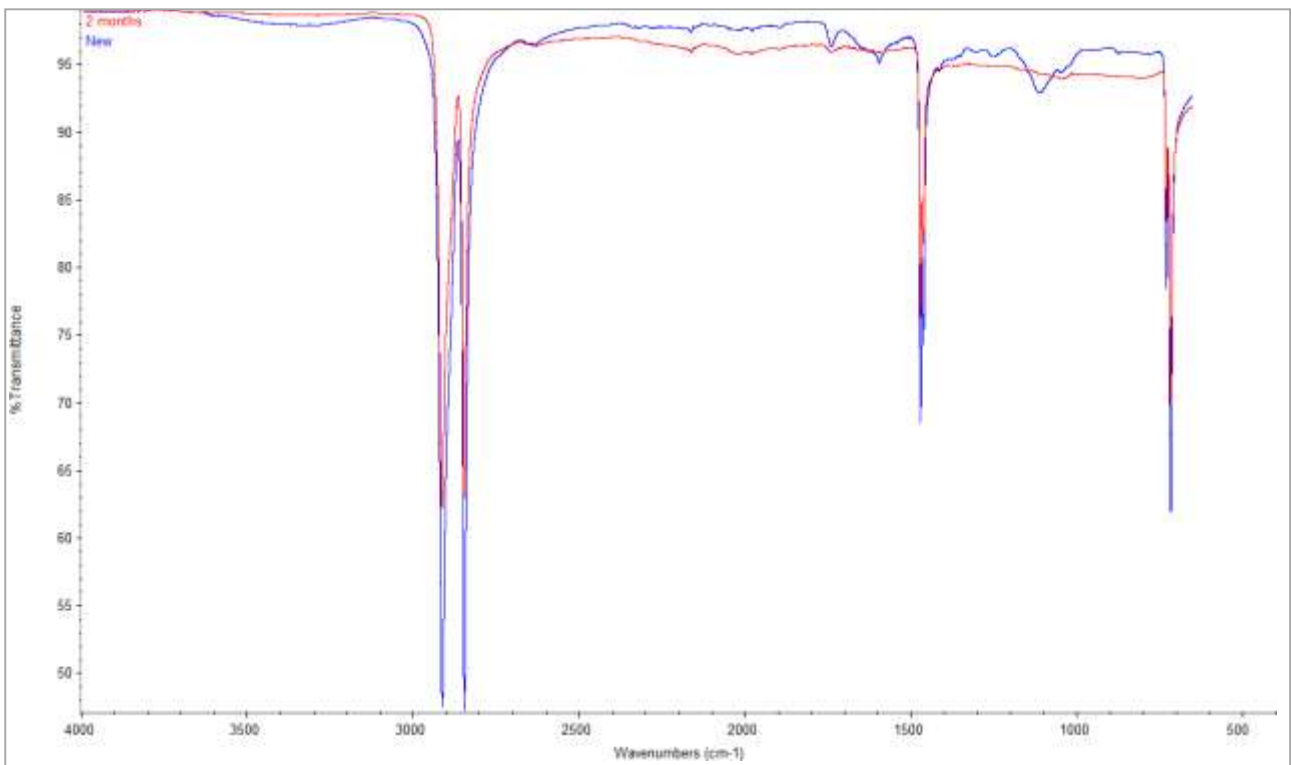


Figura 53 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE Contact Sling and the exposed sample (2 months).

Lanyard Kevlar



Abbildung 54 New and exposed Kevlar (2 months).

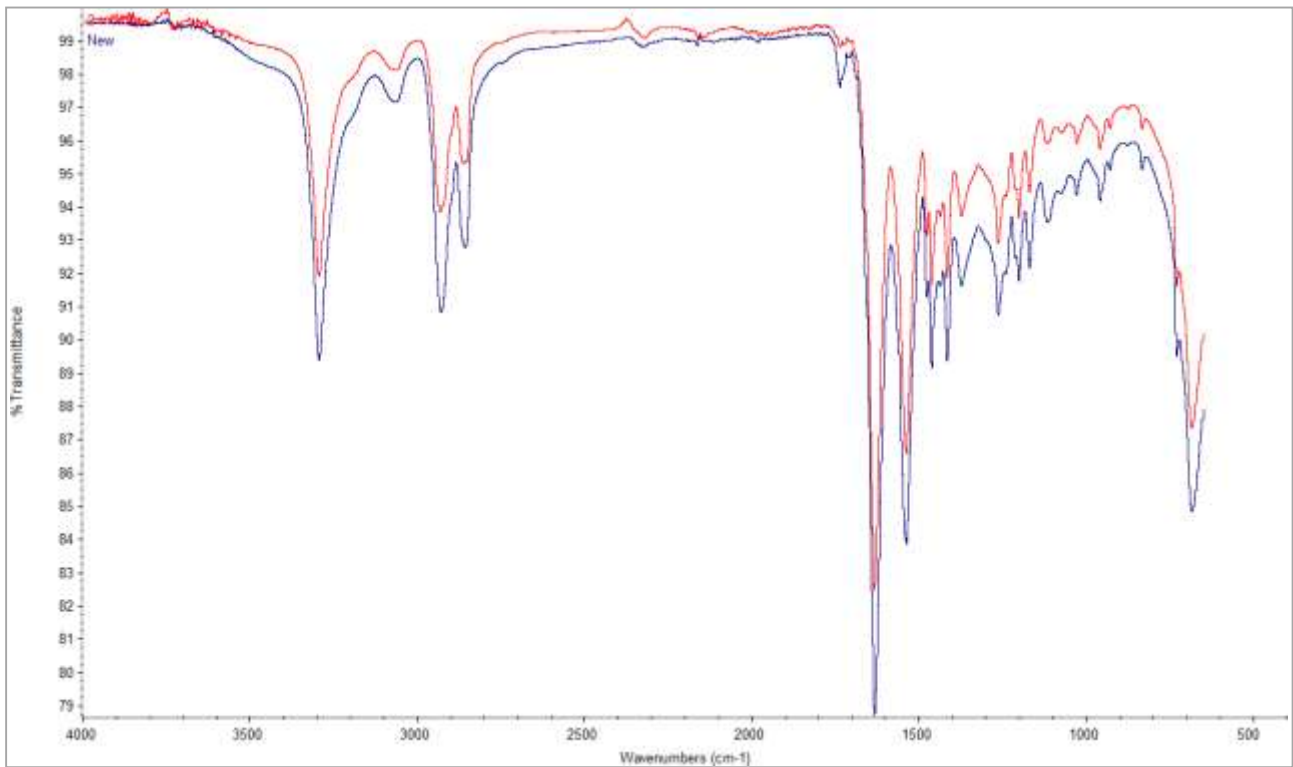


Abbildung 55 Comparison between FT-IR spectra of new Kevlar and the exposed sample (2 months).

Nylon Sling



Abbildung 56 New and exposed Nylon slings (2 months).

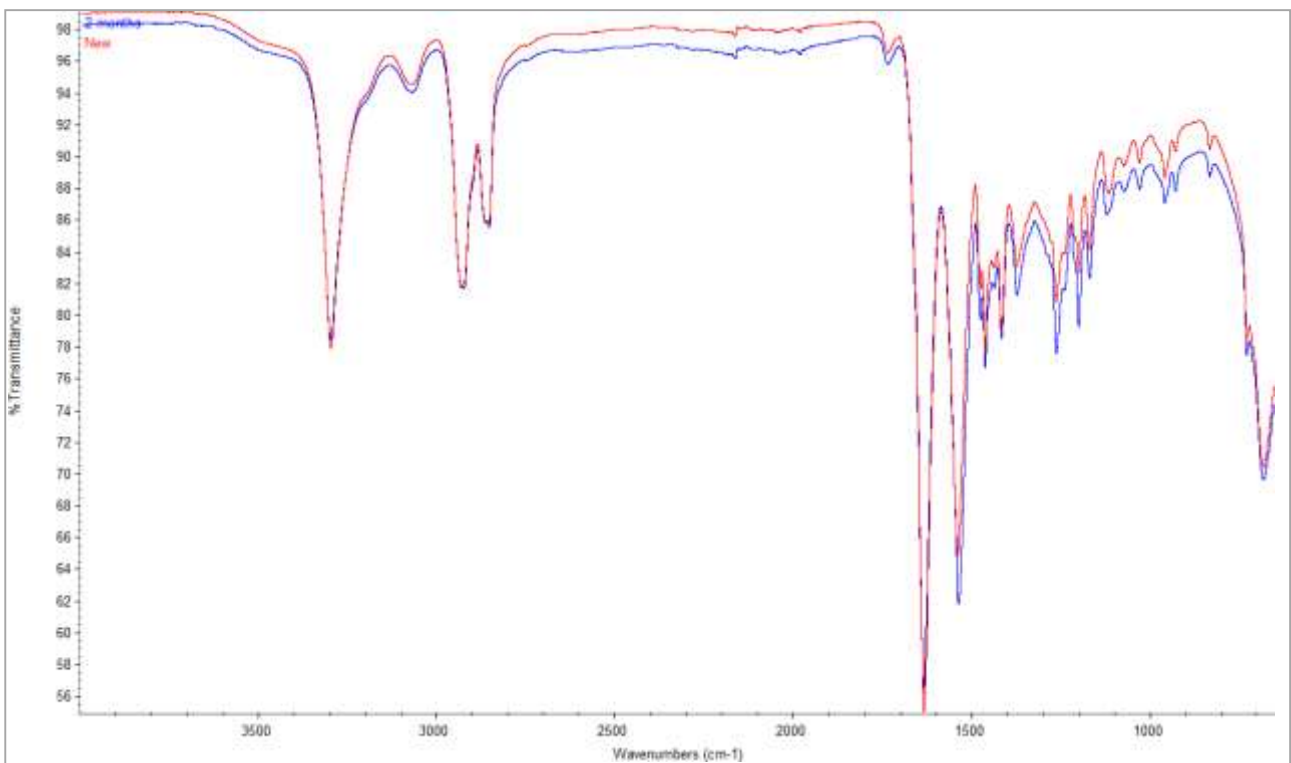


Figura 57 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon slings and the exposed sample (2 months).

Ergebnisse der Charakterisierung von Proben, die einer beschleunigten UV-Alterung unterzogen wurden (Q-UV-Test)

In Innsbruck hergestellte Muster:

- ✓ **Classic Dynamic Rope** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Hellblau, Blau, Lila und Seilkern)
- ✓ **Dynamisches Seil Trocken** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Seilgarne in verschiedenen Farben (gelb, blau, violett und Kern)

Dynamisches Seil CLASSIC

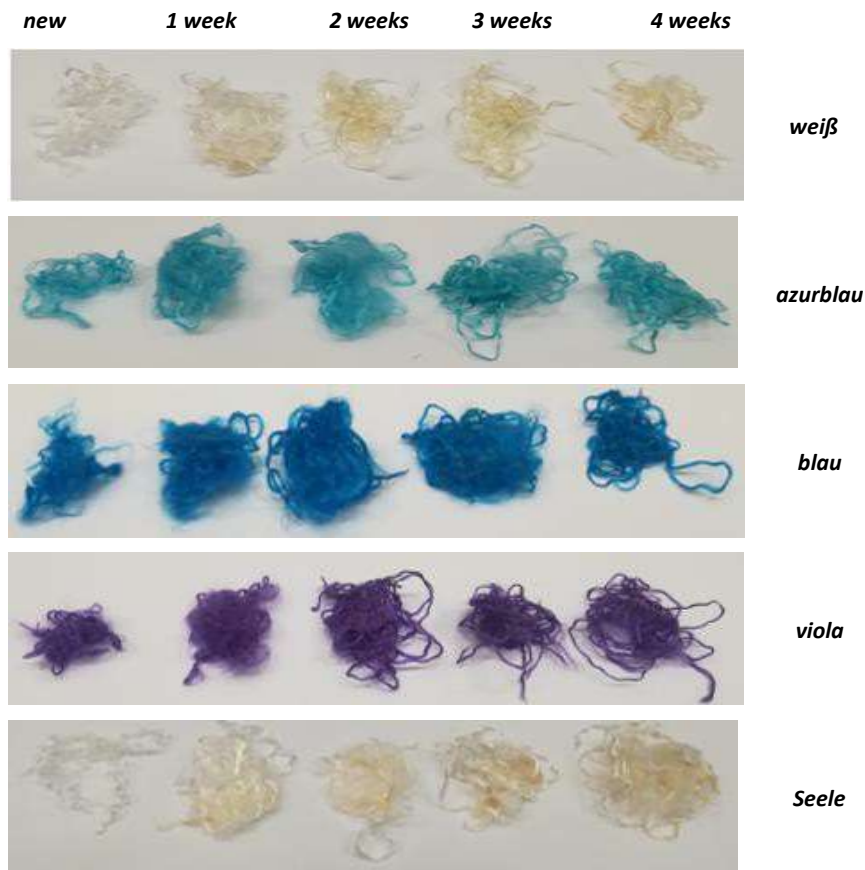


Abbildung 58 Classic yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

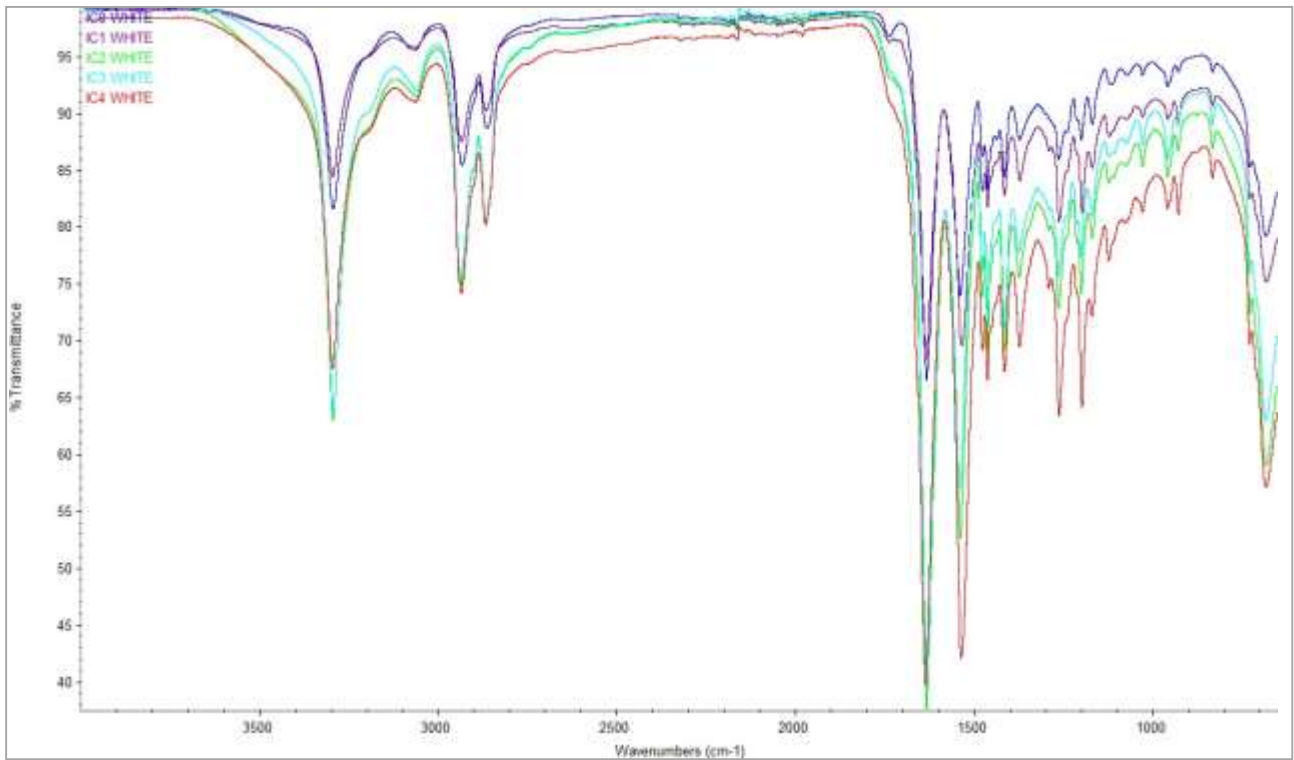


Figura 59 Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

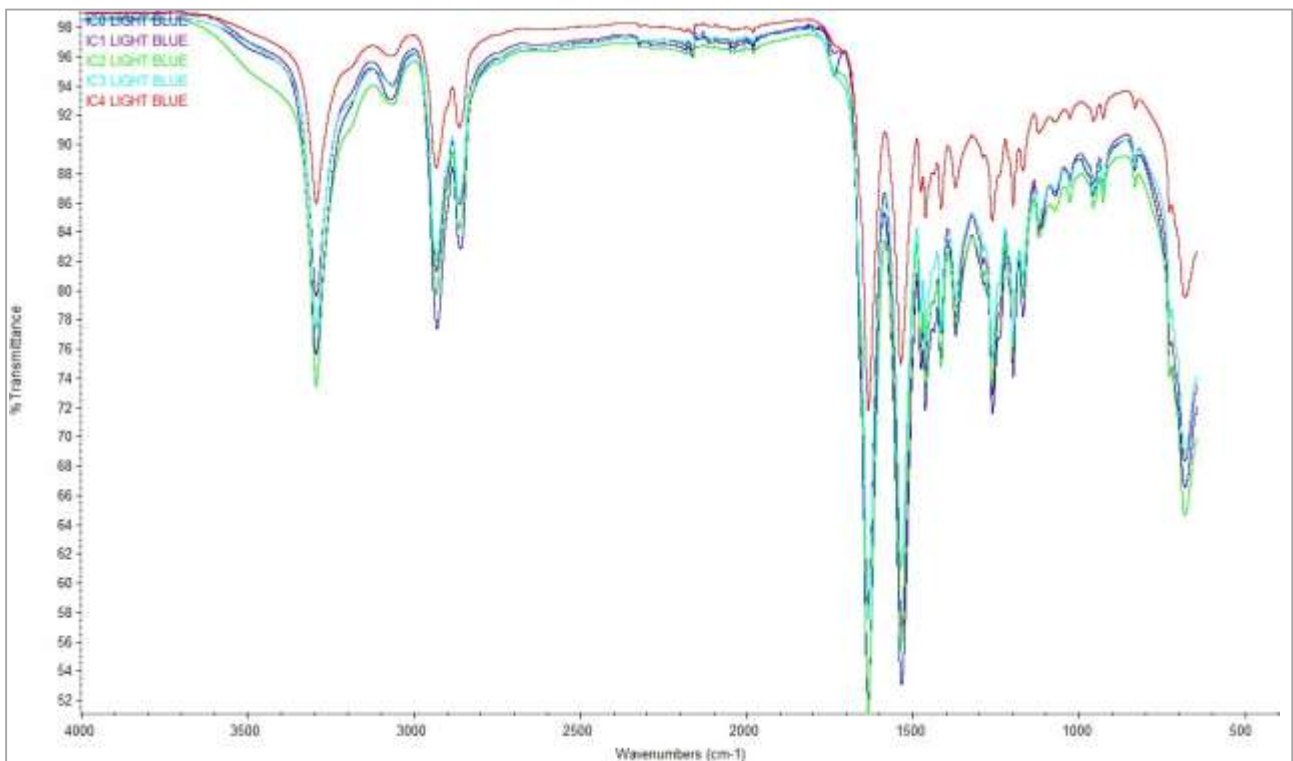


Abbildung 60 Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

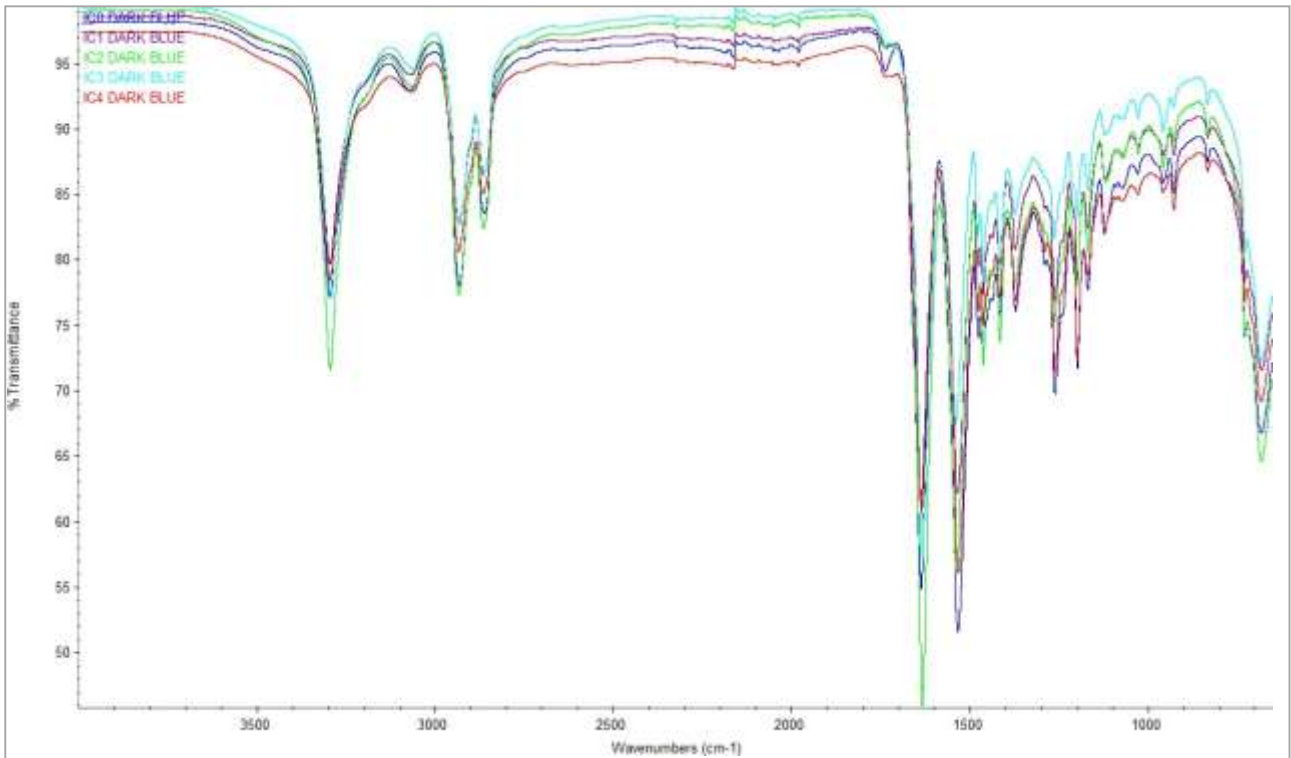


Figura 61 Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

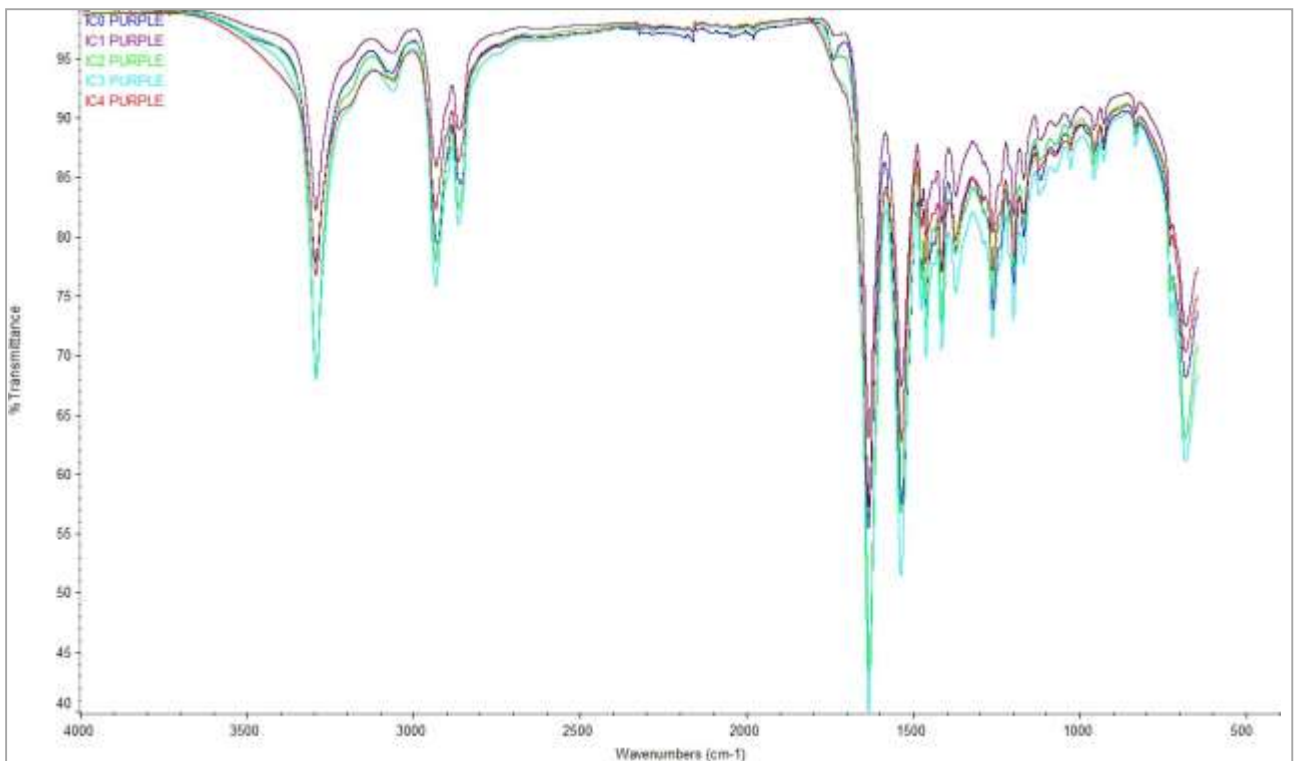


Abbildung 62 Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

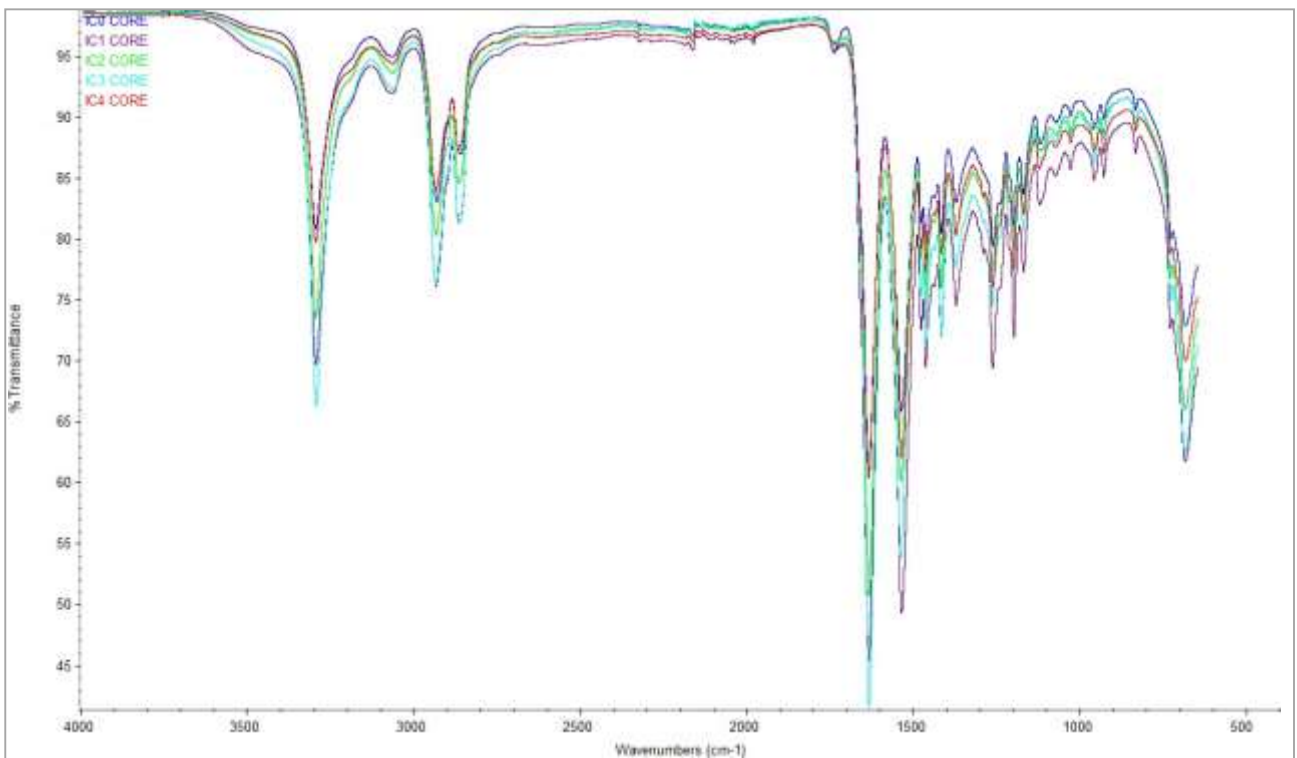


Figura 63 Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

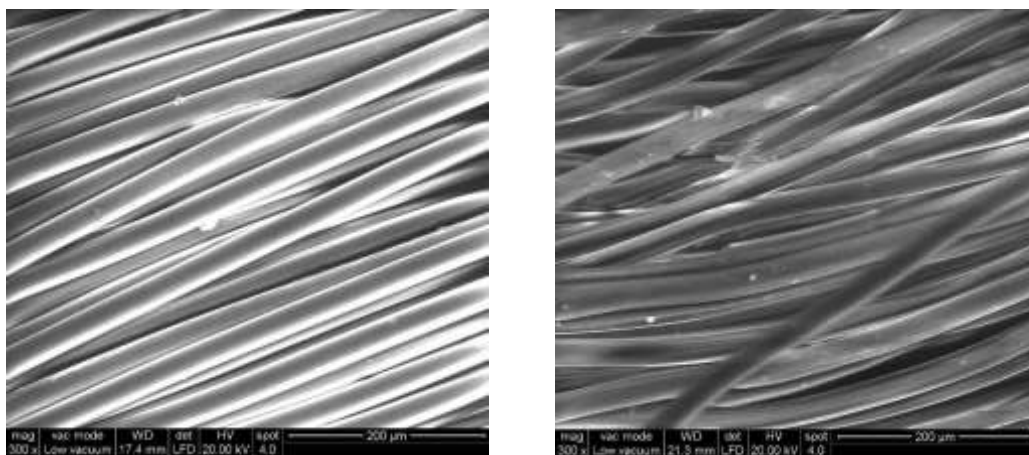


Abbildung 64: ESEM image (300x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

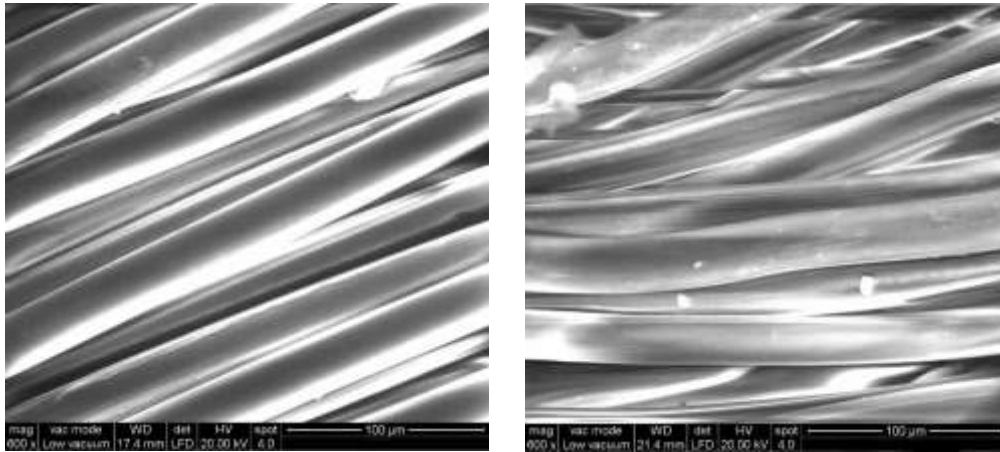


Abbildung 65: ESEM image (600x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

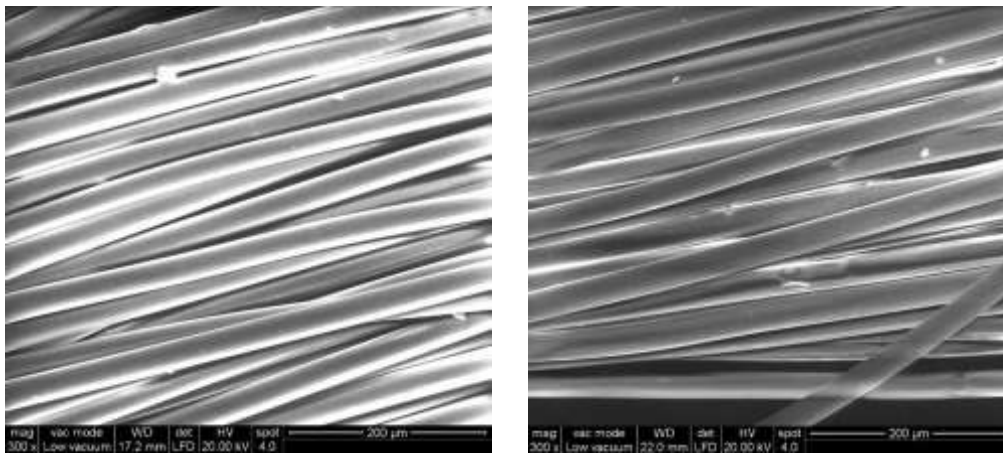


Abbildung 66: ESEM image (300x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

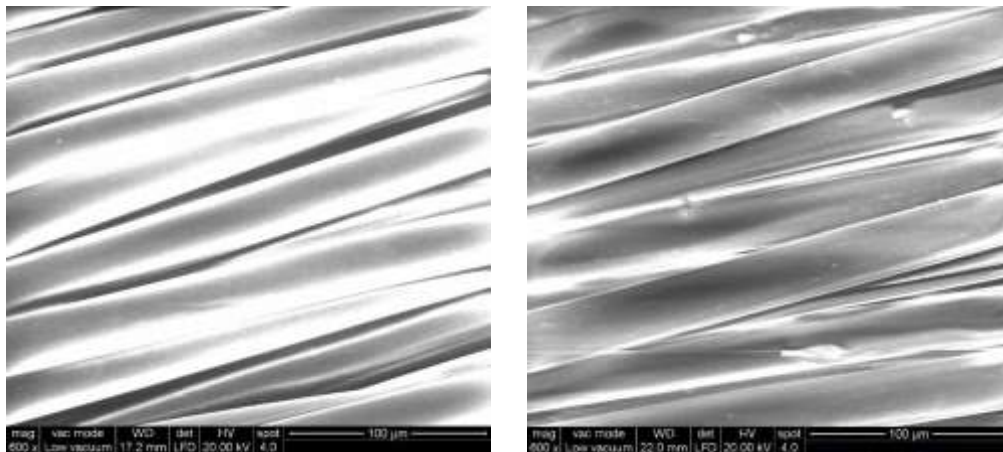


Abbildung 67: ESEM image (600x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

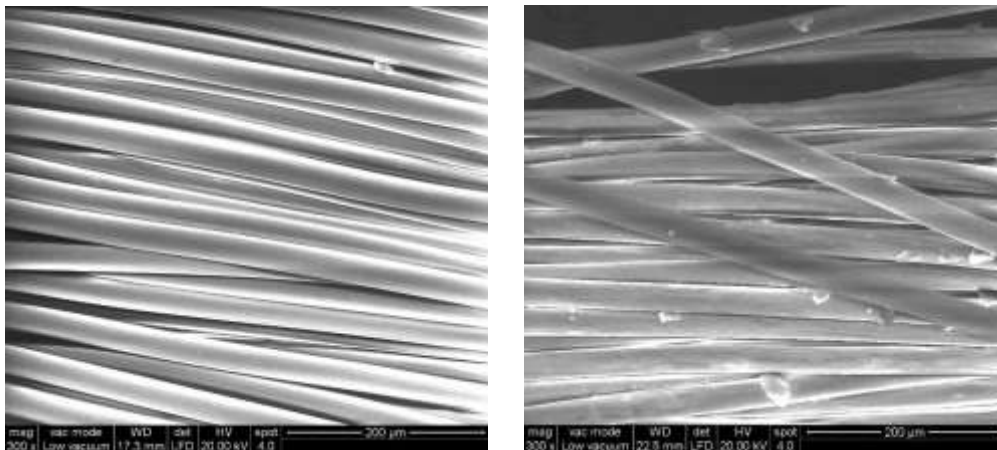


Figure 68: ESEM image (300x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

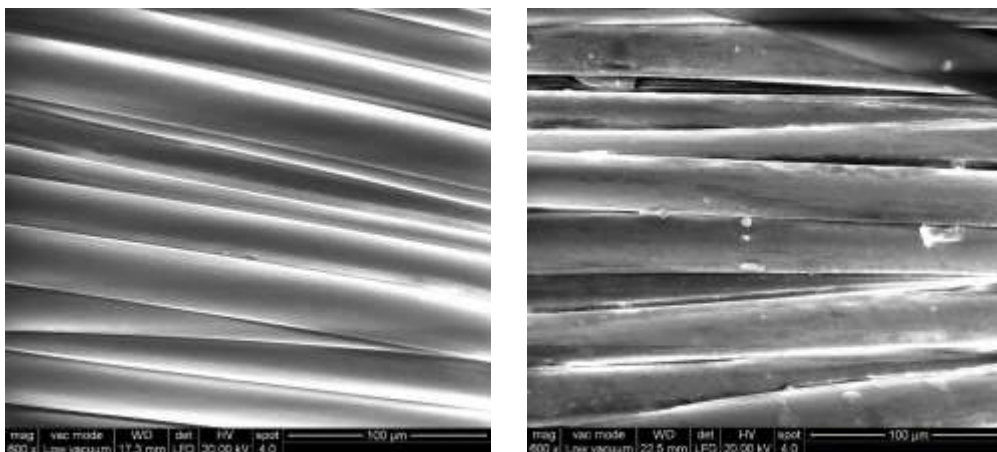


Abbildung 69: ESEM image (600x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

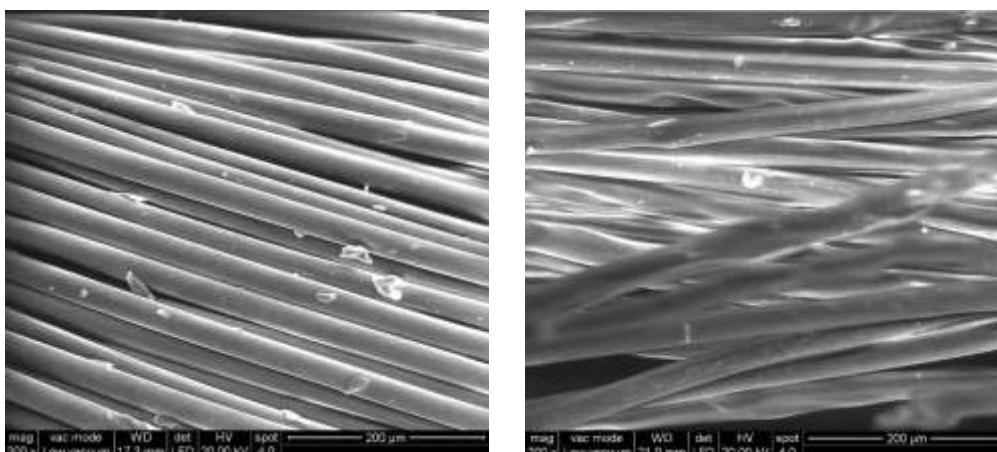


Abbildung 70: ESEM image (300x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

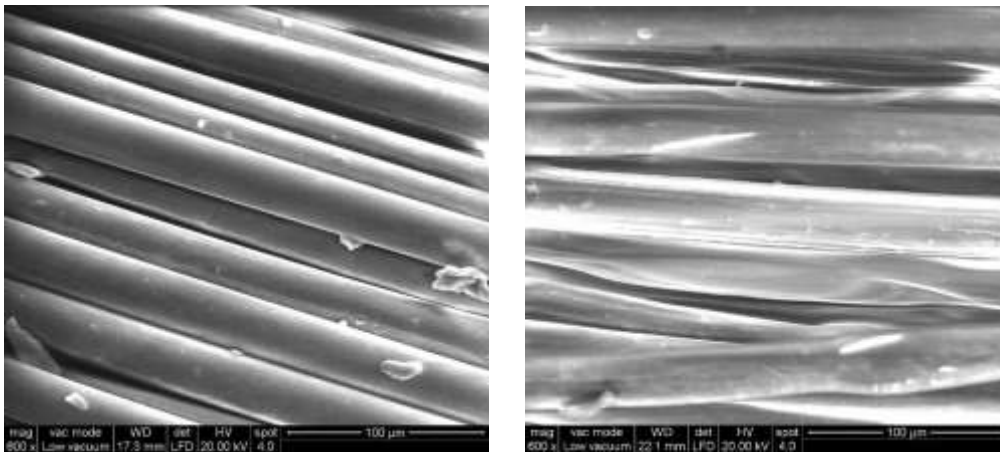


Abbildung 71: ESEM image (600x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

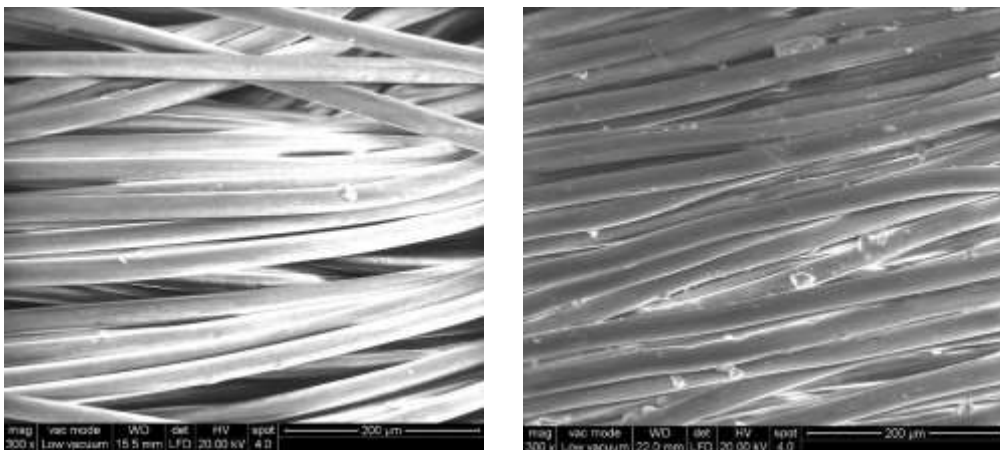


Abbildung 72: ESEM image (300x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

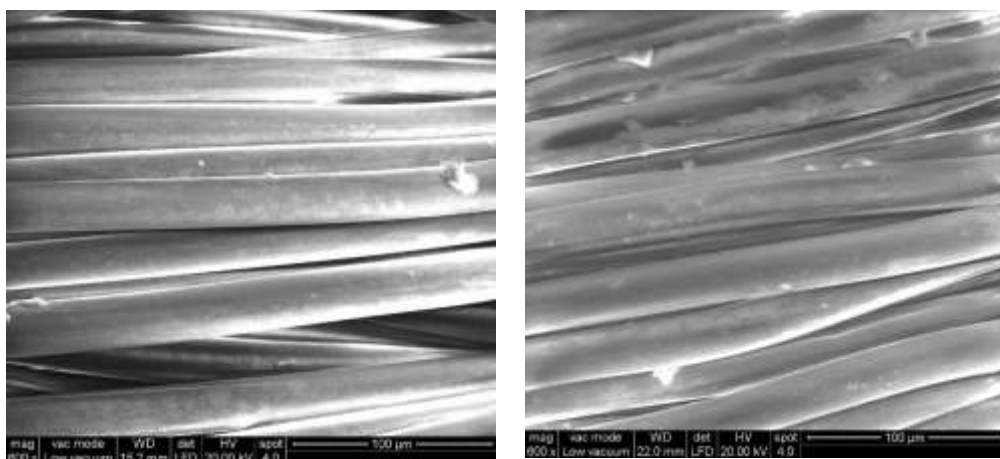


Abbildung 73: ESEM image (600x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Dynamisches Seil DRY

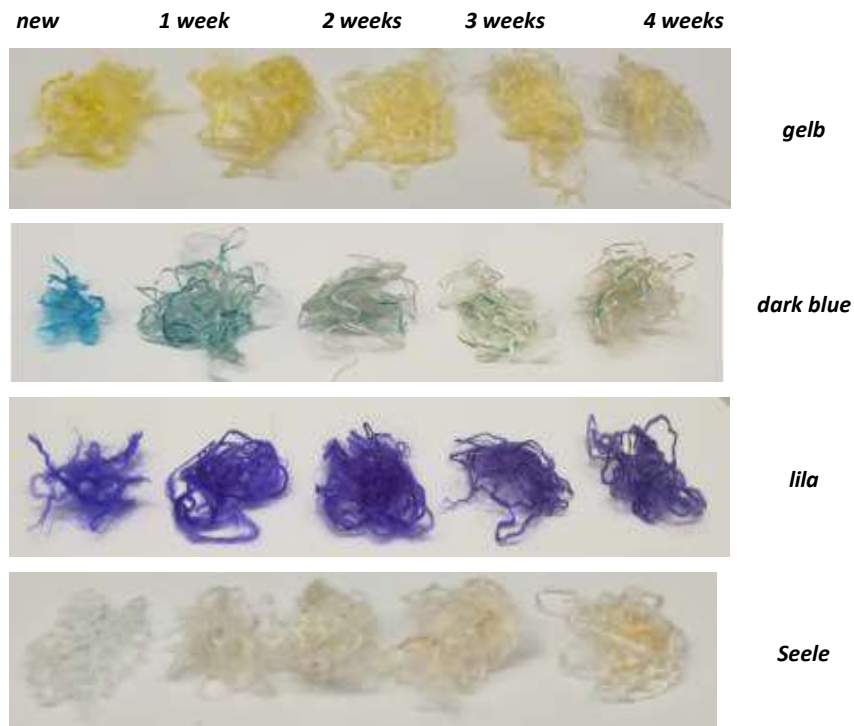


Abbildung 74: Dry yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

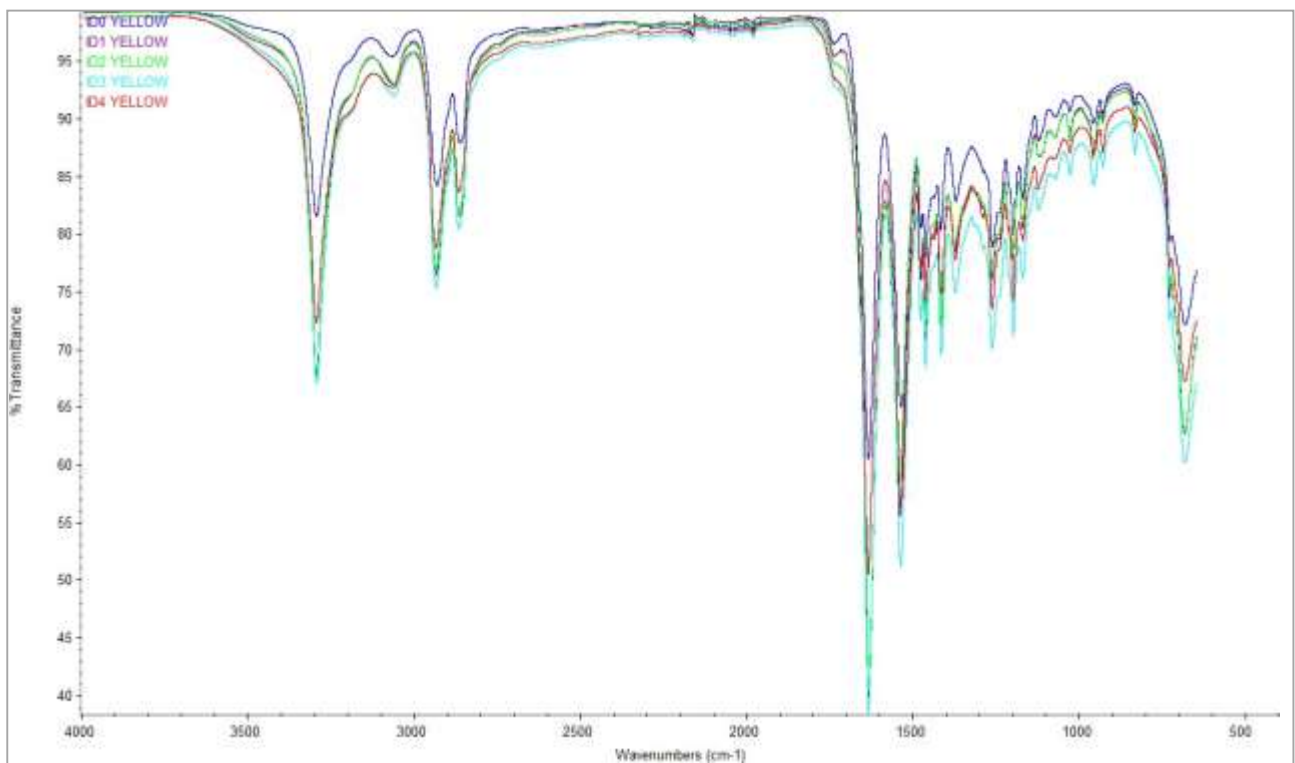


Abbildung 74: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

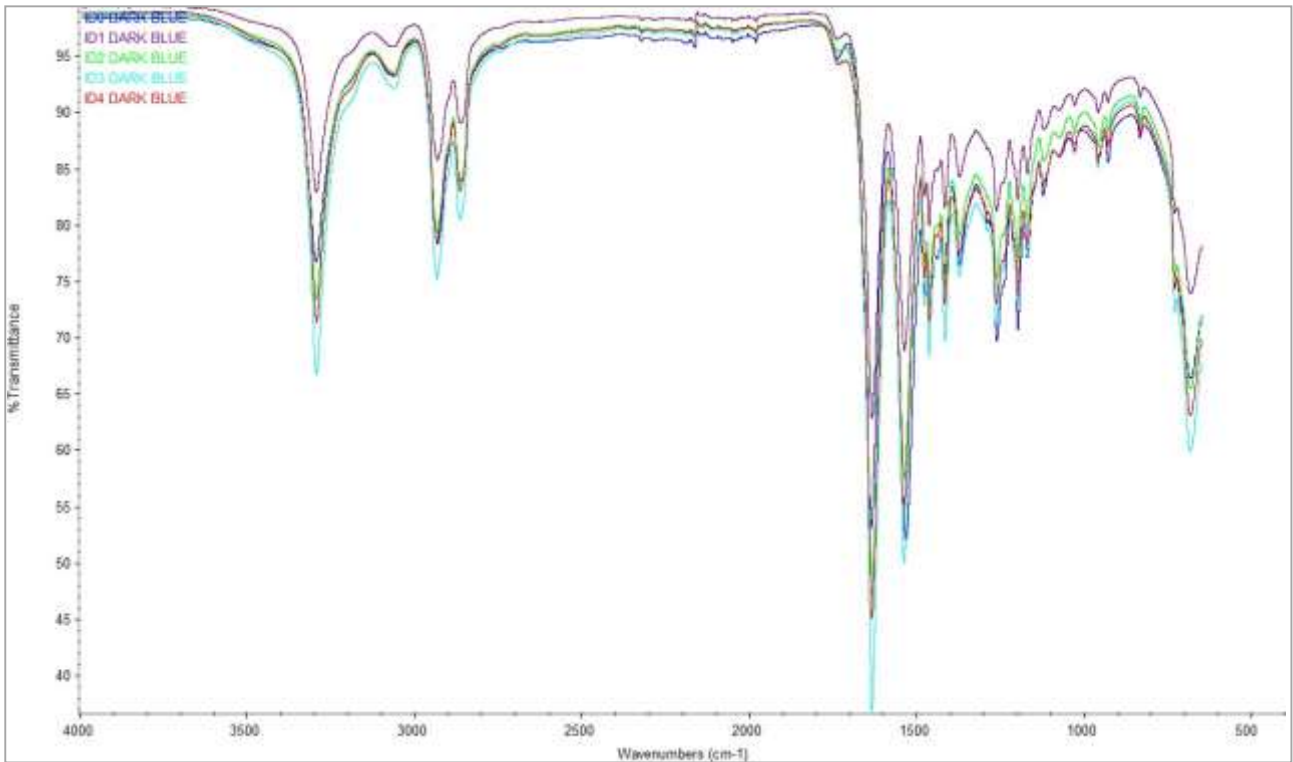


Abbildung 75: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

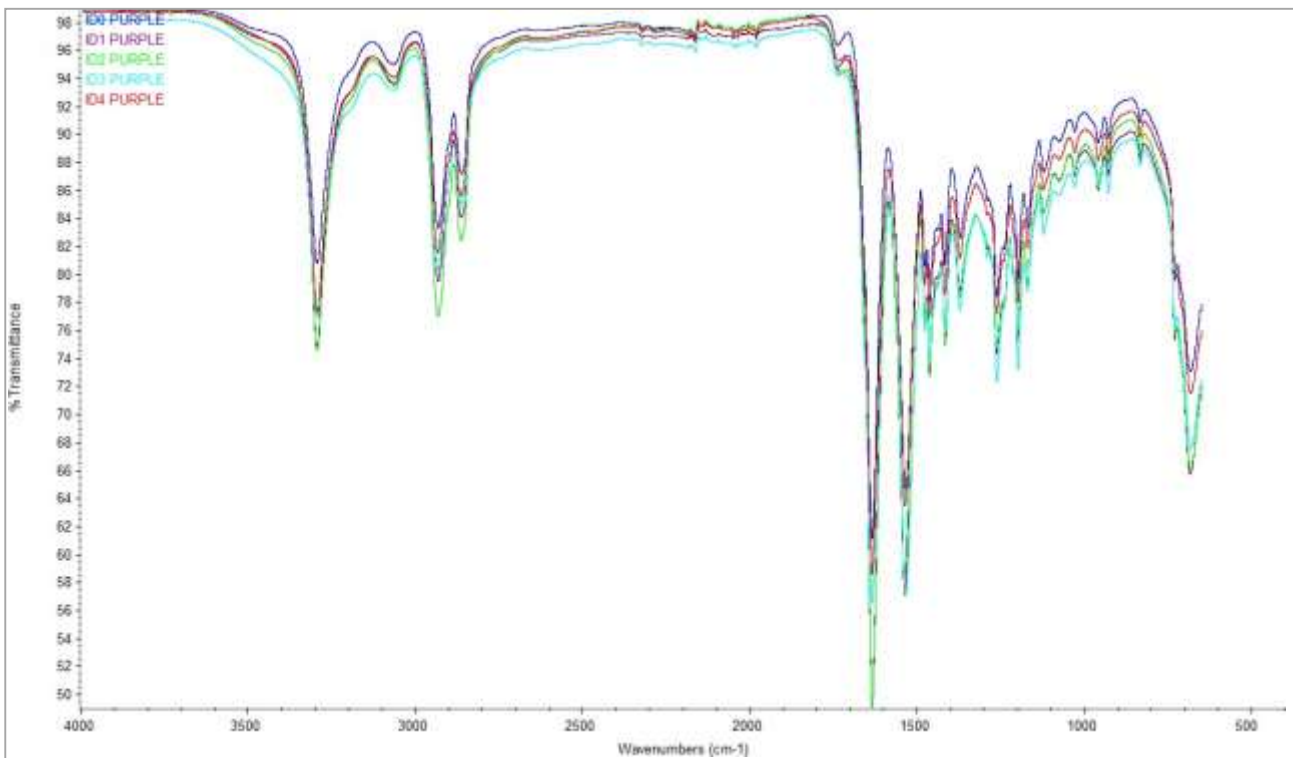


Abbildung 76: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

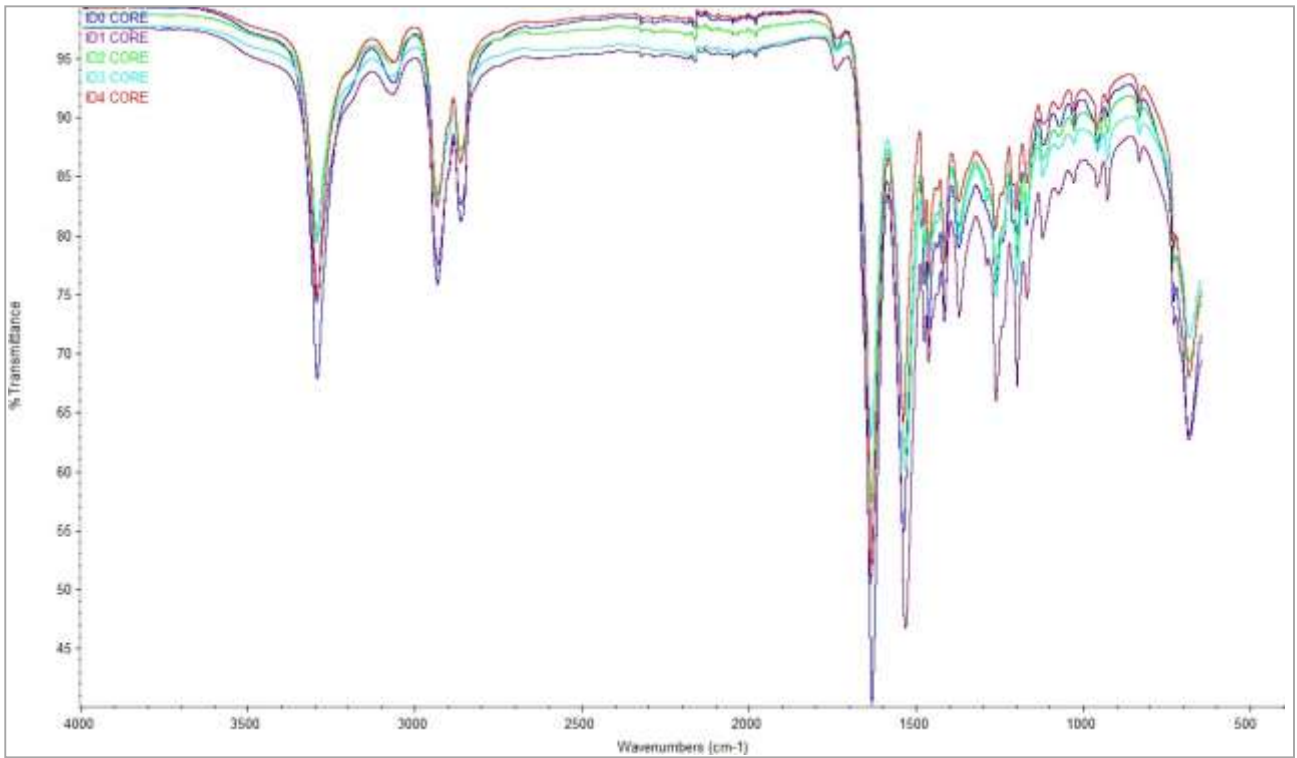


Abbildung 77: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

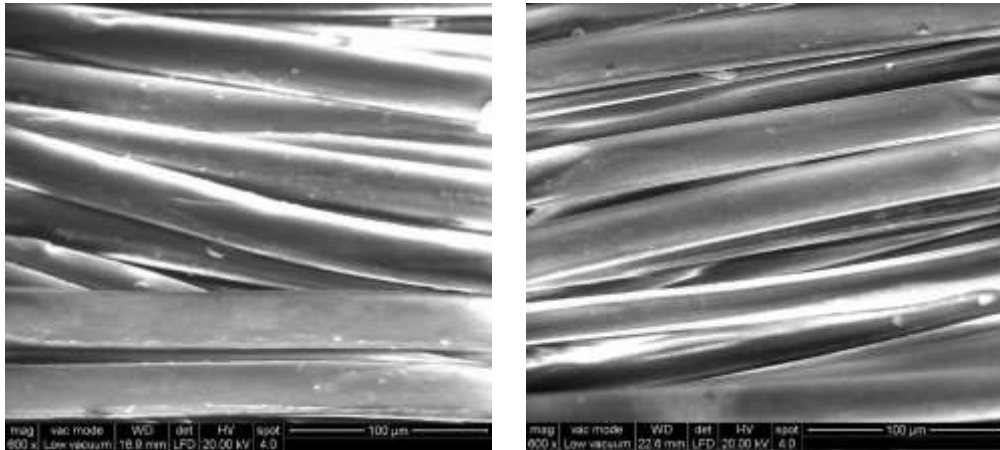


Abbildung 78: ESEM image (600x) on Dry yellow yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

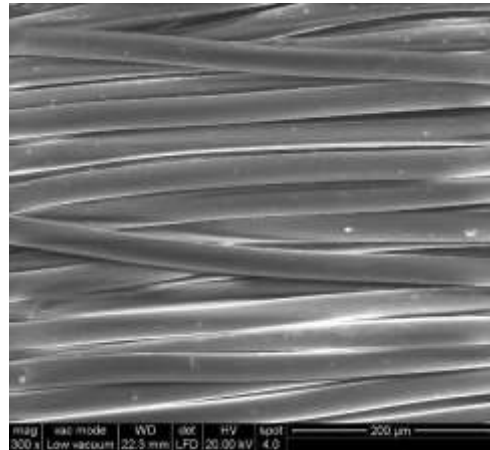
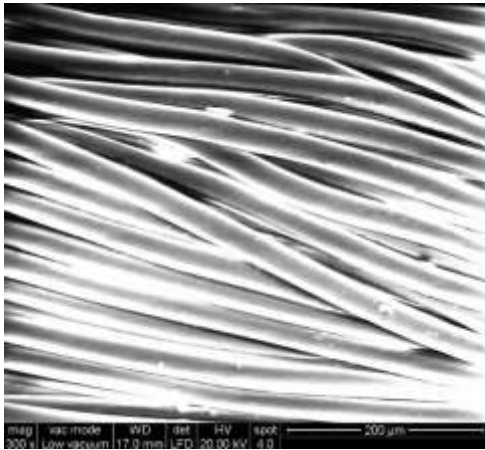


Abbildung 79: ESEM image (300x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

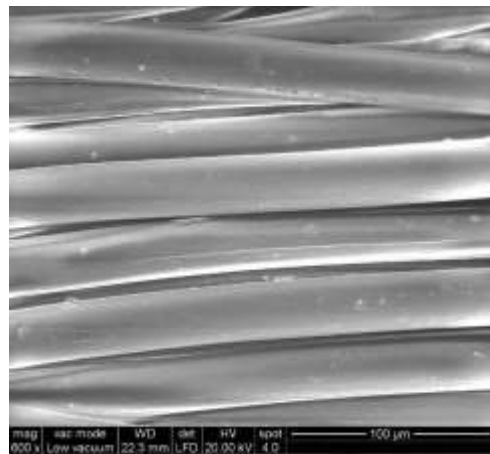
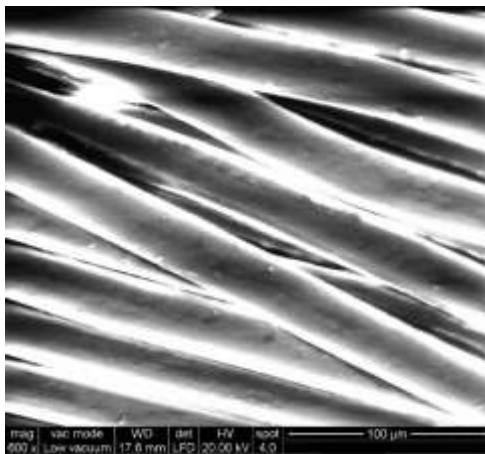


Abbildung 80: ESEM image (600x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

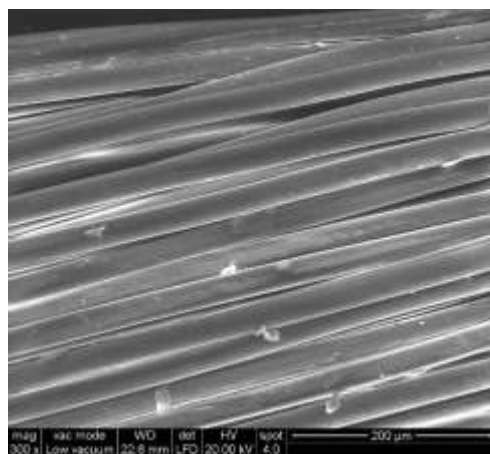
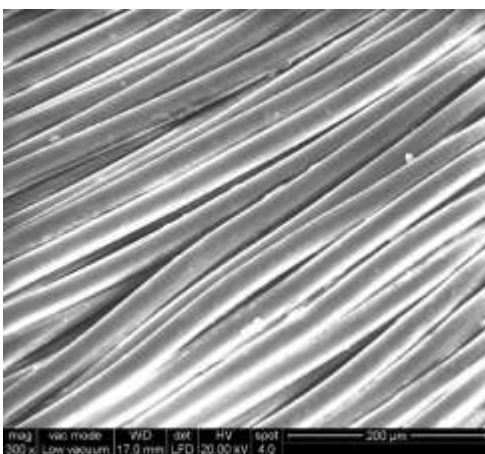


Abbildung 81: ESEM image (300x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

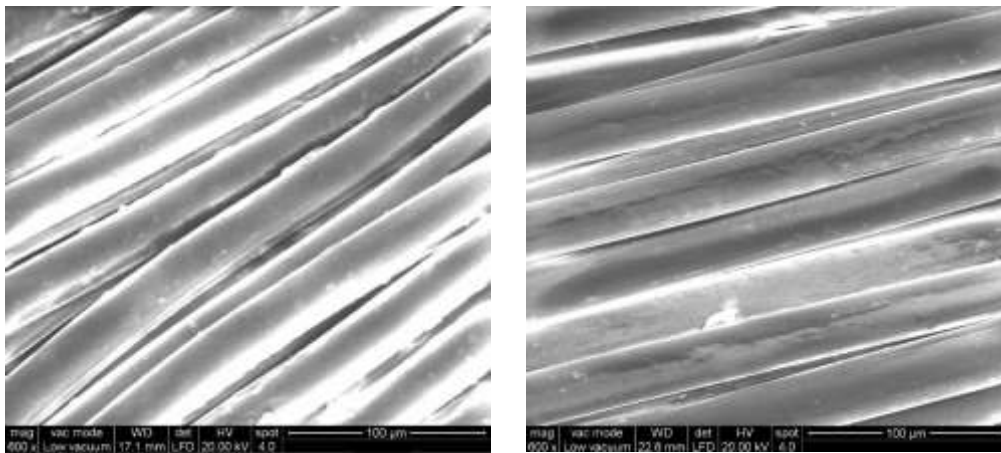


Abbildung 82: ESEM image (600x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

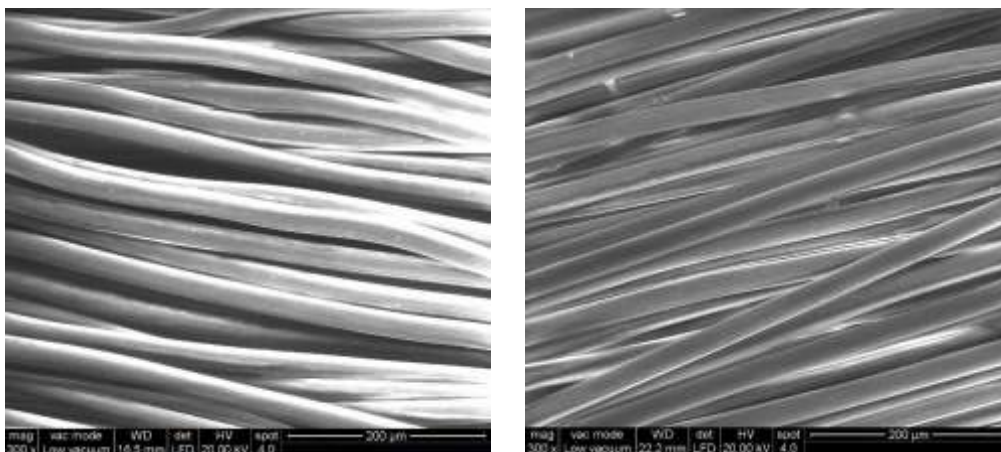


Abbildung 83: ESEM image (300x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

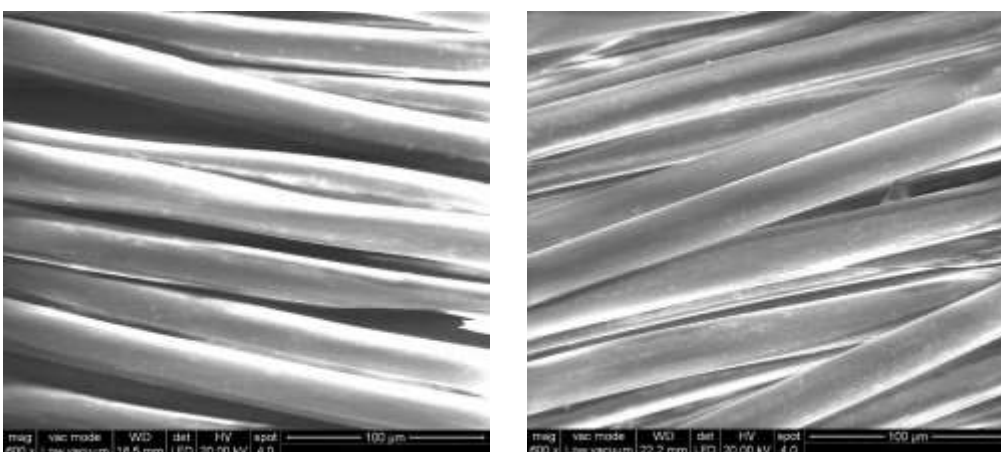


Abbildung 84: ESEM image (600x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Produktmuster in Padua

- ✓ **Klassisches dynamisches Seil** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Blau, Violett und Kern des Seils)
- ✓ **Dynamisches Seil Trocken** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Seilgarne in verschiedenen Farben (Gelb, Blau, Violett und Kern)

Lampada: UVA 340

Bestrahlungsstärke: 0,76 W/m²

Temperatura: abwechselnd 8 Stunden bei 50°C und 4 Stunden bei 60°C.

Dynamisches Seil CLASSIC

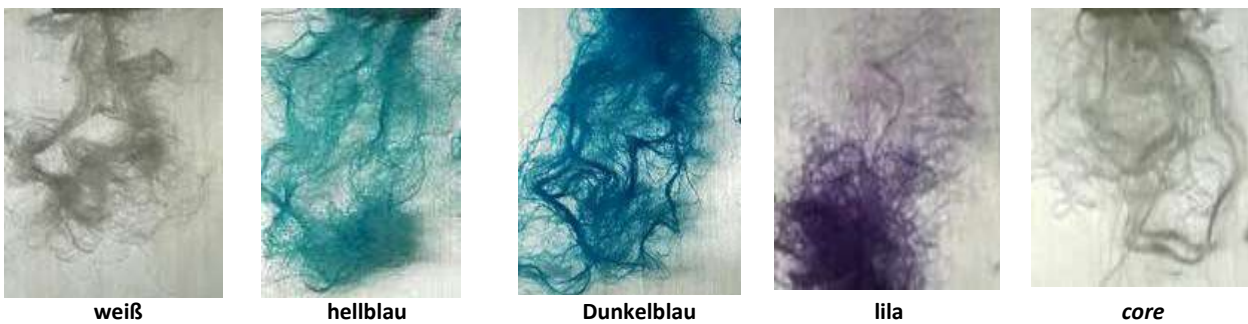


Abbildung 85: Classic yarns after UV exposure (350h)

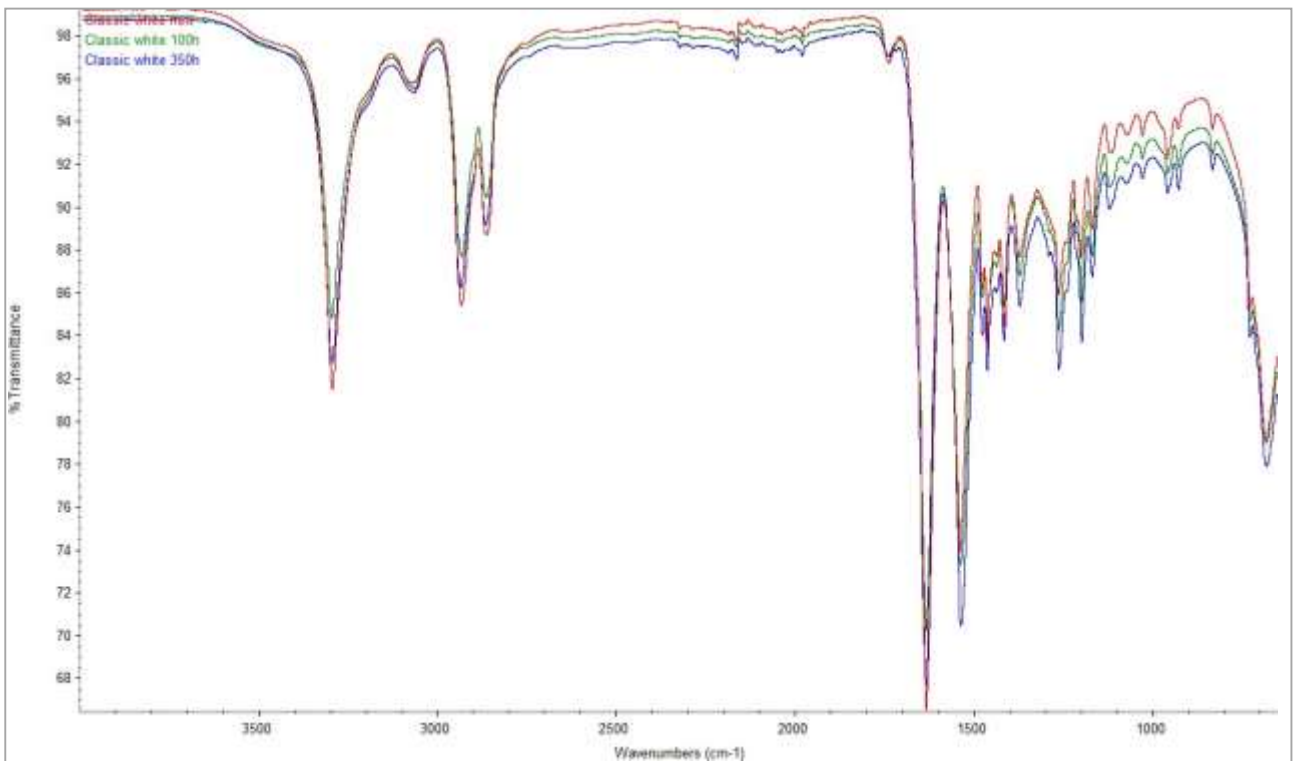


Abbildung 86: Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

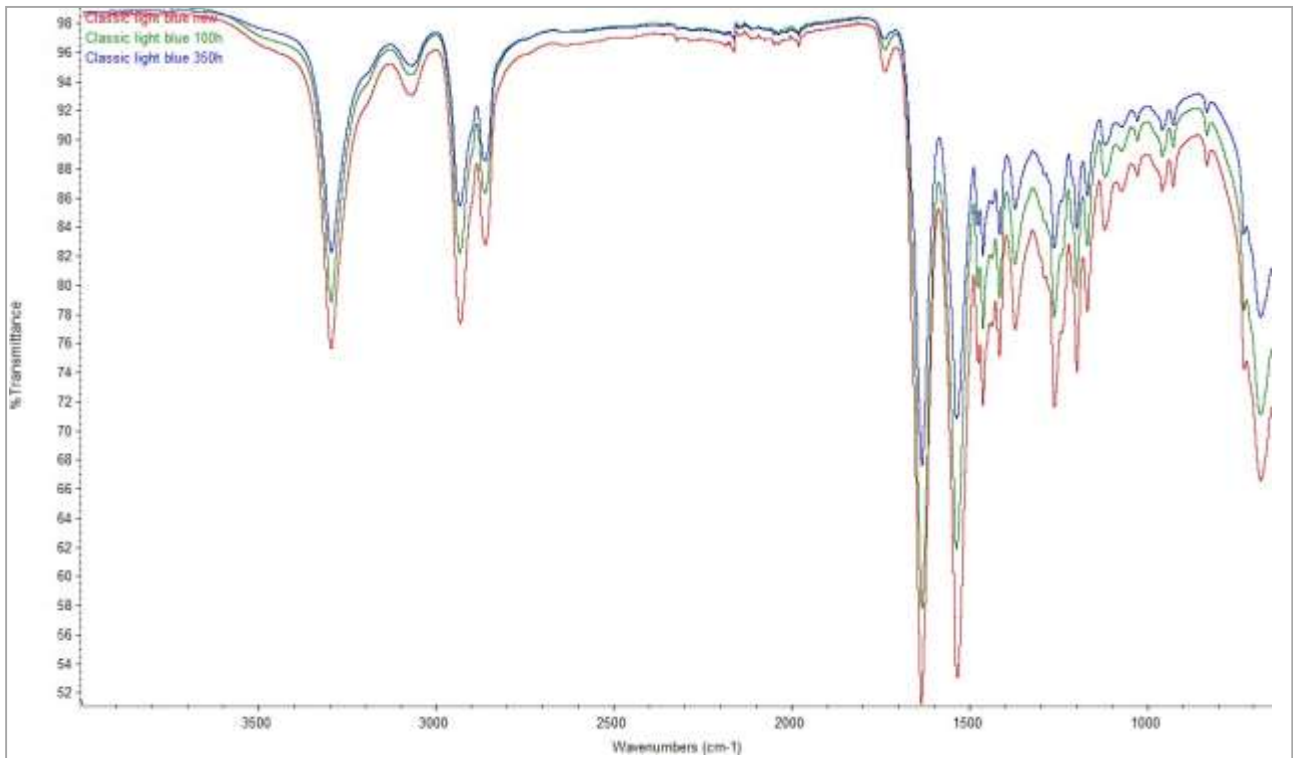


Abbildung 87: Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

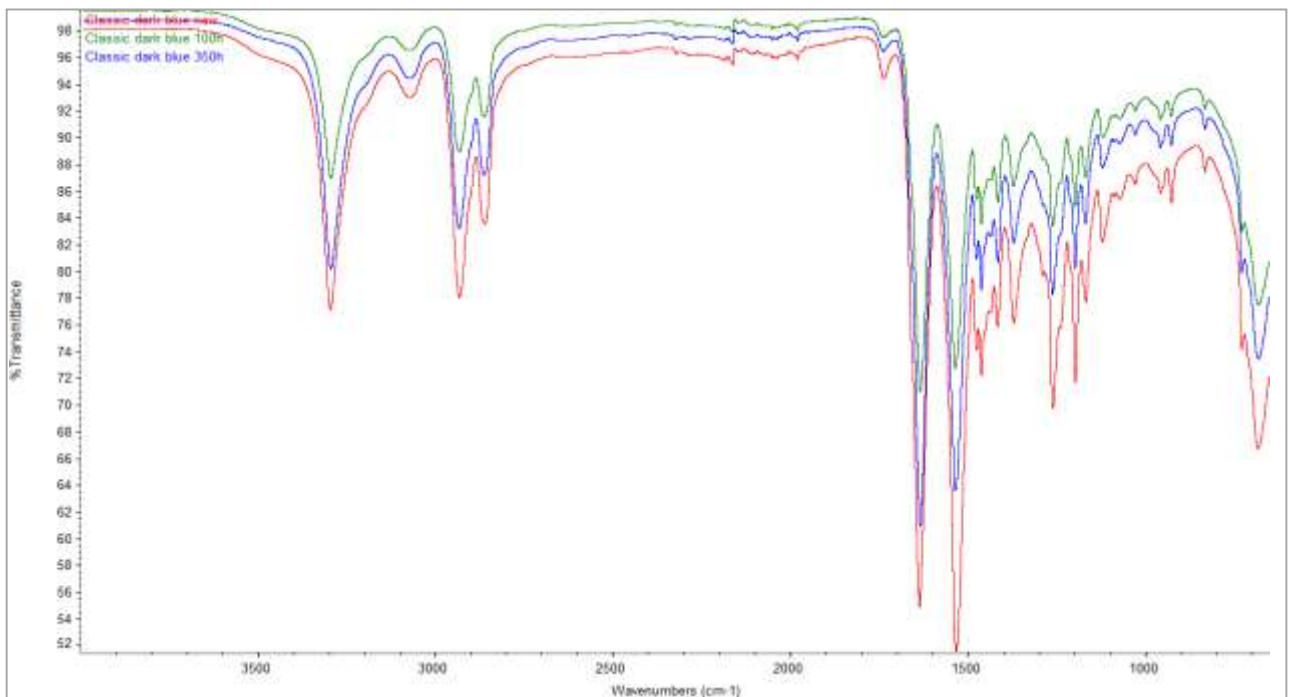


Abbildung 88: Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

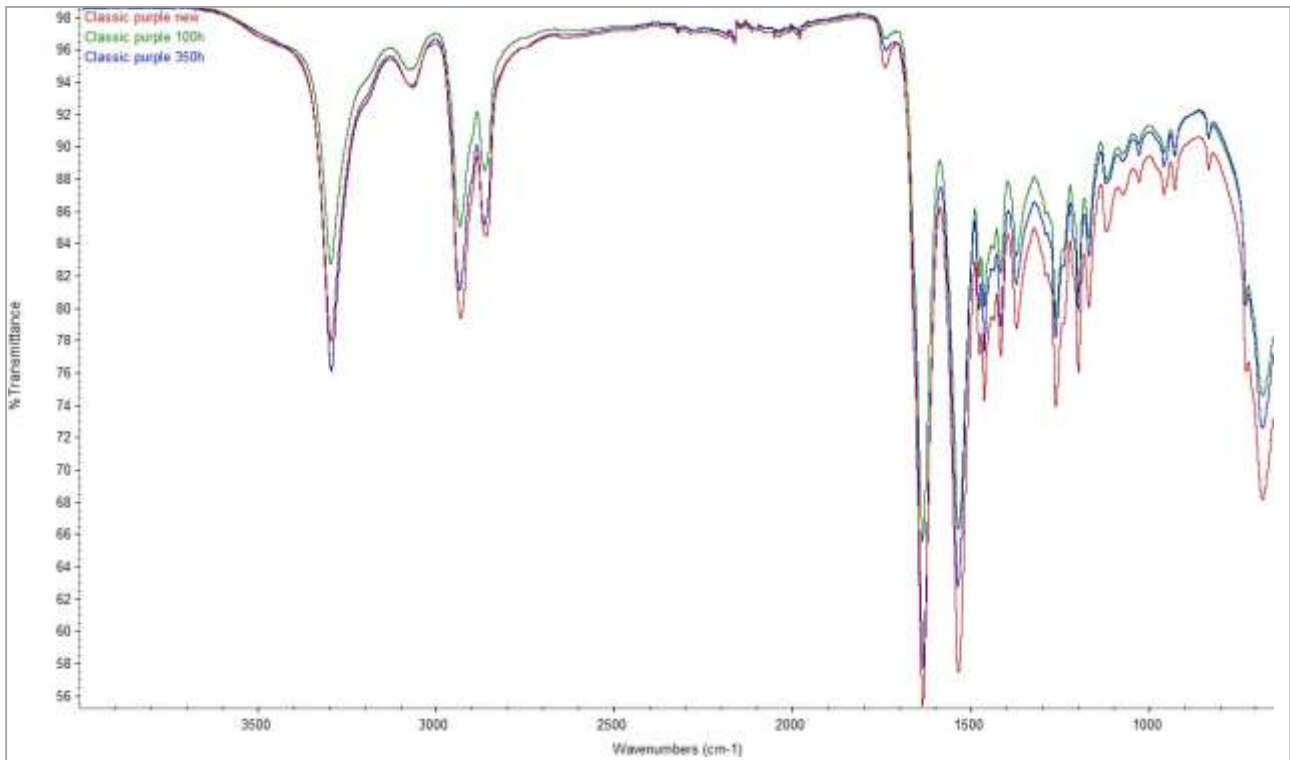


Abbildung 89: Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

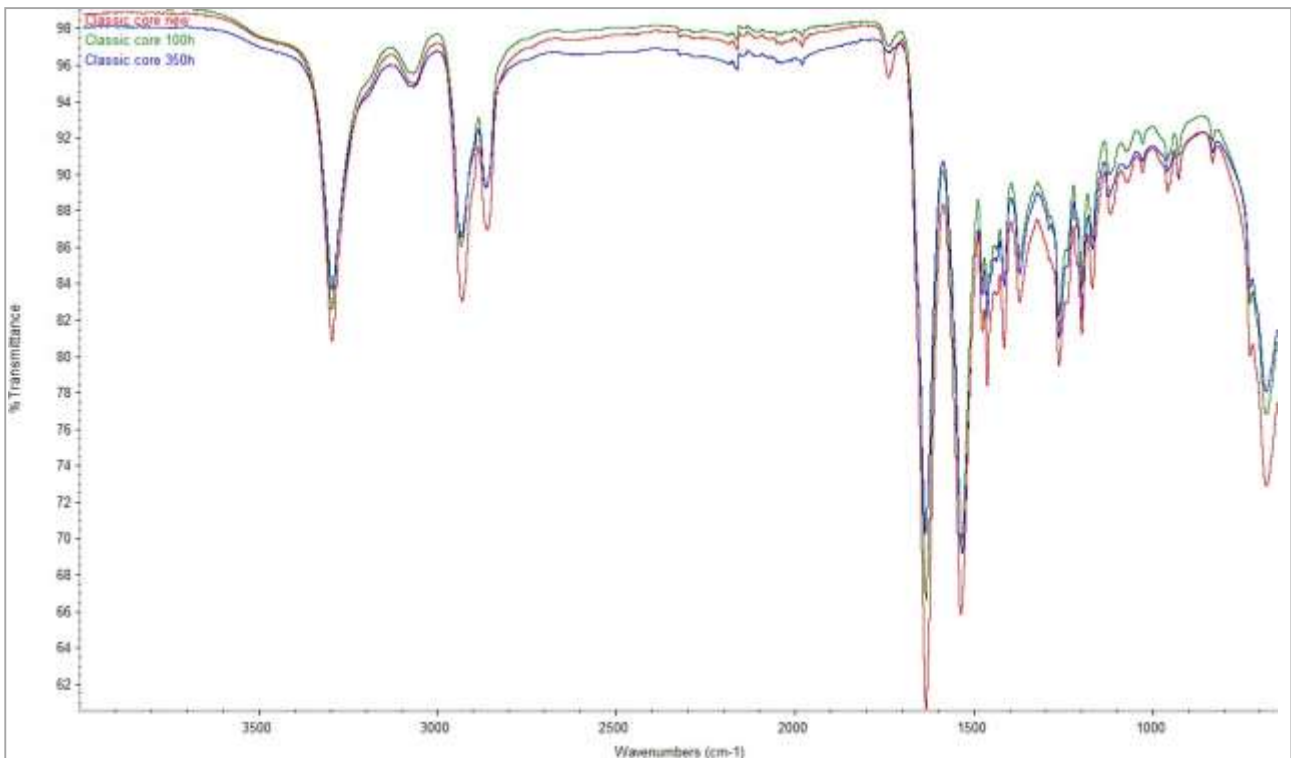


Abbildung 90: Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

Corda dinamica DRY

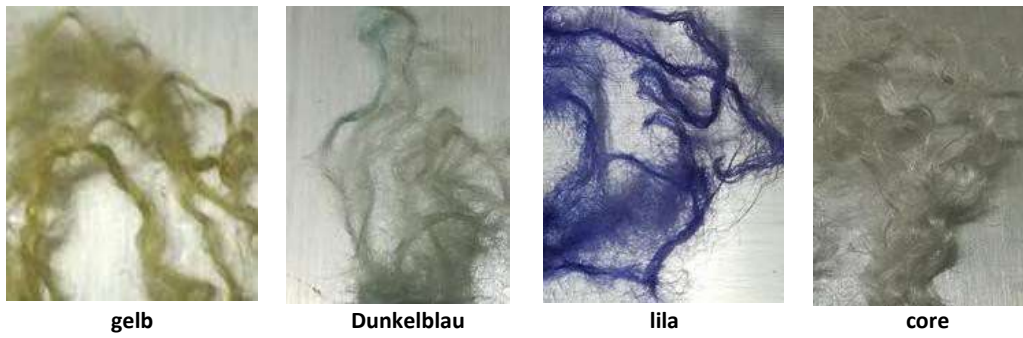


Abbildung 91: Dry yarns after UV exposure (350 h).

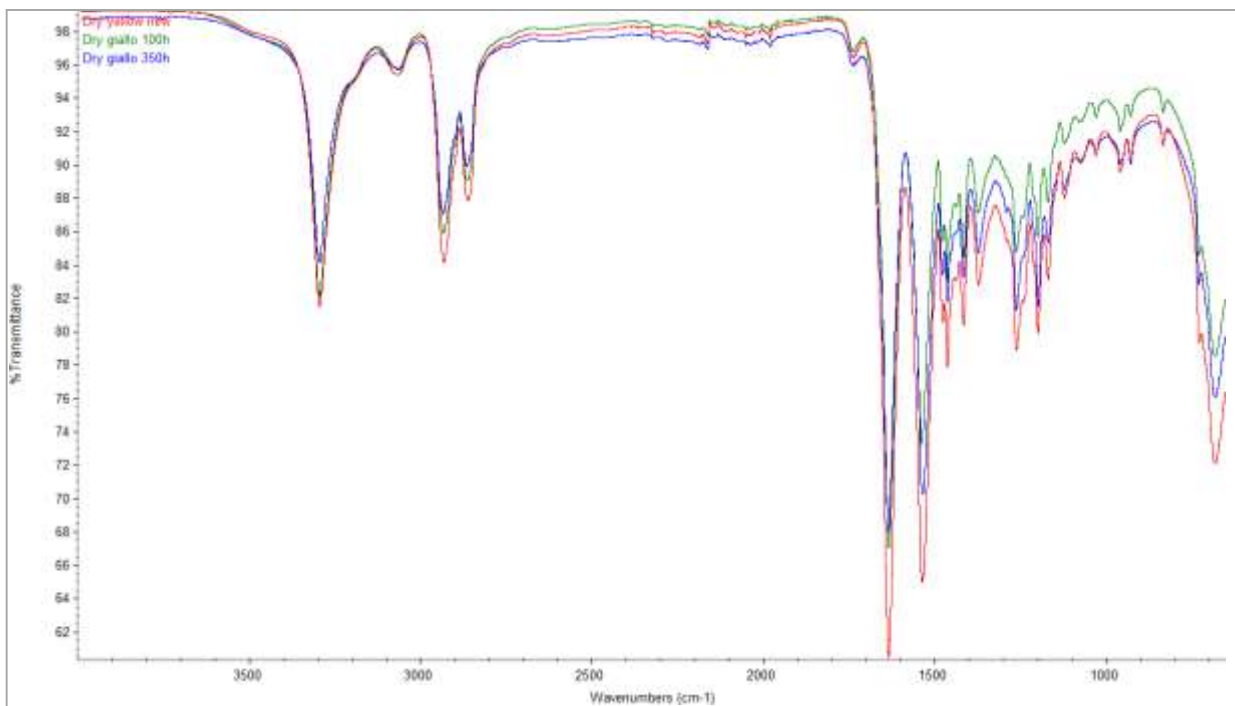


Abbildung 92: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

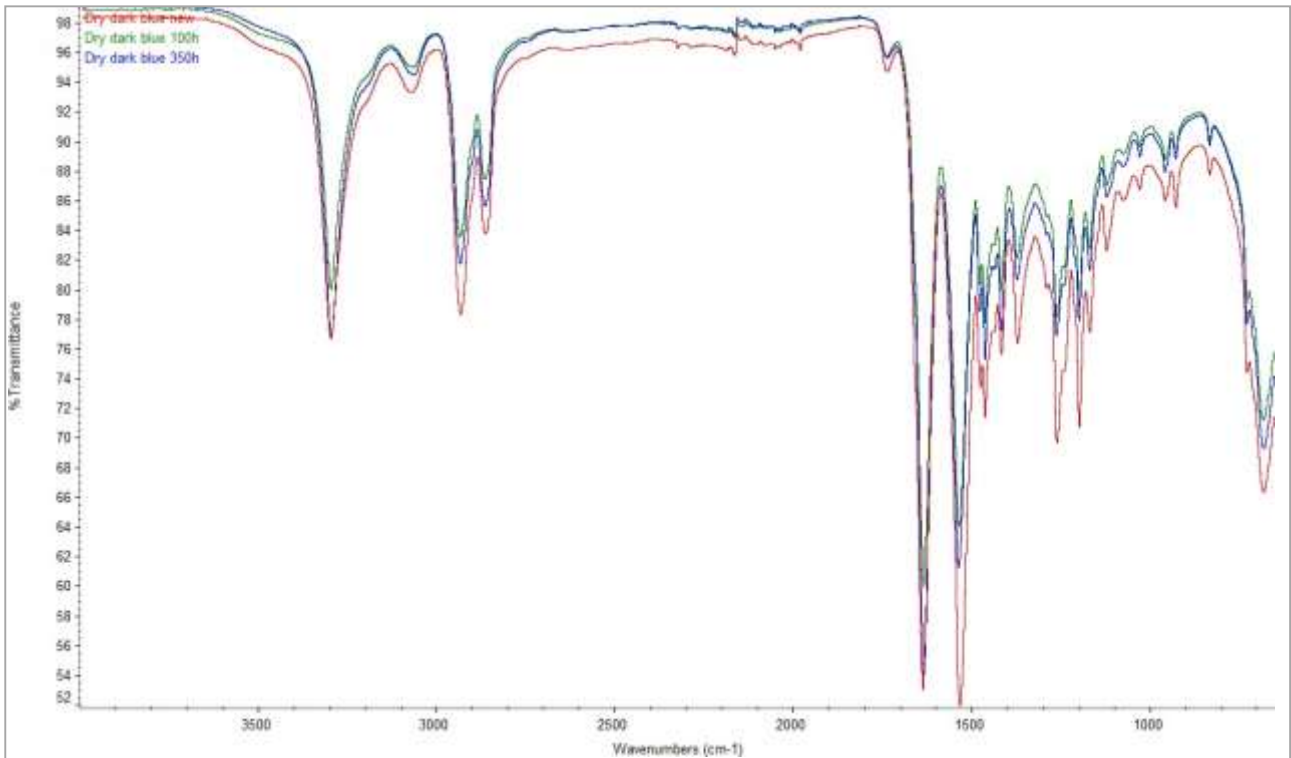


Abbildung 93: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

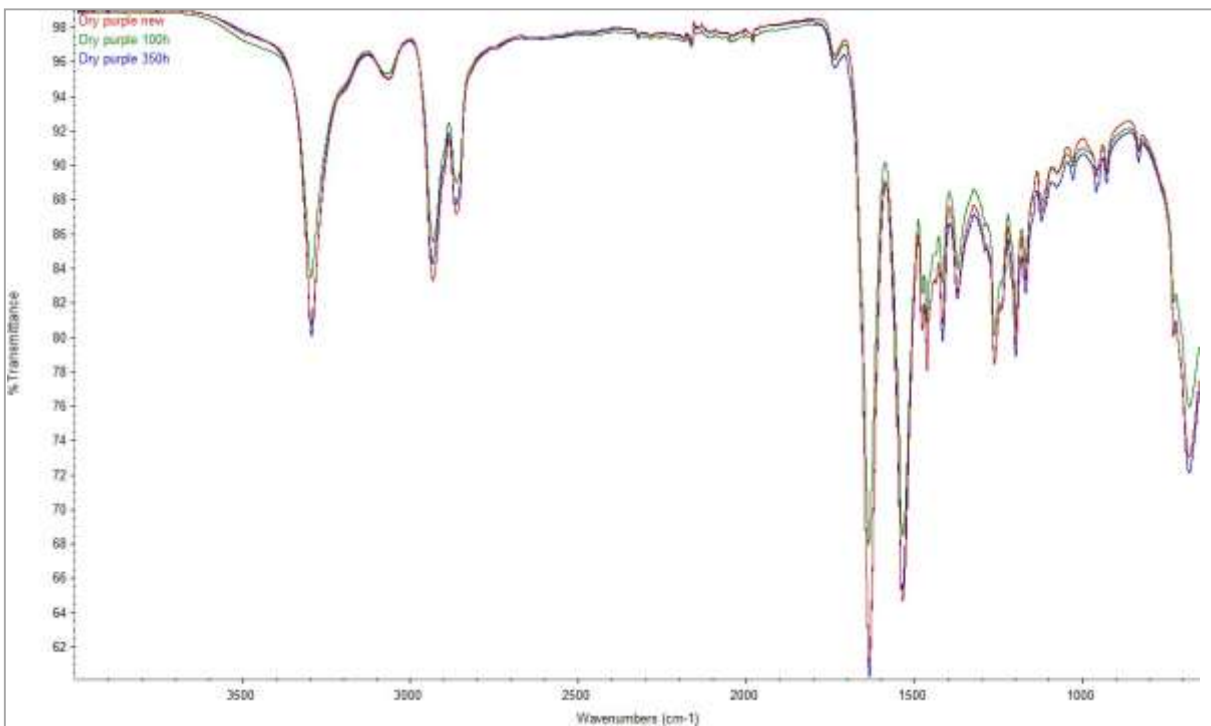


Abbildung 94: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

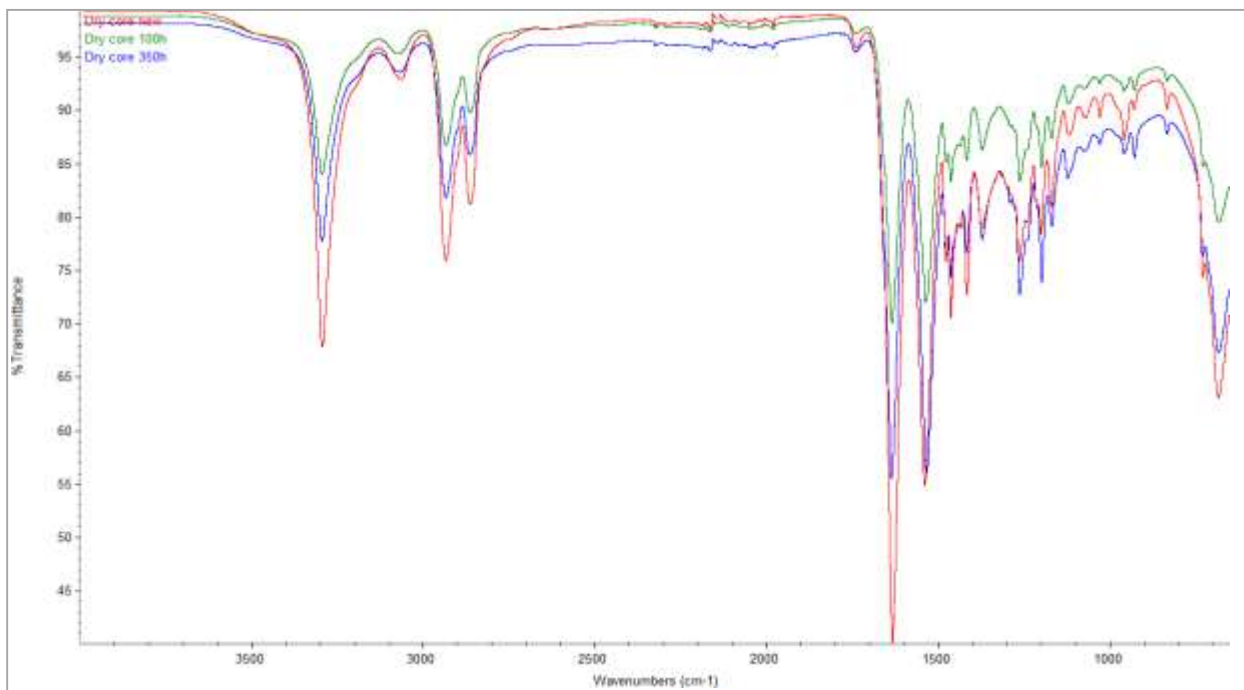


Abbildung 95: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

Bei der Analyse der UV-gealterten FT-IR-Spektren ist ein Unterschied im Absorptionspeak bei 1740 cm⁻¹ und eine Änderung des Verhältnisses zwischen den Peaks bei 1540 cm⁻¹ und 1640 cm⁻¹ festzustellen, die mit den Carbonylgruppen im Polymer zusammenhängen.

1.7 Photochromatische Faser

Das Institut für Textilchemie und -physik der Universität Innsbruck hat uns zwei verschiedene Fasertypen in Gewebeform vorgeschlagen und geliefert. Zur besseren Stabilität des Gewebes wurde es außerdem auf ein Trägermaterial laminiert.

Natürliche Exposition (Hafelekar)

Die Proben wurden vom 24.11.2017 bis 19.01.2018 am Hafelekar bei Innsbruck der natürlichen Verwitterung ausgesetzt. Der Zeitraum betrug also 8 Wochen, aufgeteilt in 4 Perioden zu je 2 Wochen. Die Proben wurden in einem 45°-Winkel in einen Probenhalter eingesetzt, der Platz für 12 Proben bot. Die Einheit war auch genau nach Süden ausgerichtet, wie es die Norm vorsieht.

Künstliche Belichtung (QLAB QUV UVA-300)

Am Institut für Bau- und Werkstoffwissenschaften der Universität Innsbruck konnten wir das QLAB QUV UVA-300 zur künstlichen Alterung von Textilproben einsetzen. Als Grundlage für die programmierten Zyklen dienten uns die Messungen der Globalstrahlung und des Niederschlags während der natürlichen Exposition.

Bestimmung der Farbveränderung

Zur Bestimmung der Farbveränderung wurden das Spektralphotometer CM-3610d und das Chroma-Meter CR-410 von Konica Minolta zusammen mit der Software "SpectraMagic NX" verwendet. Durch die Beleuchtung der Prüfmuster über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts wird die diffuse Reflexion der Lichtwellen gemessen, um die Abweichung der verschiedenen Farbpunkte zu ermöglichen. Der Farbraum ist durch das CIEL*a*b*-System definiert und wird durch die Norm EN ISO 11664-4:2011 festgelegt. Ziel dieses Tests war es daher, die Farbabweichung von Textilien, die der Witterung ausgesetzt sind, im Vergleich zur Referenzprobe zu bestimmen. Vor der eigentlichen Messung musste eine Schwarz-Weiß-Kalibrierung durchgeführt werden. Für den Vergleich der Stoffe haben wir den unbehandelten Stoff als Referenzfarbe für die übrigen Messungen verwendet. Von jeder einzelnen Gewebeprobe wurden acht Messwerte gesammelt und ein Durchschnittswert auf der Grundlage des Zeitraums und der Dauer der Exposition berechnet. Die drei Messgrößen L*a*b* beschreiben der Reihe nach die Veränderung der Leuchtdichte (Helligkeit) und nach der Gegenfarbtheorie die grün-rote a*-Achse und die blau-gelbe b*-Achse. Zur Bewertung wird die Gesamtfarbabweichung ΔE^*_{ab} herangezogen, die aus den euklidischen Abständen der Variablen ΔL^* , Δa^* und Δb^* berechnet wird. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist die Farbabweichung von der Referenzsubstanz.

Messung:

Natürliche Exposition:

Im Vergleich zur Referenzprobe ist bei beiden bewitterten Stoffen eine Farbveränderung zu beobachten, die sich in einem Verblässen der Proben äußert. Die Ausgangswerte von Muster 1 im Farbraum sind definiert durch $L^*a^*b^* = \{17.51; -0.78; -1.84\}$ und von Muster 2 durch $L^*a^*b^* = \{20.75; 0.20; -2.49\}$. Nach 8 Wochen natürlicher Alterung wurden Farbveränderungswerte von fast 2 Punkten gemessen.

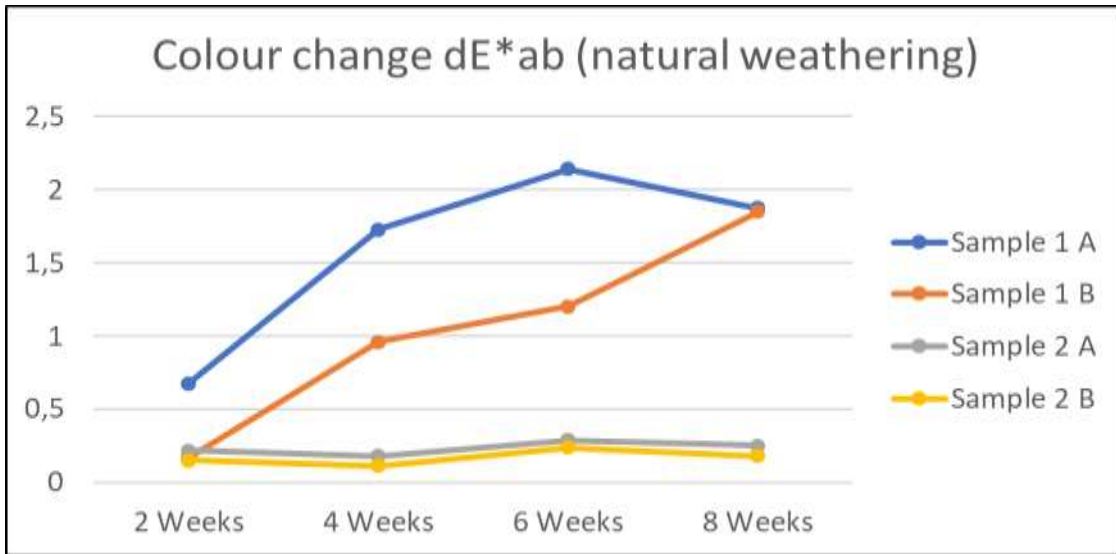


Abbildung 96

Für beide Proben, die der Bewitterung mit Stoff 1 ausgesetzt waren, ist in den Messungen eine positive lineare Korrelation mit der Dauer der Alterung erkennbar. Leider ist dieser Effekt bei Probe 2 nicht erkennbar, vermutlich war die Expositionsdauer für diesen Farbstoff zu kurz.

Künstliche Belichtung:

Die Alterung erfolgte in 3 Zyklen, nach jedem Zyklus wurde die Farbveränderung gemessen.

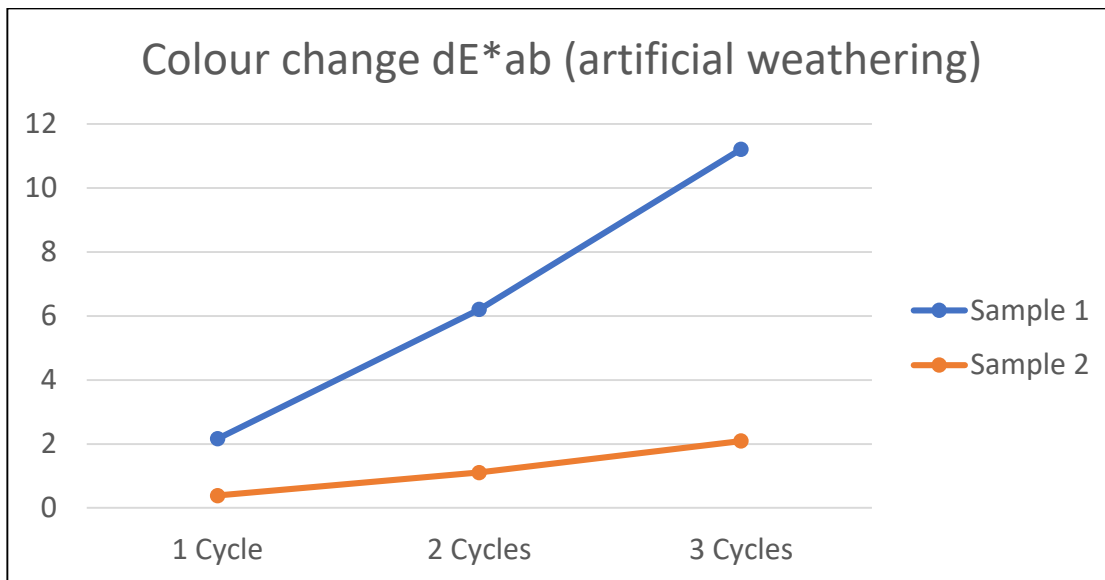


Abbildung 97

Schlussfolgerungen

Die künstliche Alterung zeigt ähnliche Ergebnisse wie der natürliche Alterungsprozess. Probe 2 zeigt ebenfalls eine deutliche Farbveränderung aufgrund der erhöhten Exposition im Gegensatz zur natürlichen Verwitterung, obwohl Probe 1 viel stärker reagiert hat.

Außerdem zeigen beide Kurven einen nahezu linearen Verlauf, was ebenfalls für die Verwendung von Fasern im Seilmantel von Vorteil ist. Auf diese Weise kann mit den beiden unterschiedlichen Fasern ein breites Alterungsspektrum abgedeckt werden.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen haben wir jedoch festgestellt, dass die übliche Einwirkungszeit von UV- und anderen Umwelteinflüssen auf Kletterseile in viel kürzeren Zeiträumen erfolgt, so dass die Materialalterung durch Umwelteinflüsse keinen Einfluss auf die Sicherheit von Kletterseilen hat. In einem viel früheren Stadium werden Kletterseile durch mechanische Abnutzung und andere Schäden so stark beansprucht, dass sie in jedem Fall ersetzt werden müssen.

Anders verhält es sich bei Expressschlingen, die mitunter über Monate oder Jahre in der Kletterwand verbleiben und bei denen sich daher der Einfluss von UV- und anderen Umwelteinflüssen viel stärker bemerkbar machen kann.

2 WP4: Attrito tessile

2.1 Introduzione e stato della ricerca e della tecnologia

Bei einem Aufprallunfall hängt die Schwere der Verletzung von der kinetischen Energie des Skifahrers im Moment des Aufpralls, der Verletzungstoleranz des kollidierenden Körperteils und der Größe der Kontaktfläche, über die sich die Aufprallenergie verteilt, sowie von den mechanischen Eigenschaften des Aufprallobjekts (Härte, Kanten usw.) ab. Schutzvorrichtungen wie Helme, Rückenschützer, Sicherheitsnetze und Matten werden eingesetzt, um die Schwere von Kollisionsunfällen zu verringern. Die Schwere und Anzahl der Kollisionsverletzungen kann durch eine hohe Reibung zwischen dem Skifahrer und dem Schnee verringert werden, die die Gleitgeschwindigkeit und damit die Aufprallenergie reduziert.

Für die Materialreibung wurden die Coulomb-Reibung $F_F = \mu FN$ und die Reibungsgesetze berücksichtigt $F_F = \mu F_N^n$ [1] und $\frac{F_F}{A} = \mu(FN/A)^n$ [1] e [2]. F_F , FN und A bezeichnen die Reibungskraft, die Normalkraft und die Kontaktfläche; μ ist der Reibungskoeffizient und n ist der Reibungsexponent. Typische Werte des Reibungsexponenten n liegen zwischen 0,6 und 1. Sular et al. [3] berichteten über Coulomb-Reibungskoeffizienten zwischen zwei Baumwollgeweben, die je nach Webart des Gewebes zwischen 0,15 und 1,14 liegen. Das et al [2] fanden Reibungskoeffizienten zwischen 0,93 und 1,62 und Reibungsexponenten zwischen 0,68 und 0,84 für die Reibung zwischen zwei Geweben bei Kontaktdrücken zwischen 0,3 und 0,5 kPa. Außerdem wurden Reibungskoeffizienten von 0,16 bis 0,28 und Reibungsexponenten von 0,91 bis 0,96 für die Reibung zwischen Gewebe und Metall gemessen. Untersucht wurde insbesondere die Trockenreibung von Geweben.

Bei der geschmierten Reibung wurde zwischen Grenzschmierung und hydrodynamischer Schmierung unterschieden [1]. Bei der Grenzschmierung verhindert ein Film aus wenigen Molekülen den direkten Kontakt zwischen den Fasern und den Unregelmäßigkeiten des festen Gegenstücks. Bei der hydrodynamischen Schmierung ist ein relativ dicker Schmierfilm vorhanden, in dem die Widerstandskraft durch die viskose Strömung im Schmierstoff bestimmt wird.

Von Allmen [4] schlug vor, die Reibung eines Skifahrers, der einen Abhang hinunterrutscht, mit Federmeßgeräten in den drei Positionen "Zug am Schuh", "Zug am Arm vorne" und "Zug am Arm hinten" zu messen. Von Allmen und Glenne [5] gaben ohne Quellenangabe Reibungskoeffizienten von 0,25, 0,33 und 0,50 für nass aussehende Kleidung, Nylonkleidung und grob gewebte Kleidung an. Prokop [6] untersuchte die Gleitstrecke und die Gleitzeit auf Eis für Stoffe, die auf die Gleitfläche von Eisstöcken (Masse 5 kg) geklebt wurden, und ermittelte für PVC eine etwa dreimal höhere Gleitstrecke als für Stoffe mit Spikes. In einem ähnlichen Gleitexperiment untersuchte Prokop [6] echte Personen (Masse 90 kg), die PVC oder Kleidung mit Spikes trugen.

Die Gleitstrecke betrug 93 bzw. 4,6 m, die Gleitdauer 16,6 bzw. 3,0 s und die Durchschnittsgeschwindigkeit 5,6 bzw. 1,5 m/s. Nachbaur [7] ermittelte Reibungskoeffizienten von 0,40 für einen Skianzug und 0,38 für einen Abfahrtsanzug eines Skifahrers mit Skischuhen (Masse 80 kg), der eine Laufstrecke hinuntergleitet. Aus den Videodaten wurde die Beschleunigung des Massenschwerpunkts des Skifahrers ermittelt und anschließend der Reibungskoeffizient anhand der Bewegungsgleichung berechnet. In einer neueren Studie haben Belloni et al. [8] ein neues Tribometer zur Messung der Reibung von Substanzen auf Eis vorgestellt, aber noch keine Daten veröffentlicht. In Simulationsstudien haben vonAllmen und Glenne [5] und Brown et al. [9] den Gleitweg eines Skifahrers nach einem Kontrollverlust (Sturz) ermittelt. Die Autoren berechneten die Endgeschwindigkeit nach einer bestimmten Gleitstrecke in Abhängigkeit von der Anfangsgeschwindigkeit, der Hangneigung und dem Reibungskoeffizienten. Je nach dem Verhältnis zwischen Hangneigung und Reibungskoeffizient wird der gleitende Skifahrer langsamer, behält seine Geschwindigkeit bei oder beschleunigt sogar. Es hat sich gezeigt, dass das Verletzungsrisiko beim Rutschen auf Schnee bei Kleidung mit geringer Reibung steigt.

Mehrere Reibungsmessungen zeigen eine Abhängigkeit der Reibungskraft von der Art und Rauheit des Gewebes (z. B. [2,3,10]). Die Geschwindigkeit und der Anpressdruck beeinflussen die Reibung von Skiern auf Schnee [11-14]. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, dass Geschwindigkeit und Anpressdruck auch bei Textilien auf Schnee eine Rolle spielen [10].

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, die Reibung auf Schnee von Geweben mit sehr unterschiedlicher Rauheit bei verschiedenen realistischen Anpressdrücken und Geschwindigkeiten zu untersuchen.

Referenzen

1. Gupta, B. Friction in Textile Materials; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2008.
2. Das, A.; Kothari, V.; Vandana, N. A study on frictional characteristics of woven fabrics. *Autex Res. J.* 2005, 5, 133–140.
3. Sülar, V.; Öner, E.; Okur, A. Roughness and frictional properties of cotton and polyester woven fabrics. *Indian J. Fibre Text.* 2013, 38, 349–356.
4. vonAllmen, B. Sliding Control of Ski Garments; *Skiing Safety II*; Figueras, J., Nelson, R., Morehouse, C., Eds.; University Park Press: Baltimore, MD, USA, 1978; pp. 185–192.
5. vonAllmen, B.; Glenne, B. Skiing Accident Dynamics; *Skiing Safety II*; Figueras, J., Nelson, R., Morehouse, C., Eds.; University Park Press: Baltimore, MD, USA, 1978; pp. 199–208.
6. Prokop, L. Untersuchungen mit rutschfester Skibekleidung (Investigations with anti-slip ski garments). In *Zur Biomechanik des Schilaufts (On Biomechanics of Skiing)*; Fetz, F., Ed.; Inn Verlag: Innsbruck, Austria, 1977; pp. 37–45.

7. Nachbaur, H. Reibungskoeffizienten von Skibekleidung (Friction Coefficients of Ski Garments); Internal Report; Department of Sport Science, University of Innsbruck: Innsbruck, Austria, 1994.
8. Belloni, E.; Milani, D.; Braghin, F. An innovative tribometer for measurements between sport fabrics and ice. In Proceedings of the 33rd IMAC, A Conference and Exposition on Structural Dynamics, Orlando, FL, USA, 2–5 February 2015; Sensors and Instrumentation; Sit, E.W., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 2015; Volume 5, pp. 37–44. *Lubricants* 2016, 4, 78 of 8
9. Brown, C.; Hoffman, A.; Heinzmann, R. Skier trajectories after loss of control. In Proceedings of the ASTM STP 1266 Skiing Trauma and Safety; Mote, C.; Johnson, R., Hauser, W., Schaff, P., Eds.; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, 1996; Volume 10, pp. 186–195.
10. Hasler, M.; Schindelwig, K.; Nachbauer, W. Friction Coefficient of Fabrics on Snow; Book of Abstracts of the 21st International Congress on Ski Trauma and Skiing Safety; San Vito di Cadore—Cortina d'Ampezzo, IT; Petrone, N., Marcolin, G., Eds.; International Society for Skiing Safety: Aviemore, Scotland, 2015; p. 68.
11. Colbeck, S. A Review of the Processes That Control Snow Friction; Technical Report 92-2; Cold Regions Research and Engineering Laboratory: Hanover, NH, USA, 1992.
12. Bäurle, L.; Szabó, D.; Fauve, M.; Rhyner, H.; Spencer, N. Sliding friction of polyethylene on ice: Tribometer measurements. *Tribol. Lett.* 2006, 24, 77–84.
13. Linnamo, V.; Ohtonen, O.; Rapp, W.; Lemmettylä, T.; Göpfert, C.; Komi, P.; Ishikawa, M.; Holmberg, H.; Vähäsöyrinki, P.; Mikkola, J.; et al. Sports technology, science and coaching. In Proceedings of the 2nd International Congress on Science and Nordic Skiing, Vuokatti, Finland, 28–31 May 2012; pp. 28–31.
14. Nachbauer, W.; Kaps, P.; Hasler, M.; Mössner, M. Friction between ski and snow. In *The Engineering Approach to Winter Sports*; Braghin, F., Cheli, F., Maldifassi, S., Melzi, S., Sabbioni, E., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2016; pp. 17–32.

2.2 Prüfverfahren - Materialien

Die in Abbildung 98 dargestellten Stoffproben wurden auf ihr Reibungsverhalten hin untersucht. Die Auswahl umfasst sehr grobe Oberflächenmaterialien mit makroskopischen Erhebungen im mm-Bereich und sehr glatte Wettbewerbsmaterialien.

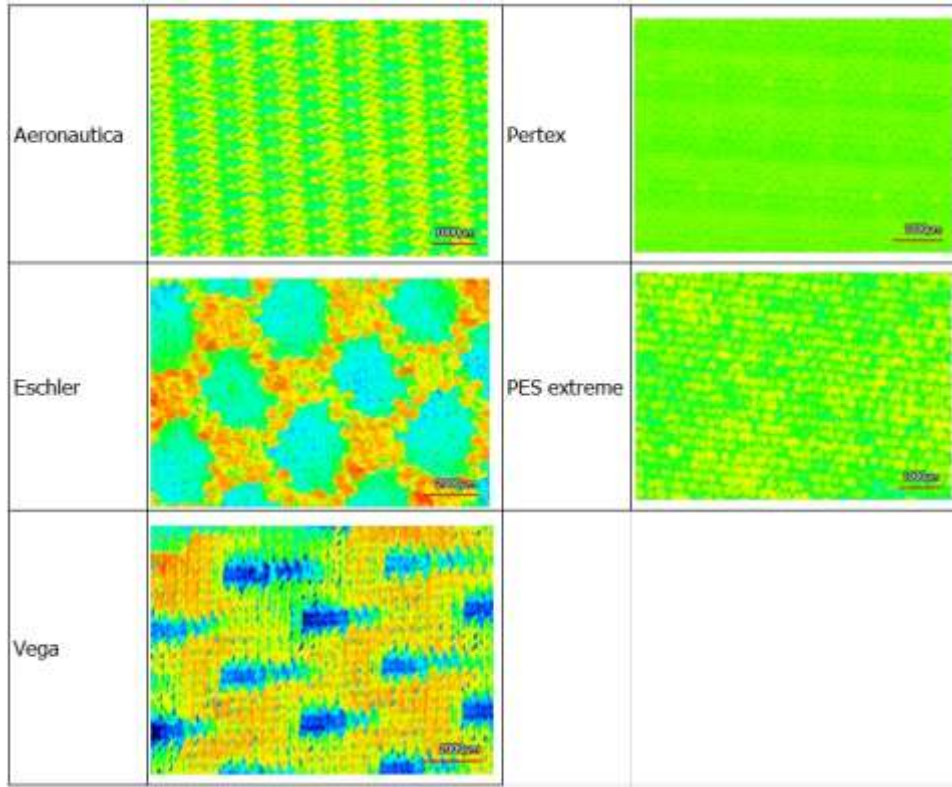


Abbildung 98. Bezeichnung und 3D-Bilder der untersuchten Stoffe.

Ebenso wurden ihre Oberflächen mit einem 3D-Lasermikroskop aufgenommen. Aus diesen Daten wurden für jede Substanz insgesamt 17 verschiedene Parameter ermittelt, die jeweils unterschiedliche Aspekte ihrer Oberflächengeometrie beschreiben (Sa, Sz, Str, Spc, Sdr, Sq, Ssk, Sku, Spd, Sk, Spk, Svk, Smr1, Smr2, Vvv, Vvc, Vmp, Vmc). Als Beispiel sind Sq und Ssk in Tabelle 2.1 aufgeführt.

	Sa	Ssk
Aeronautica	41.471	0.034
Eschler	96.052	0.407
Pertex	7.237	0.595
PES extreme	27.838	-0.198
Vega	105.716	-0.884

Tabelle 2.1. Die Rauheitsparameter Sa und Ssk der geprüften Stoffe

2.3 Messung der Reibung

Zur Bestimmung der Reibung zwischen Gewebe und Schnee wurde ein Lineartribometer (Abbildung 99) des Zentrums für Ski- und Alpinsporttechnologie der Universität Innsbruck verwendet. Die Gewebe wurden mit doppelseitigem Klebeband an einem 0,47 m langen Kurzski befestigt (Abbildung 99). Der Ski wurde auf dem geführten Schlitten des Tribometers montiert. Der Schlitten wurde von einem drehmomentstarken Elektromotor über ein Kunststoffkabel gezogen. Nach der Beschleunigung wurde der Ski mit konstanter Geschwindigkeit über

eine Strecke von etwa 18 m bewegt. Die Reibungskraft zwischen dem Probekörper und dem Schnee wurde bestimmt. Die Normalkraft von 82 und 182 N wurde über zwei vertikale Stäbe, die mit einer Feder belastet waren, auf die Probekörper aufgebracht. Die Kontaktfläche des Skis betrug 275 cm², bei einem Kontaktdruck von 3 und 6,6 kPa. Die Sonden wurden bei Geschwindigkeiten von 4,9, 9,7 und 14,6 m/s gemessen.

Das Tribometer wurde in einer luftgekühlten Kammer aufgestellt. Der mit einer Schneelanze erzeugte Schnee wurde gesiebt und dann auf die Messfläche aufgebracht. Der Schnee wurde mit einer breiten Stahlklinge gepresst und geglättet, um eine gleichmäßige Oberfläche zu erhalten. Die Oberflächenbreite von 0,8 m ermöglichte Tests an mehreren frischen Hängen. Alle Messungen wurden bei Schnee- und Lufttemperaturen von -5°C und -15°C durchgeführt. Vor den Reibungsmessungen wurden eine Schneedichte von 400 kg/m³ und eine Korngröße von etwa 250 µm gemessen. Alle Messungen wurden auf der gleichen Schneesorte durchgeführt.



Abbildung 100: Das lineare Tribometer (links) und der Ski, auf den die Stoffe geklebt wurden (rechts).

Für jede Gewebeprobe wurden Serien von 10 aufeinanderfolgenden Läufen auf der gleichen Strecke aufgezeichnet. Jede Serie wurde auf einer frischen Schneeoberfläche gestartet. Da sich der Schnee im Laufe der Serie veränderte, wurde nur der erste Durchgang analysiert. Der Reibungskoeffizient wurde berechnet als $\mu = FF/FN$, wobei FF die Reibungskraft und FN die Normalkraft bezeichnet.

Für jede Gewebeprobe wurden Serien von 10 aufeinanderfolgenden Läufen auf derselben Spur aufgezeichnet. Jede Serie wurde auf einer frischen Schneeoberfläche gestartet. Da sich der Schnee im Laufe der Serie veränderte, wurde nur der erste Durchgang analysiert. Der Reibungskoeffizient wurde berechnet als $\mu = FF/FN$, wobei FF die Reibungskraft und FN die Normalkraft bezeichnet.

Im Rahmen des WP wurden 3 Wochen lang Voruntersuchungen durchgeführt, um das Messverfahren für die spezifische Anwendung anzupassen und zu standardisieren. Anschließend wurden die wichtigsten Tests durchgeführt (Tabelle 2.2).

Testtag	Normalkraft	Temperatur	Geschwindigkeit
1	182N	-5°C	5 m/s
2			10 m/s
3			15 m/s
4		-15°C	5 m/s
5			10 m/s
6			15 m/s
7	92N	-5°C	5 m/s
8			10 m/s
9			15 m/s
10		-15°C	5 m/s
11			10 m/s
12			15 m/s

Tabelle 2.2: Listen von Untersuchungen mit Geschwindigkeiten, Normalkräften und Temperaturen

2.4 Ergebnisse

Die folgenden Abbildungen zeigen die Reibungskoeffizienten bei einer Normalkraft von 92 N (Abbildung 101) und 182 N (Abbildung 102).

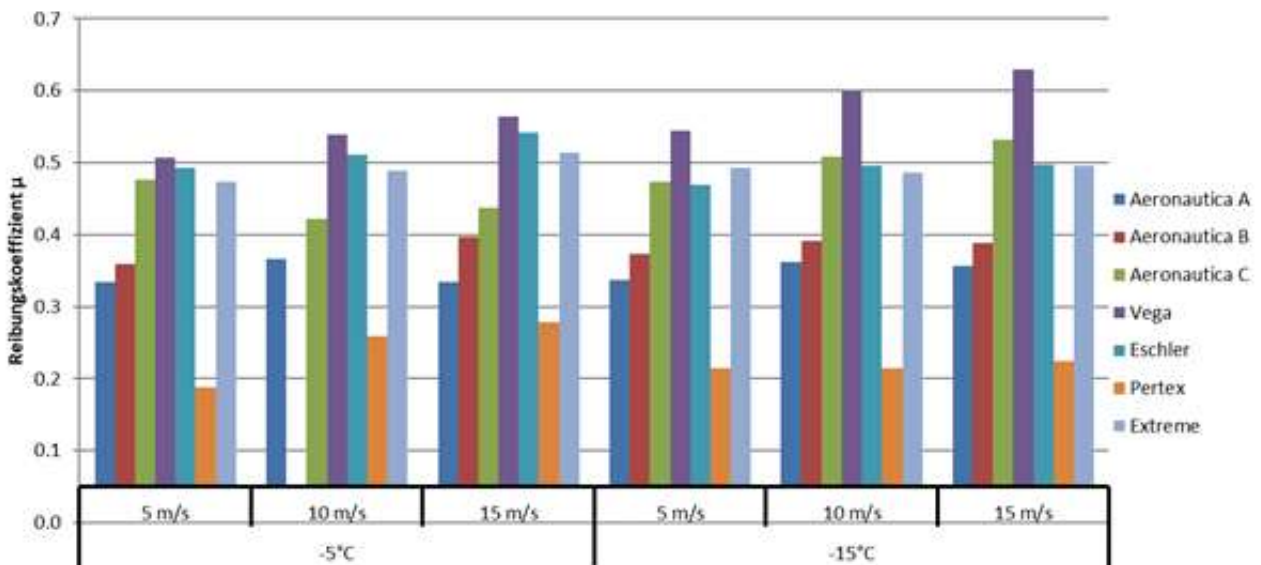


Abbildung 101 Ergebnisse der Gewebereibung mit einer Normalkraft von 92N

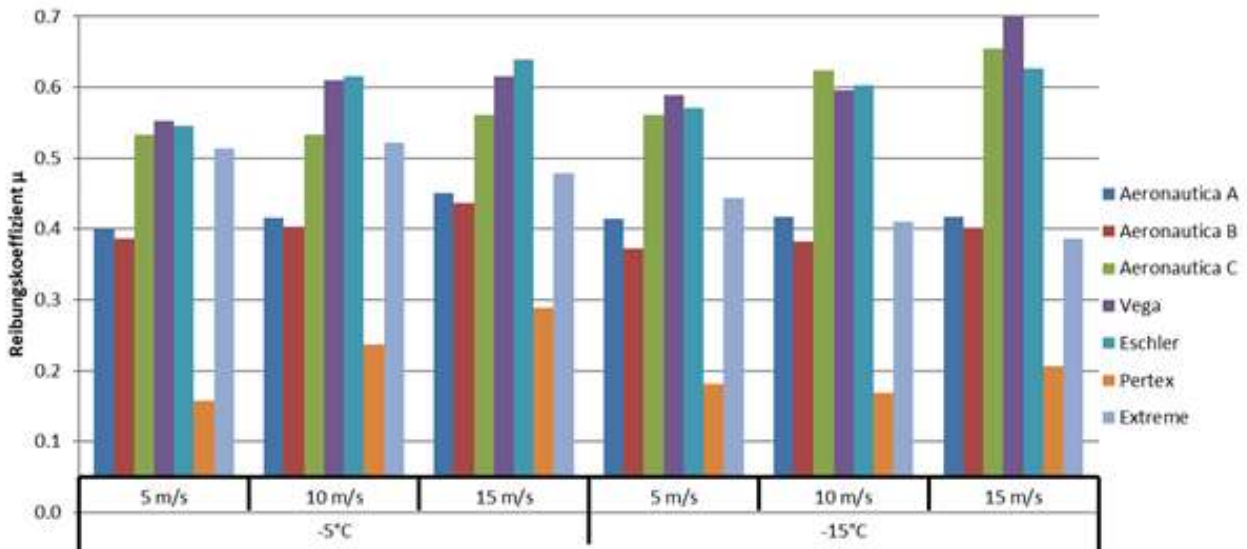


Abbildung 102 Ergebnisse der Gewebereibung mit einer Normalkraft von 182N

Pertex"-Gewebe hat unter allen Bedingungen die geringste Reibung. Es ist interessant, weil dieses Material hauptsächlich für die äußere Schicht von leichten Daunenjacken verwendet wird. Solche Geräte sind daher für den Skisport höchst ungünstig.

Die Stoffe mit der höchsten Reibung waren die C-Variante von Aeronautica, Eschler und Vega. Eschler und Vega hatten einen ähnlich hohen Wert im Bereich von 100 für den Standardparameter Sa. In den SMR-Daten waren sie jedoch nicht enthalten.

Der Anteil des oberflächennahen Materials war bei Eschler sehr gering, während er bei Vega außergewöhnlich hoch war. Dieser Unterschied könnte auch das stark unterschiedliche Verhalten der beiden Materialien bei zunehmender Normalkraft erklären. Während Eschler und Vega bei 92 N noch sehr ähnlich sind, gibt es bei 182 N einen größeren Unterschied, vor allem bei höheren Geschwindigkeiten, was durch diesen Parameter erklärt werden könnte.

Die Reibungskoeffizienten waren im Allgemeinen bei geringer Normalkraft höher. Das bedeutet, dass man im Falle eines Sturzes beim Skifahren versuchen muss, mit einer möglichst großen Fläche mit dem Schnee in Kontakt zu kommen, um einen möglichst geringen Anpressdruck zu erzeugen.

In einem Fall wurde derselbe Stoff in verschiedenen Ausrichtungen getestet. Die drei Ausrichtungen ergaben deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Während die Varianten A und B meist ähnlich waren, lag die Variante C fast immer gleichauf mit den beiden Stoffen Vega und Eschler.

2.5 Prüfverfahren unter Laborbedingungen

Zusätzlich zu den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Tests wurden bei Dolomiticert Scarl Tests in einer Laborumgebung durchgeführt. Ziel des Projekts ist es, eine wiederholbare Testmethode unter standardisierten Laborbedingungen zu entwickeln, um die Möglichkeit zu schaffen, die Reibung von Stoffen zu testen, ohne dass dafür Temperaturen unter dem Gefrierpunkt erforderlich sind, Bedingungen, die nicht immer leicht zu erreichen sind.

Zu diesem Zweck wurde ein Prototyp eines Geräts entwickelt, mit dem die Rutschfestigkeit von Stoffen auf genormten Oberflächen nach dem ersten Aufprall getestet werden kann.

Diese Ausrüstung ist in Abbildung 103 dargestellt. Die Textilproben werden in Probenhalter gemäß Abbildung 104 eingespannt, die mit definierten Geschwindigkeiten in Bewegung gesetzt werden. Sobald die Zielgeschwindigkeit erreicht ist, wird der Probenhalter auf die Prüffläche aufgesetzt und durch Reibung zum Stillstand gebracht. Der Reibungskoeffizient wird nach der folgenden Formel berechnet

$$\mu = \frac{v_0^2}{2 * g * s}$$

Wo:

- ✓ v_0 lineare Geschwindigkeit beim Ruck;
- ✓ s ist der Anhalteweg;
- ✓ g ist die Beschleunigung der Schwerkraft.



Abbildung 103 Attrezzatura per la determinazione coefficient d'attrito in laboratorio



Abbildung 104 Attrezzatura per la determinazione coefficient d'attrito in laboratorio – Particolare portacampione

Die erzielten Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen des zuvor vorgestellten Innsbrucker Lineartribometers verglichen.

Innerhalb der gesamten Datenreihe, die für den Vergleich der beiden Testmethoden gesammelt wurde, war es jedoch nicht möglich, eine korrekte Korrelation der Tests zu erhalten, die an denselben Stoffen in den beiden unterschiedlichen KonAbbildungen durchgeführt wurden.

Das Interesse an diesem Aspekt der Forschung ist groß: Es geht darum, Testmethoden zu entwickeln, die unter normalen Laborbedingungen leicht wiederholbar sind, so dass Tests zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Stoffen einfacher durchgeführt werden können und so die Möglichkeit erhöht wird, neue textile Lösungen zur Erhöhung der Sicherheit von Skifahrern zu untersuchen. Künftige Studien in dieser Hinsicht sind nicht auszuschließen.

3 WP5: Ergonomische Stoffe

3.1 Zielsetzungen

Ziel des WP ist es, durch die Entwicklung und Erforschung innovativer textiler Materialien mit günstigen temperaturregulierenden Eigenschaften den Tragekomfort von Bergsteigerbekleidung zu erhöhen, gleichzeitig Schutz vor Umwelteinflüssen zu bieten und die für die Ausübung dieser Sportarten notwendige Beweglichkeit nicht einzuschränken.

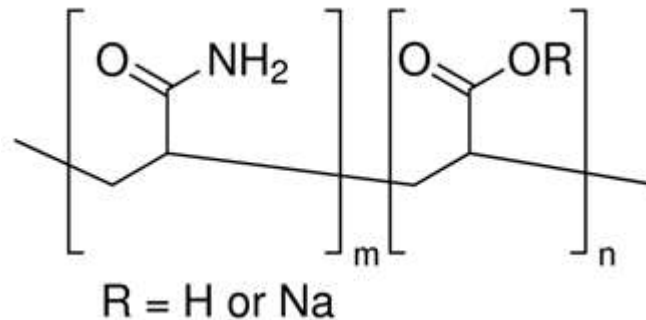
Die Idee für die Entwicklung innovativer Stoffe für das Sportsystem stand im Zusammenhang mit dem Problem der Schweißbildung auf der Haut und der hohen Luftfeuchtigkeit unter der Winterkleidung, die eine der Hauptursachen für das Unbehagen beim aktiven Wintersport sind. Darauf aufbauend wurde eine Membran entwickelt und hergestellt, die auf der Kombination einer inneren hydrophoben Schicht und einer hydrophil-superadsorbierenden Schicht basiert, um den so genannten "Push/Pull-Effekt" zu erzeugen und den Schweiß effektiv von der Haut zur äußeren Schicht zu transportieren, wo er weiter verdampfen kann. Die hochgradig hydrophile und superadsorbierende Außenschicht zieht den Schweiß an und absorbiert ihn an der Faseroberfläche, während die hydrophobe Innenschicht die Haut von der Außenschicht trennt und den Schweißtransport unterstützt, so dass das Unbehagen bei nasser Haut verringert wird.

Die zur Herstellung der Membranen verwendete Technologie war das Elektrosponnen, ein elektrisch angetriebenes Verfahren, das die Herstellung von Nanofasern ermöglicht.

Unter den elektrodynamischen Verfahren wurde das Elektrosponnen seit den 1990er Jahren als vielseitiges und wirtschaftliches Werkzeug für die Herstellung von mikro- und nanoskaligen Strukturen wiederentdeckt. Wie in der Literatur zu lesen ist, eignen sich diese Strukturen für ein breites Spektrum von Anwendungen wie Membrantechnologien, verstärkte Materialien, Textilien, Katalyse, Sensoren und den biomedizinischen Bereich. Der Hauptvorteil dieser Techniken ist die Möglichkeit, eine breite Palette von anorganischen Materialien, Hybriden und organischen Polymeren zu verarbeiten, um das beste und geeignetste Ergebnis für die jeweilige Anwendung zu erzielen. Ein weiterer Vorteil, der diese Techniken immer vielversprechender macht, ist die Möglichkeit, verschiedene Faserbündel zu bilden. Sowohl das Elektrospray- als auch das Elektrosponnverfahren werden durch das Anlegen einer relativ hohen Spannung angetrieben, die an eine stromführende Lösung und nicht an ein geerdetes Substrat angelegt wird. Beim Elektrospray spielen mehrere Kräfte eine Rolle, nämlich die coulombische Kraft, das elektrische Feld, die viskoelastische Kraft, die Oberflächenspannung, der aerodynamische Widerstand und die Gravitationskraft. Wenn die Spannung einen bestimmten systemabhängigen Schwellenwert überschreitet, führt die elektrostatische Aufladung der Flüssigkeit an der Düsenspitze nach herkömmlicher Auffassung zur Bildung des bekannten Taylor-Kegels, aus dessen Spitze ein einzelner Flüssigkeitsstrahl austritt. Der Strahl bewegt sich auf eine Grundplatte zu, die als Gegenelektrode fungiert, das Lösungsmittel verdampft und gleichzeitig treten verschiedene elektrische Instabilitäten auf (Rayleigh-Instabilität, Biegeinstabilität), die zur Verfestigung einer Vliesmatte aus Nanofasern auf dem Verteiler führen.

3.2 Entwicklung von Membranen auf der Basis von superabsorbierenden hydrophilen Nanofasern

Für die Entwicklung von superabsorbierenden Membranen wurde das Natriumsalz von **Polyacrylamid-co-Acrylsäure (PAAM-co-AAc)** aufgrund seiner bekannten Fähigkeit, Wasser zu absorbieren, als Ausgangsmaterial gewählt. Dieses Polymer ist wasserlöslich, was bedeutet, dass es möglicherweise aus einer wässrigen Lösung elektrogewoben werden kann.



Die Fähigkeit, Wasser zu absorbieren, kann jedoch erst nach der Umwandlung genutzt werden, wenn das Material selbst teilweise vernetzt ist, so dass es in Wasser unlöslich wird. Die Vernetzung wurde durch die Erforschung von zwei Wegen erreicht:

- ✓ **Thermische Vernetzung zwischen** dem Acrylsäureanteil des Polymers und einer bestimmten Menge Polyvinylalkohol, der in geeigneter Weise mit PAAM-co-AAc gemischt ist;
- ✓ **Chemische Vernetzung zwischen** dem Natriumsalz von Polyacrylamid-co-Acrylsäure (möglicherweise in Mischung mit anderen Polymeren) und Glutaraldehyd, einem bekannten Vernetzer.

In der ersten Phase wurden verschiedene Systeme, die PAAM-co-AAc enthalten, elektrogewoben:

1. PAAM-co-AAc-Natriumsalz in wässrigen Lösungen;
2. PAAM-co-AAc-Natriumsalz in sauren Lösungen;
3. PAAM-co-AAc /PA 6-Natriumsalzmischungen in Ameisen-/Essigsäurelösungen

Die zweite Phase konzentrierte sich stattdessen auf das Elektrogeweben von Mischungen dieses superabsorbierenden Polymers mit Polyvinylalkohol (PVOH), vor dem Hintergrund der Suche nach "grünen" und nachhaltigen Lösungen auch im Hinblick auf das Verfahren.

Daher wurden sie eingehend analysiert:

1. PAAM-co-AAc/PVOH-Natriumsalzmischungen in wässriger Lösung
2. Saure PAAM-co-AAc/PVOH-Gemische in wässriger Lösung

Für alle untersuchten Systeme wurden Vernetzungsverfahren erforscht und die Auswirkungen von Temperatur und Behandlungszeit bewertet.

Alle erhaltenen Proben wurden in geeigneter Weise charakterisiert, um Informationen über die chemische Struktur (FTIR-Spektroskopie), den Vernetzungsgrad, die Morphologie (REM, TEM) und die spezifischen Eigenschaften zu erhalten, die für dieses elektrogesponnene Material erforderlich sind, d. h. Unlöslichkeit in Wasser und gute Absorptionseigenschaften, gemessen durch die Bewertung des Quellungsverhaltens.

Materialien

Polyacrylamid-co-acryl (PAAM-co-AAc): geliefert von Aldrich (Produktnummer 62649-23-4)

- ✓ Molecular weight: $M_N \sim 150,000$, $M_W \sim 520,000$
- ✓ Zusammensetzung: $\sim 80\%$ acrylamide
- ✓ Viskosität: 150-700 cP (25°C), 10% solution
- ✓ Löslichkeit: Wasser und einige protische Lösungsmittel (e.g. HCOOH, CH₃COOH/HCOOH 2:1 mixture)
- ✓ PA 6, Ultramid B24 N03

Erste Phase: Elektrosynnversuche

1. PAAM-co-AAc-Natriumsalz in wässrigen Lösungen: 15 % w/w in H₂O

Condizioni di elettrofilatura

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1-0.15 ml/h
- ✓ Humidity: $\sim 40\%$
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Fasern mit wenigen Fehlern

Abmessungen: 195 ± 27 nm

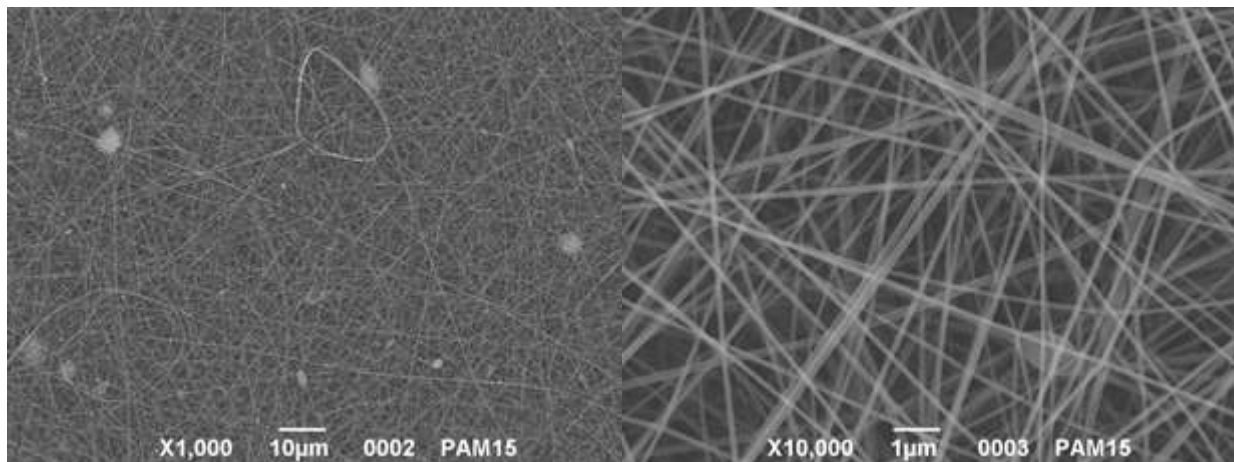


Abbildung 105. SEM micrographs of electrospun PAAM-co-AA 15% water

1. PAAM-co-AAc-Natriumsalz in sauren Lösungen: 7 % w/w in CH₃COOH /HCOOH (Verhältnis 2:1)

Bedingungen für das Elektrosponnen

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Fibre e particelle

Dimension: ~ 300 500 nm

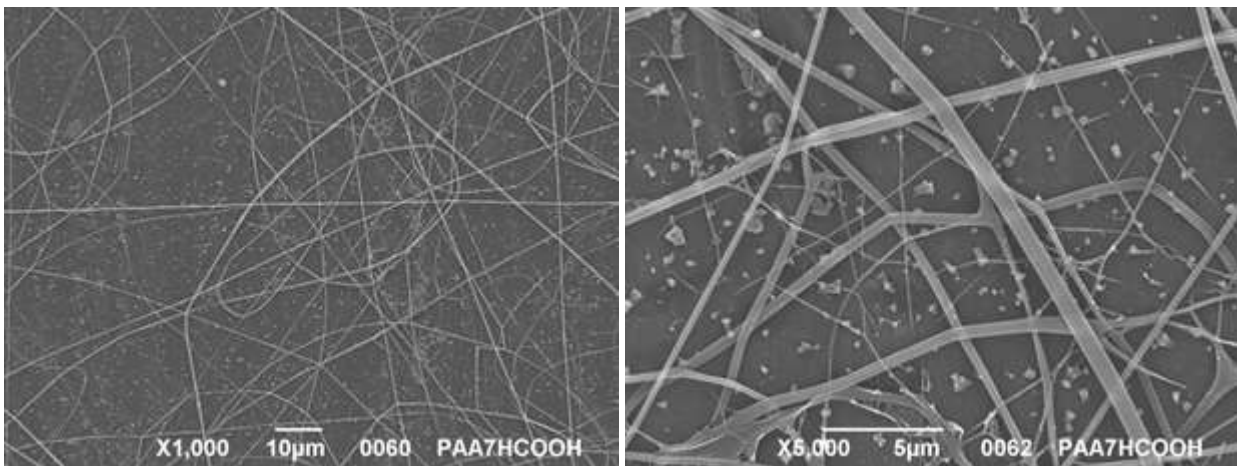


Abbildung 106. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% CH₃COOH /HCOOH (2:1 ratio)

2. PAAM-co-AAc-Natriumsalz in sauren Lösungen: 7% w/w in HCOOH

Bedingungen für das Elektrosponnen

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: • 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Fibre

Dimension: 150nm + 36

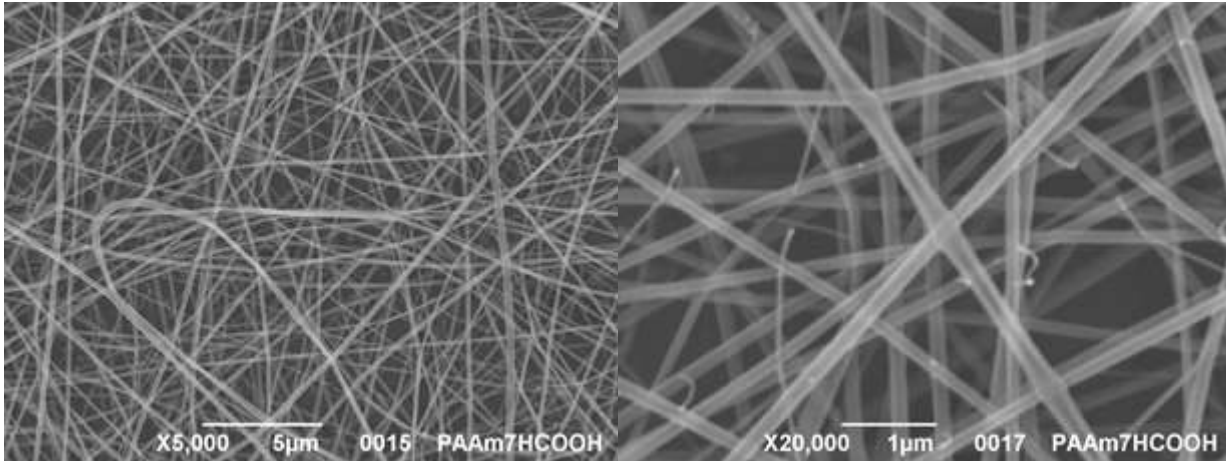


Abbildung 107. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% HCOOH

3. PAAM-co-AAc /PA 6-Natriumsalzmischungen in Ameisen-/Essigsäurelösungen

PAAM-co-AAc/PA 6 (50/50) 10% w/w in HCOOH

Bedingungen für das Elektrosinnen

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: • 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Heterogen, meist sehr dünne Fasern (50 nm) mit lokalen Perlen und einigen großen Fasern

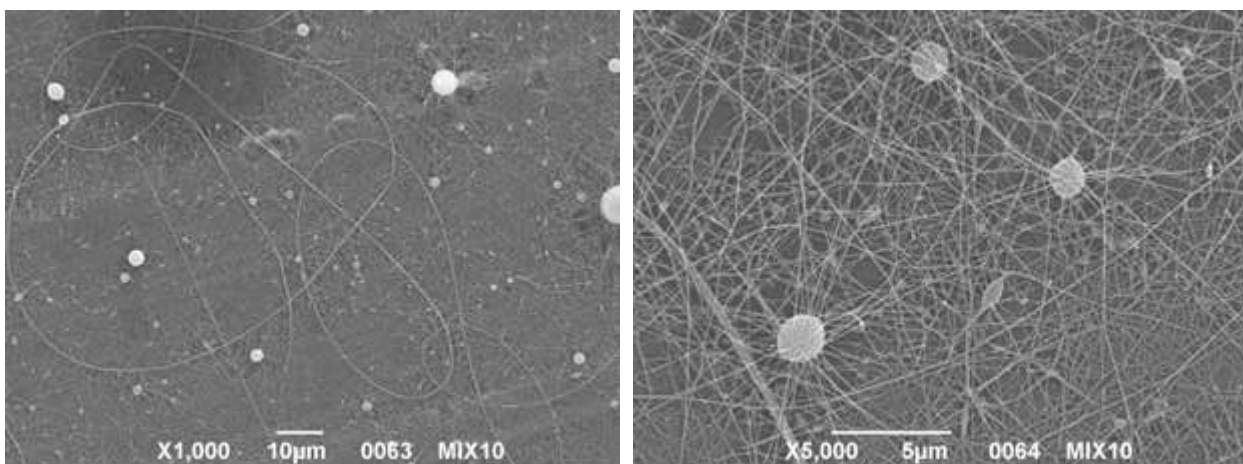


Abbildung 108. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA /PA6 (50-50) 10%wt in HCOOH

PAAM-co-AAc/PA 6 (10/90) 15% w/w in HCOOH

Bedingungen für das Elektrospinnen

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Homogeneous fibers

Dimensions: 188 ± 22 nm

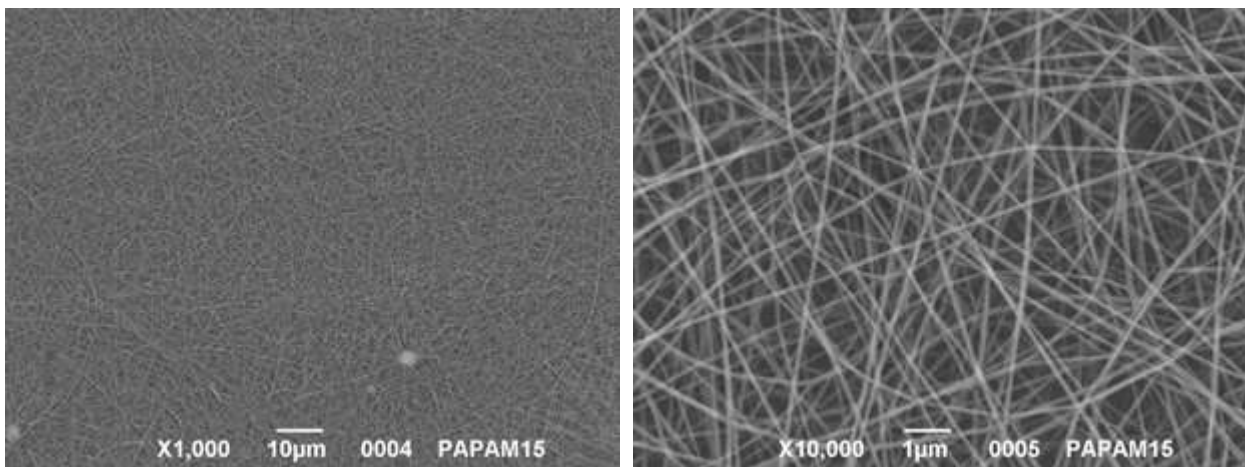


Abbildung 109. SEM micrographs of electrospun PAAM-co-AA 10/90 15% HCOOH

PAAM-co-AAc/PA 6 (90/10) 7% w/w in HCOOH

Bedingungen für das Elektrospinnen

- ✓ Voltage: 20 kV
- ✓ Tip-to-collector distance: 20 cm
- ✓ Flow-rate: 0.1 ml/h
- ✓ Humidity: ~ 40%
- ✓ Temperature: room temperature

Morphologie: Homogene Fasern

Dimensioni: 233 ± 40 nm

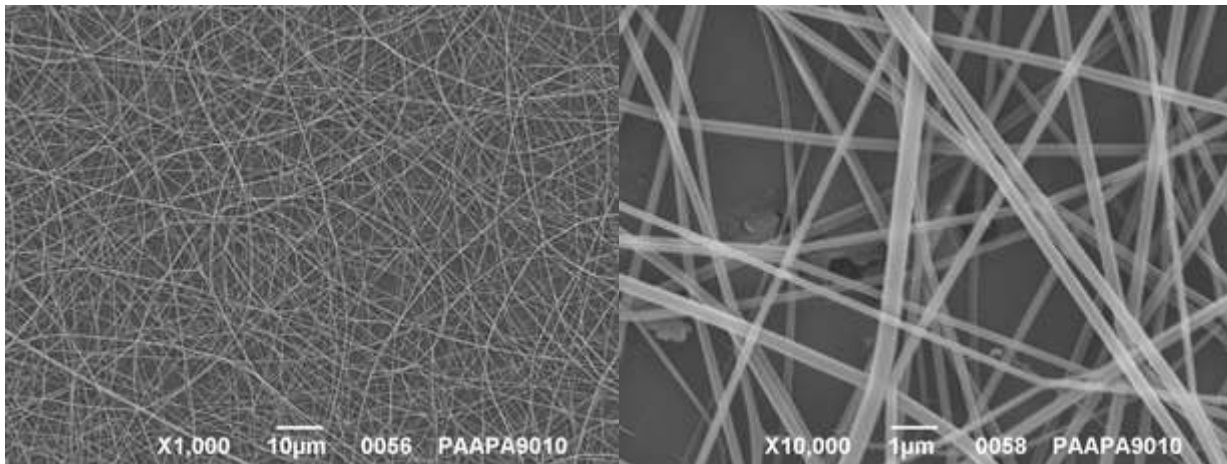


Abbildung 110. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

Die aus den PA6-Mischungen gewonnenen Proben wurden chemisch vernetzt, indem sie 3 Stunden lang Glutaraldehyddampf bei 140 °C ausgesetzt wurden. Das Endergebnis war eine wasserunlösliche Membran (siehe unten).

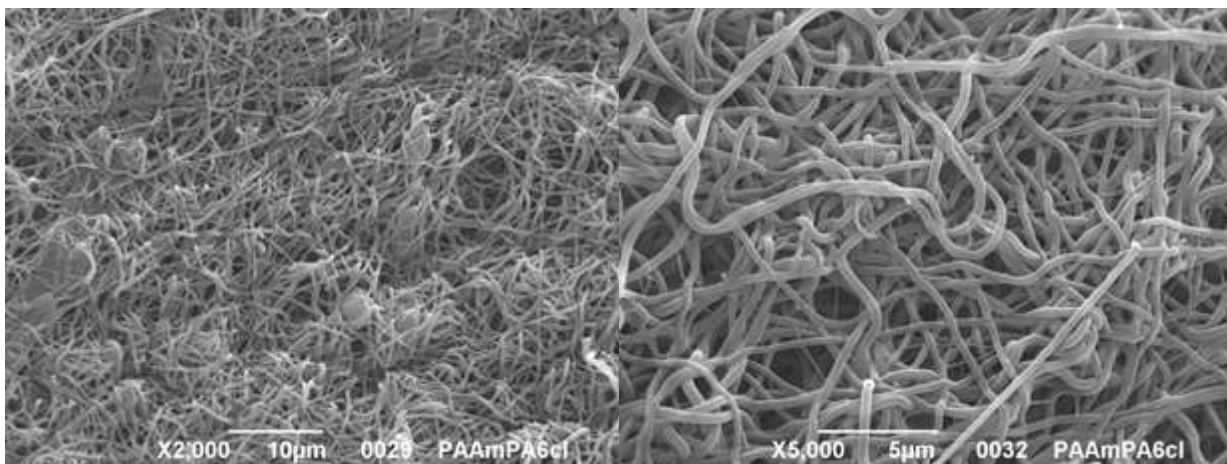


Abbildung 111. SEM micrographs of *CROSSLINKED* electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

Die Vernetzung wurde durch eine Analyse bestätigt, die einen Peak bei 1203 cm^{-1} ergab.

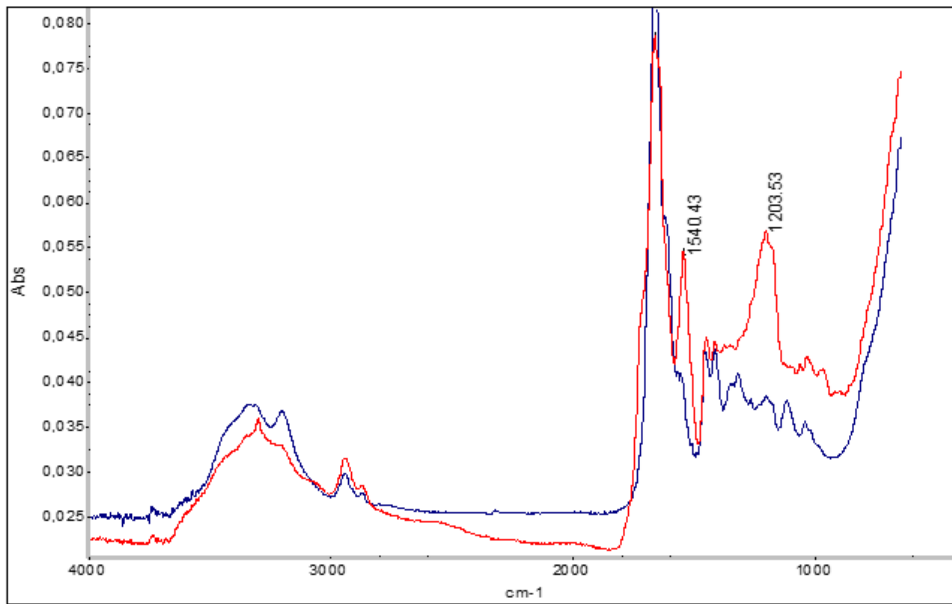


Abbildung 112. FT-IR-Spektren von PAAm-co-AA/PA6-Membranen, die mit Glutaraldehyd vernetzt sind. Rote Kurve PAAm-co-AA/PA6-1h120°C-3h140°C; Blaue Kurve PAAm-co-AA/PA6 ohne Glutaraldehyd

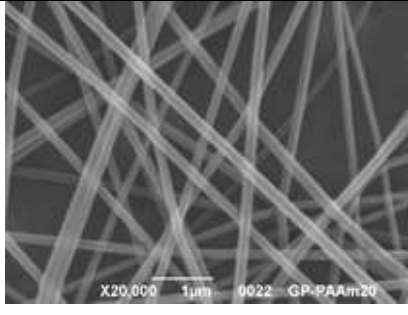
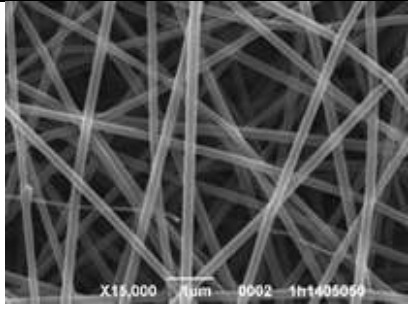
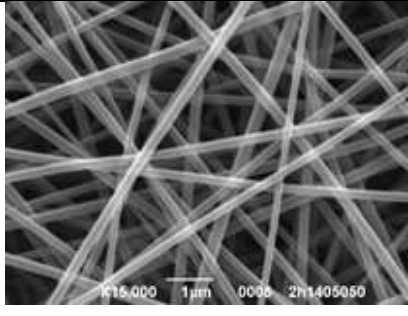
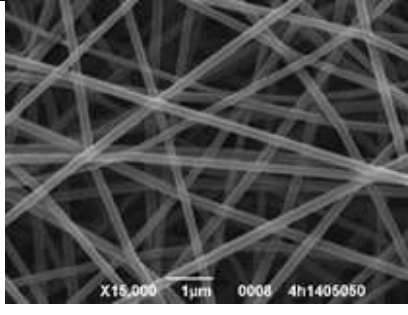
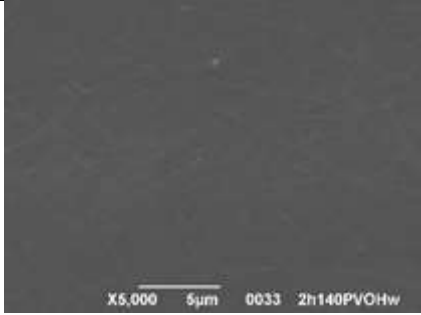
Zweiter Schritt: Elektrospinnversuche mit PAAM-co-AAc und Polyvinylalkohol (PVOH) Lösungen

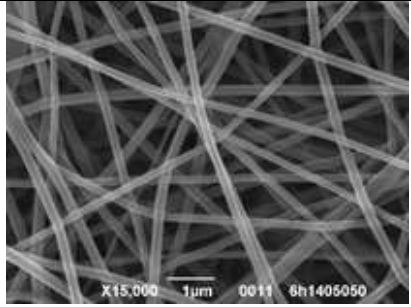
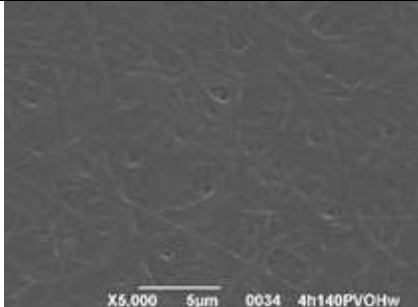
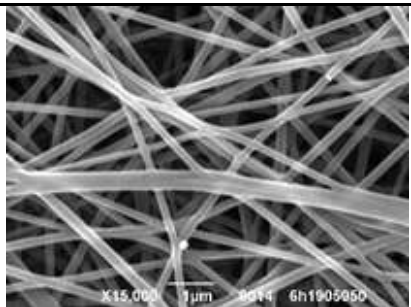
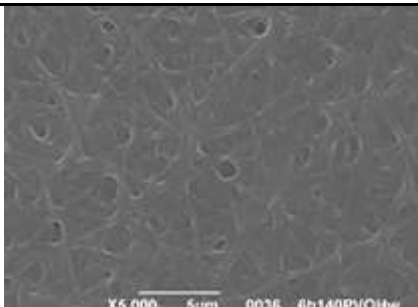
Wie bereits in der Einführungsphase erwähnt, bedeutete die Notwendigkeit, "grüne" und nachhaltige Prozesse/Materialien zu verwenden, dass sich die Aktivitäten auf PAAm-co-AAc/Polyvinylalkohol (PVOH)-Gemische mit 16 % Gewicht/Gewicht in Wasser in verschiedenen Komponentenverhältnissen (50:50, 75:25, 90:10) konzentrierten, die thermisch vernetzt wurden, um den Einsatz von Chemikalien zu begrenzen.

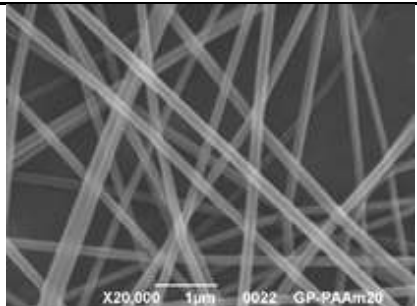
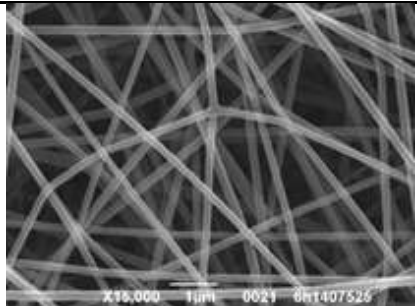
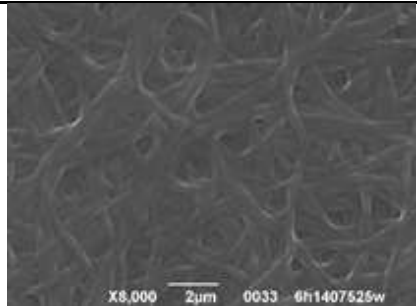
Die erste Screening-Phase war nützlich, um das am besten geeignete PAAm-co-AAc/Polyvinylalkohol (PVOH)-Verhältnis (bei gleicher Lösungskonzentration), die Wärmebehandlung und die Membranmorphologie nach dem Eintauchen und Trocknen zu ermitteln.

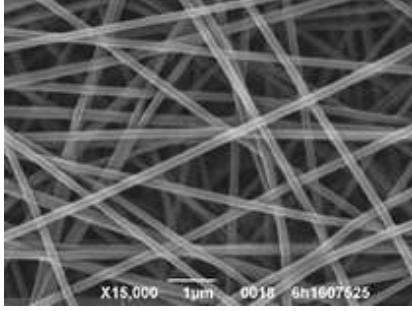
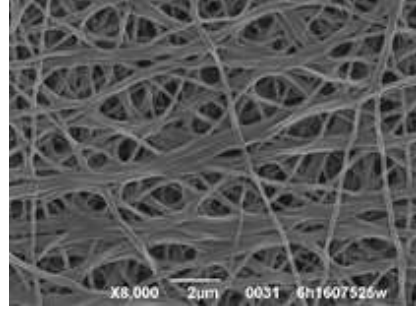
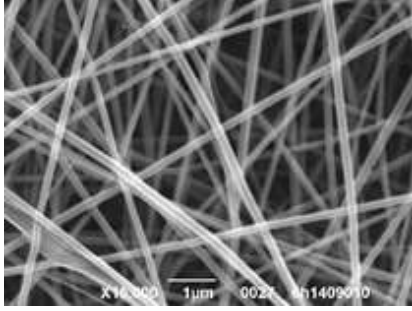
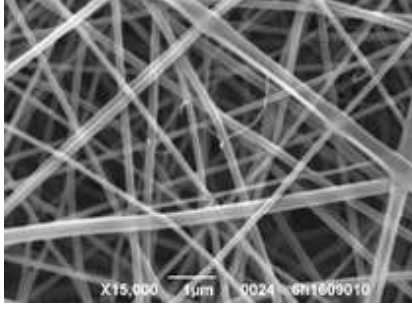
Die Bedingungen, unter denen die Lösungen elektrogesponnen wurden, sind:

- ✓ Spannung: 20 kV
- ✓ Nadelstärke: 27G
- ✓ Abstand von der Nadelspitze zum Kollektor: 20 cm
- ✓ Durchflussmenge: 0,1 ml/h
- ✓ Luftfeuchtigkeit: ~20%.
- ✓ Temperatur: Raumtemperatur

PAAm-co-AAc-PVOH		
Polymer ratio 50:50		
Wärmebehandlung	SEM-Probe vor dem Tauchgang	SEM-Probe WET (7h Wasserimmersion gefolgt von Trocknung)
Keine		lose
1h 140°C		lose
2h 140°C		
4h 140°C		

6h 140°C		
6h 190°C		

PAAm-co-AAc-PVOH		
Polymer ratio 75:25		
Wärmebehandlung	SEM-Probe vor dem Tauchgang	SEM-Probe WET (7h Wasserimmersion gefolgt von Trocknung)
none		soluble
6h 140°C		

6h 160°C		
Polymer ratio 90:10		
6h 140°C		Film
6h 160°C		Film

Diese Screening-Tests zeigten, dass die beste Lösung für das Elektrosponnen ein Polymersystem aus mit Acrylsäure copolymerisiertem Polyacrylamid (PAAm-co-AA) und Polyvinylalkohol (PVOH) in einem Verhältnis von 75:25 bei 16 % Gewicht in Wasser war.

Schritt drei: Optimierung des Elektrosponnverfahrens von PAAm-co-AAc /Polyvinylalkohol (PVOH)= 75:25-Lösungen bei 16 % Gewicht in Wasser.

Bei der anschließenden Optimierung wurden drei verschiedene Lösungen elektrosponnen, in denen das Polymersystem PAAm-co-AAc/PVOH immer im Verhältnis 75:25 bei 16 Gew.-% in Wasser vorhanden ist, in denen aber die Eigenschaften des verwendeten PAAm-co-AAc variieren, d.h. Wassergehalt und Basizität.

Das vom Hersteller gelieferte PAAm-co-AAc enthält einen Wassergehalt von 1-7 Gew.-%; daher wird das Polymerpulver vor der Zugabe zur Lösung getrocknet, um den vorhandenen Wassergehalt zu entfernen.

Darüber hinaus ist PAAm-co-AAc teilweise ein Natriumsalz, da ein Teil der Wasserstoffatome der Acrylsäure durch Natriumatome ersetzt ist, so dass sich bei seiner Auflösung eine basische Lösung bildet. Aus diesem Grund

wird das Polymerpulver mit Salzsäure angesäuert, um eine Lösung mit einem neutralen pH-Wert zu erhalten. Anhand dieser Veränderungen lässt sich überprüfen, ob der Wassergehalt und die Basizität der Lösung zu einem Unterschied bei den fertigen Membranen und dem Vernetzungsprozess führen.

Die Infrarotspektroskopie wurde eingesetzt, um die Unterschiede zwischen den Membranen zu beobachten, die mit Lösungen elektrogewoben wurden, die die drei verschiedenen PAAm-co-AAc-Typen (ungetrocknet, getrocknet und angesäuert) in Mischung mit PVA vor einer Wärmebehandlung enthielten.

Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich ist, gibt es keine nennenswerten Unterschiede zwischen dem Spektrum von ungetrocknetem und getrocknetem oder angesäuertem PAAm-co-AAc. In allen drei Fällen ist die breite Absorptionsbande der -OH-Hydroxylgruppen bei 3400 cm^{-1} sowie der für Acrylpolymer charakteristische Peak der Streckung zwischen 1640-1720 cm^{-1} zu erkennen.

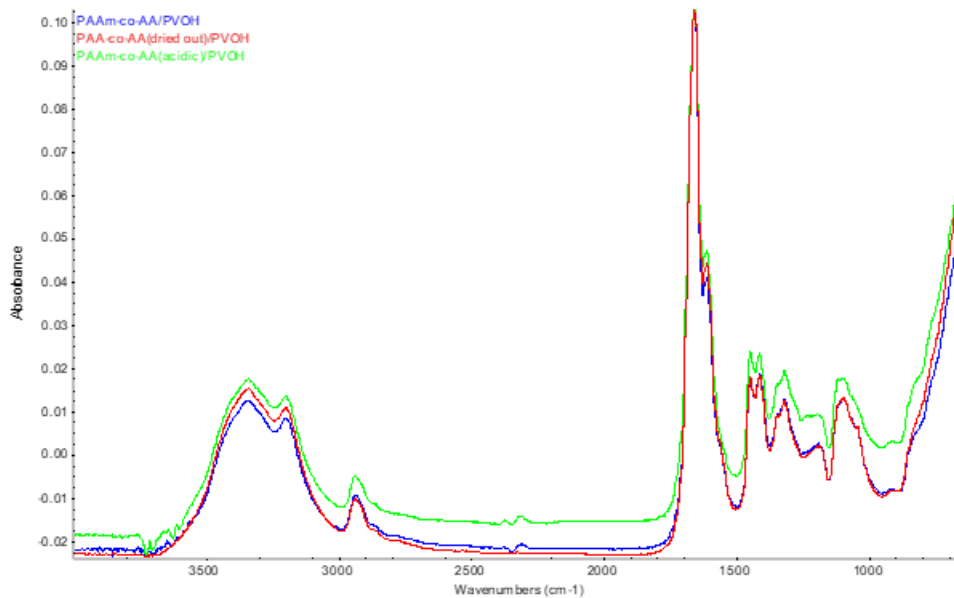


Abbildung 113: FT-IR von nicht wärmebehandelten Membranen

Nach dem Elektrogeweben der verschiedenen Lösungen wurden die Membranen verschiedenen Wärmebehandlungen unterzogen, um eine Vernetzung zwischen den Fasern zu erreichen.

Dieses Phänomen soll zwischen den Fasern auftreten, um die Membranen wasserunlöslich zu machen und gleichzeitig die superabsorbierende Eigenschaft zu erhalten. Vor der Wärmebehandlung werden die Membranen nämlich in Gegenwart von Wasser aufgelöst oder zersetzt. Der Vernetzungsprozess sollte jedoch nicht zu stark sein, damit die Membranen nicht hydrophob werden. Es sollte der richtige Kompromiss gefunden werden.

Bei der thermischen Vernetzung kommt es zu einer Veresterungsreaktion zwischen den -OH-Gruppen des PVA und den -COOH-Gruppen des Acrylsäureteils des PAAm-co-AA-Polymers, je nach Reaktion:

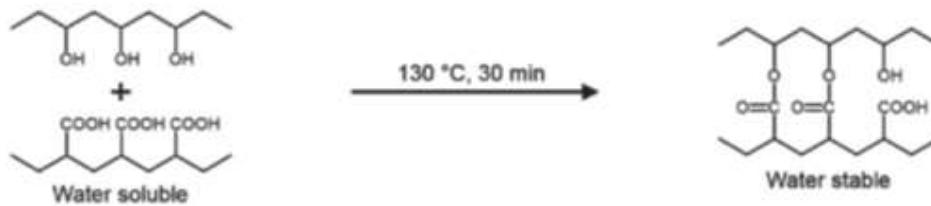


Abbildung 114

Zunächst wurden die Membranen 24 Stunden lang in einem Ofen bei 160 °C gelagert, und zwar sowohl an der Luft (wo sie den Konvektionsbewegungen des Ofens ausgesetzt waren) als auch in einem Exsikkator, wo ein Vakuum erzeugt wurde. Anschließend wurden die Membranen 72 Stunden lang bei 160 °C an der Luft und im Vakuum wärmebehandelt.

PAAm-co-AAc-PVOH nicht getrocknet

Der erste Membrantyp, der hergestellt und getestet wurde, bestand aus einer Lösung auf der Basis von ungetrocknetem PAAm-co-AAc und PVOH in den oben angegebenen Verhältnissen.

CHARAKTERISIERUNG VON MEMBRANEN DURCH FT-IR-SPEKTROSKOPIE

Der Vernetzungsvorgang wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie überprüft.

Wie aus Abbildung 10 und Abbildung 11 hervorgeht, ist die Streckschwingung des C=O (Streckschwingung, zwischen 1640 cm^{-1} - 1720 cm^{-1}) aufgrund der Veresterungsreaktion zwischen den Hydroxylgruppen des PVA und den Carboxylgruppen des AAc nach rechts verschoben ist. Darüber hinaus ist die Bildung eines Peaks bei 1200 cm^{-1} zu beobachten, der mit der Absorption der Ethergruppe zusammenhängt, sowie eine stetige Abnahme der Fläche, die mit den -OH-Gruppen bei 3400 cm^{-1} zusammenhängt.

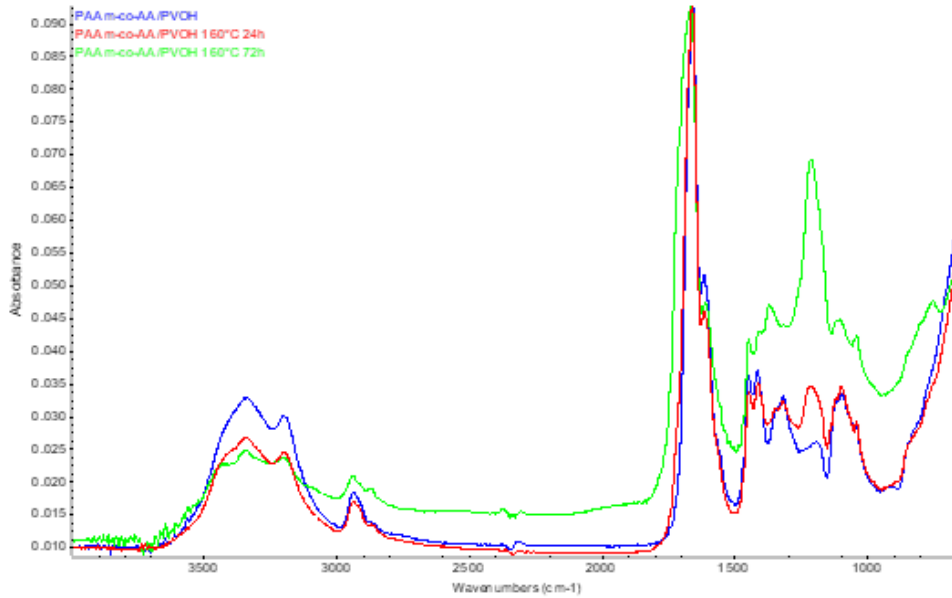


Abbildung 115: FT-IR von luftbehandelten Membranen

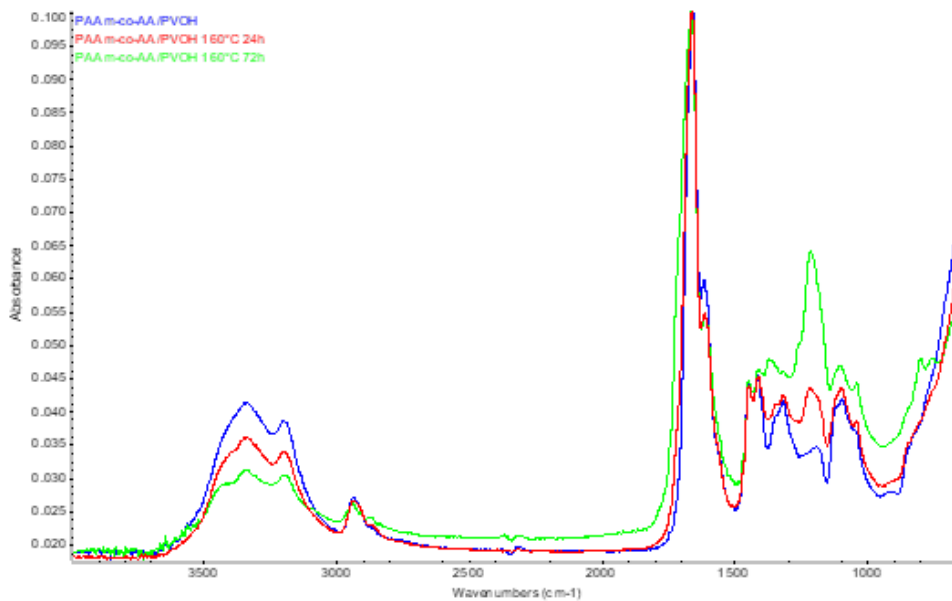


Abbildung 116: FT-IR von vakuumbehandelten Membranen

Wie aus den obigen Diagrammen ersichtlich ist, erscheint der Peak bei 1200 cm⁻¹ in den Spektren der 24 Stunden lang behandelten Membranen (sowohl an Luft als auch im Vakuum), der bei den 72 Stunden lang behandelten Membranen zunimmt, während die Verschiebung des Peaks bei den luftbehandelten Membranen ausgeprägter zu sein scheint, wie der Vergleich der Spektren in Abbildung 12 bestätigt. Angesichts dieser Ergebnisse scheint die Wärmebehandlung an der Luft effizienter zu sein.

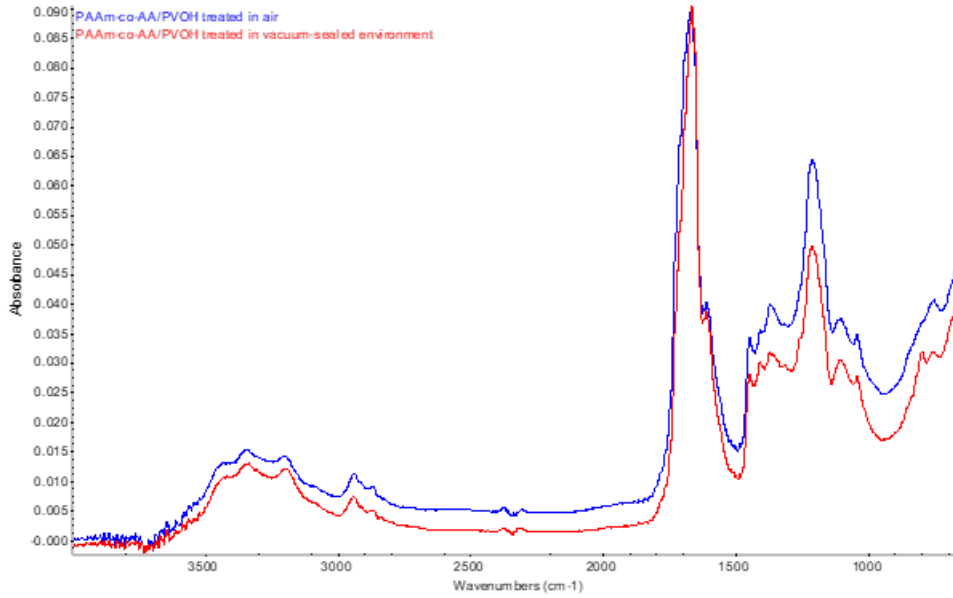
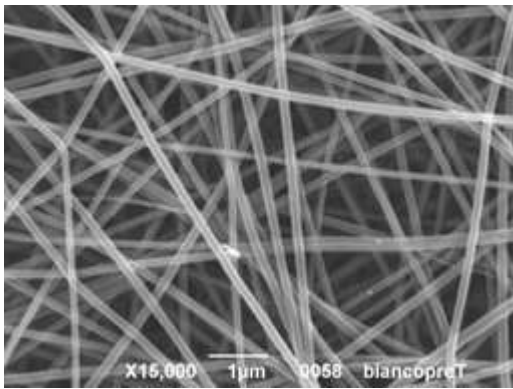
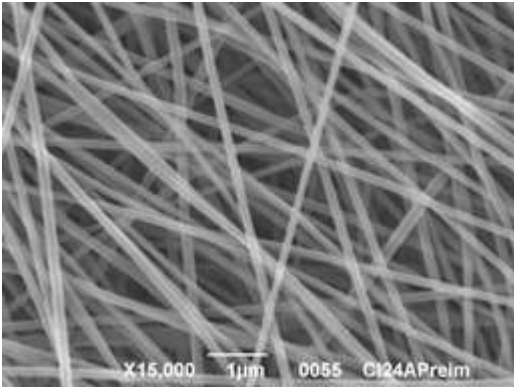
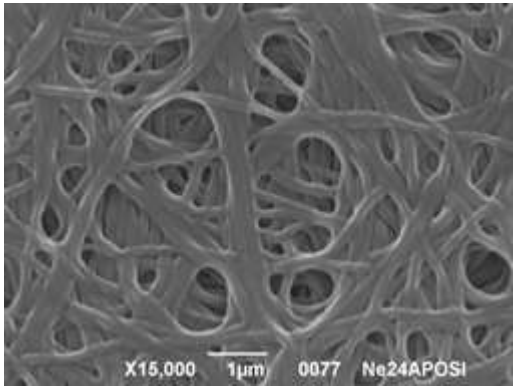
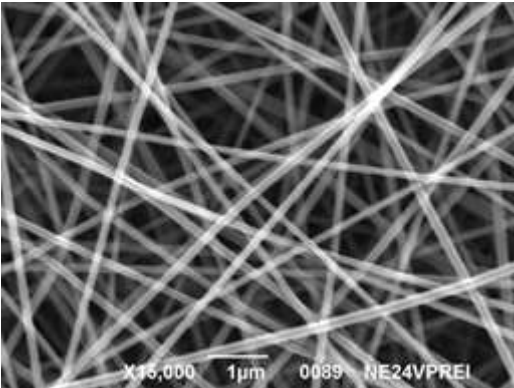
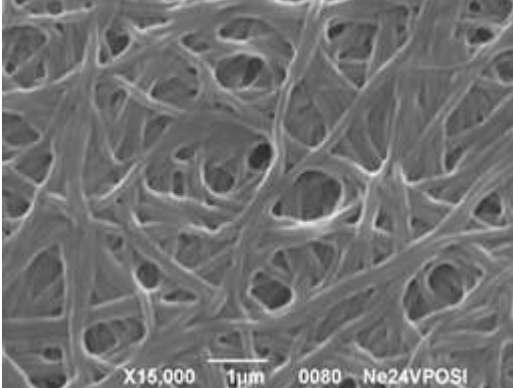
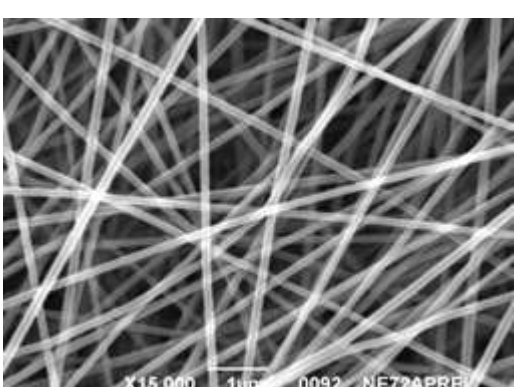
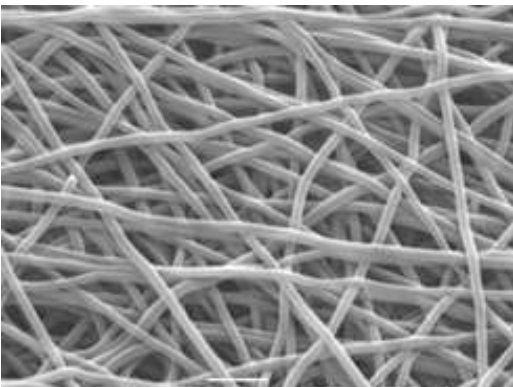


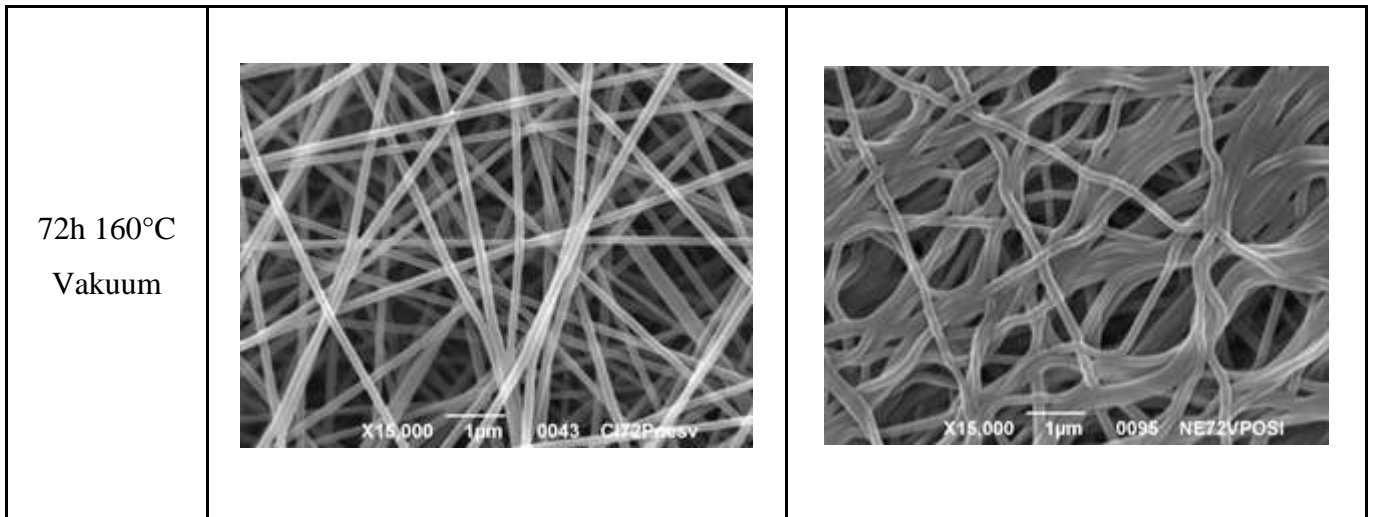
Abbildung 117: FT-IR delle membrane trattate a 160°C per 72 ore

MORFOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG

Weitere Analysen zum Fortschritt der Faservernetzung wurden durch die Analyse von REM-Bildern (Rasterelektronenmikroskop) von Membranen durchgeführt, die den verschiedenen Behandlungen vor und nach sechsständiger Immersion und anschließender Lufttrocknung unterzogen wurden.

PAAM-co-AA/PVOH (75:25)		
PAAM-co-AA NICHT BEHANDELT		
Wärmebehandlung	SEM trockene Probe	Nasse SEM-Probe (6h Eintauchen gefolgt von Lufttrocknung)
Keine		Löslich

<p>24h 160°C In der Luft</p>	 <p>X15,000 1µm 0055 CI24APrelm</p>	 <p>X15,000 1µm 0077 Ne24APOS</p>
<p>24h 160°C Vakuum</p>	 <p>X15,000 1µm 0089 NE24VPRE</p>	 <p>X15,000 1µm 0080 Ne24VPOS</p>
<p>72h 160°C In der Luft</p>	 <p>X15,000 1µm 0092 NE72APRE</p>	 <p>X15,000 1µm 0052 CK72PnoAP</p>



Vor der Wärmebehandlung haben die Membranen eine weiße Farbe, die sie auch nach einer eintägigen Erhitzung auf 160 °C behalten. Nach der 72-stündigen Behandlung bei derselben Temperatur werden die Proben dagegen braun, und es ist ein Unterschied in der Färbung zu beobachten, da die vakuumbehandelten Proben dunkler sind als die anderen. Diese Veränderung der Färbung könnte als ein Zeichen für den Abbau der Membranen verstanden werden.

Die nicht wärmebehandelte Membran, bei der kein Vernetzungsprozess stattgefunden hat, ist löslich und löst sich daher auf, sobald sie in Wasser gelegt wird.

Wie aus den REM-Bildern in der Tabelle hervorgeht, sind die 72 Stunden lang behandelten Fasern der Vortauchmembran stärker vernetzt als ihre 24 Stunden lang erhitzten Gegenstücke.

Auf den Fotos der Proben nach dem sechsstündigen Eintauchen in Wasser ist zu erkennen, dass einige Fasern der einen Tag lang behandelten Membranen miteinander verschmolzen sind. Dieses auf mikroskopischer Ebene beobachtete Verhalten entspricht der Tatsache, dass die Membranen auf makroskopischer Ebene durchsichtig werden und eine gelbliche Farbe annehmen, nachdem sie in Wasser gelegt wurden.

Im Gegensatz dazu vernetzten sich die Fasern der 72 Stunden lang behandelten Membranen nach dem Eintauchen stärker, verschmolzen aber nicht miteinander. Die Membranen änderten weder ihre Farbe noch wurden sie transparent.

WETTBEWERB

Zusätzlich zur Analyse der Reaktion der Membranen auf das Eintauchen wurde ihr Verhalten getestet, nachdem ein 0,02 ml Wassertropfen auf die trockene Oberfläche gegeben wurde.

Der Wassertropfen wird sofort von der behandelten Membran absorbiert, und zwar 24 Stunden lang bei 160 °C. Unter der benetzten Fläche ist Aluminium zu sehen. Dies ist sowohl bei der luft- als auch bei der vakuumbehandelten Probe der Fall, aber es ist nicht das gewünschte Ergebnis.

Betrachtet man dagegen das Verhalten des Tropfens auf den 72 Stunden lang bei 160 °C behandelten Membranen, so ist ein Unterschied zwischen den beiden Behandlungsarten zu erkennen. Auf der an der Luft erhitzten Membran widersteht der Tropfen einige Sekunden lang, bevor er absorbiert wird, während er auf der Oberfläche der vakuumbehandelten Probe etwa anderthalb Stunden lang widersteht, bevor er sehr langsam assimiliert wird. Das Wasser verschwindet nach etwa vier Stunden vollständig. In beiden Fällen wird die Membran im benetzten Bereich nicht transparent.

PAAm-co-AA getrocknet

Die zweite Art von Membran, die hergestellt und getestet wurde, wurde mit der Lösung, die das getrocknete PAAm-co-AA enthält, elektrogesponnen, um zu untersuchen, wie das im Polymerpulver enthaltene Wasser den Vernetzungsprozess der Fasern beeinflusst.

Zum Trocknen wurde das Polymer bei einer Temperatur von etwa 50 °C in einen Ofen gelegt, bis sich sein Gewicht stabilisierte, d. h. bis das gesamte Wasser verdunstet war.

ANALYSE DURCH FT-IR-SPEKTROSKOPIE

Wie im vorigen Fall wurde der Vernetzungsprozess mit Hilfe der Infrarotspektroskopie überprüft.

Wie oben gezeigt, sind die Unterschiede zwischen den Spektren von Proben aus unbehandeltem und getrocknetem PAAm-co-AA nicht erheblich. Aus der Analyse von Abbildung 13 und Abbildung 14 geht hervor, dass die Beobachtungen, die für die aus dem ungetrockneten Polymerpulver hergestellten Membranen gemacht wurden, auch für die aus dem getrockneten Polymer hergestellten Membranen gelten.

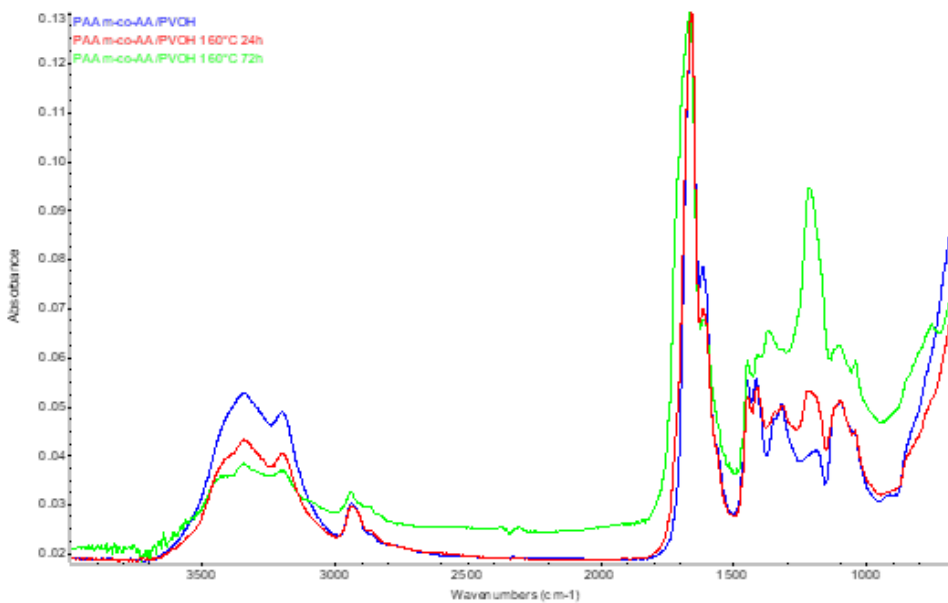


Abbildung 118: FT-IR von luftbehandelten Membranen

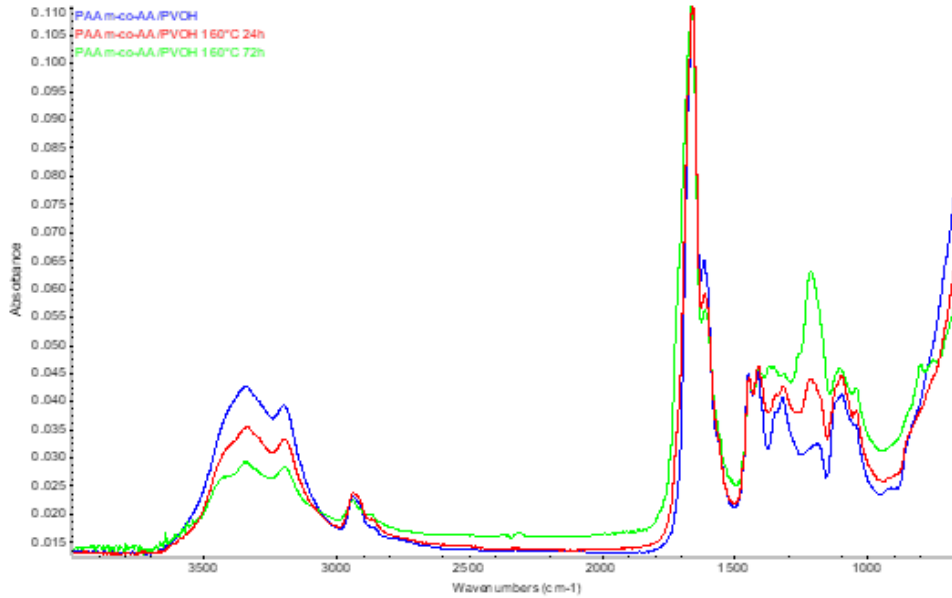


Abbildung 119: FT-IR von vakuumbehandelten Membranen

Während die Luft- und Vakuumspektren der 24 Stunden lang bei 160 °C behandelten Membranen fast identisch sind, mit dem Auftreten des Absorptionspeaks der Ethergruppe bei 1200 cm⁻¹, zeigen die Spektren der 72 Stunden lang behandelten Proben wiederum eine Verschiebung des Peaks, die bei den luftbehandelten Proben am stärksten ausgeprägt ist, wie aus Abbildung 15 hervorgeht.

Dieses Verhalten ähnelt dem der Proben, die mit unbehandeltem PAAm-co-AA hergestellt wurden.

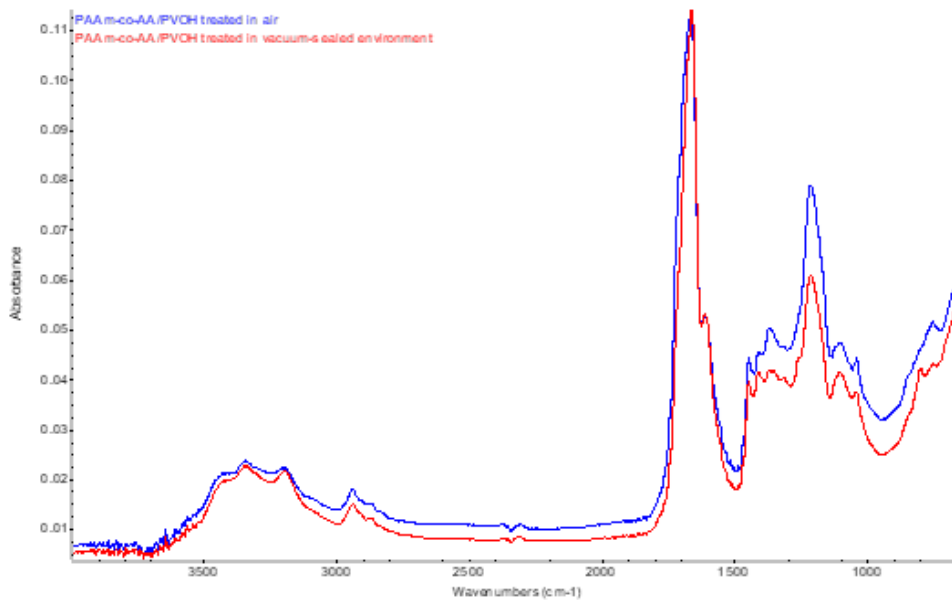
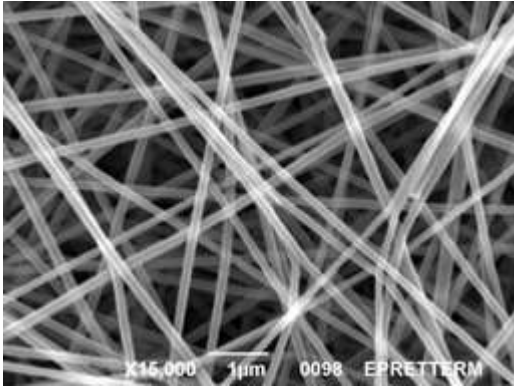
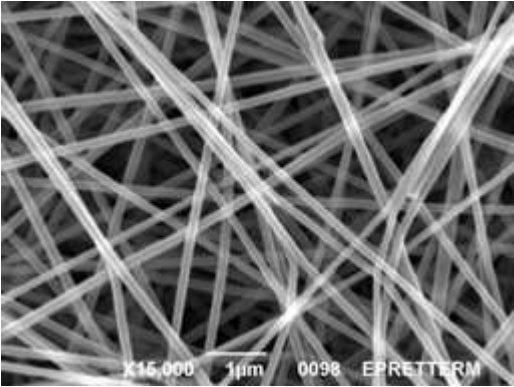
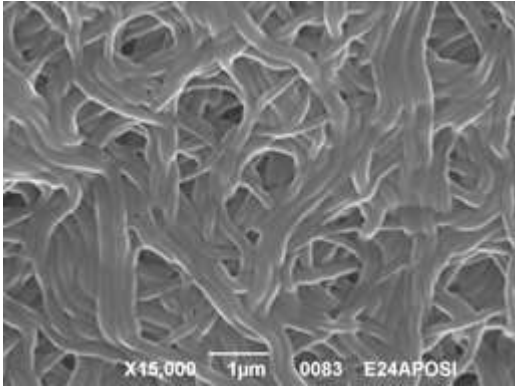
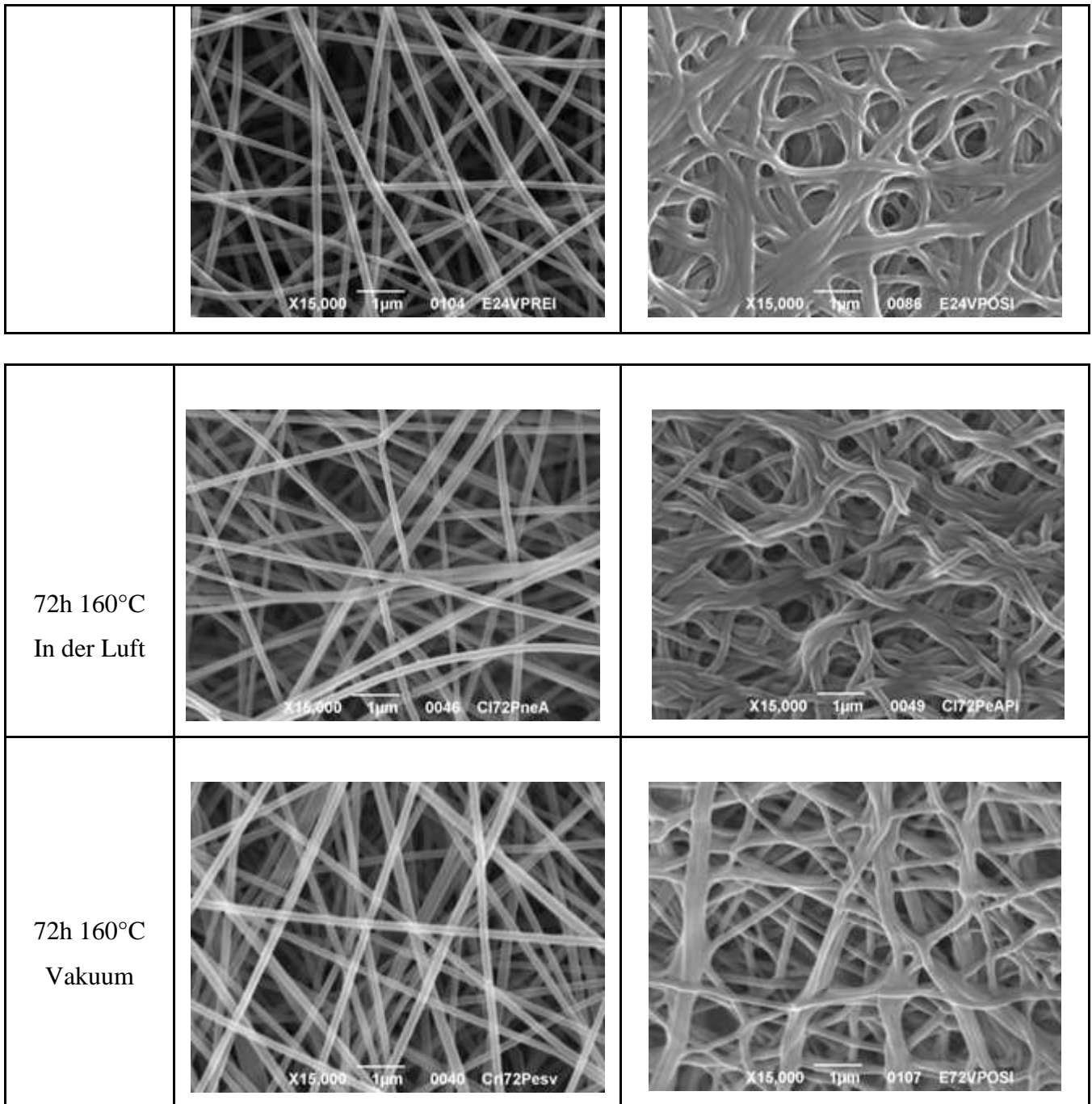


Abbildung 120: FT-IR von Membranen, die 72 Stunden lang bei 160°C behandelt wurden

MORPHOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG

Auch bei dieser Art von Membranen wurde eine weitere Analyse des Fortschritts der Faservernetzung durchgeführt, indem REM-Bilder von Membranen, die den verschiedenen Behandlungen unterzogen wurden, vor und nach einer sechsständigen Immersion und anschließender Lufttrocknung analysiert wurden.

PAAM-co-AA/PVOH (75-25)		
PAAM-co-AA ESSICCATO		
Wärmebehandlung	SEM trockene Probe	Nasse SEM-Probe (6h Eintauchen gefolgt von Lufttrocknung)
Keine		Löslich
24h 160°C In der Luft		
24h 160°C Vakuum		



Vor der Wärmebehandlung haben diese Membranen wie die mit unbehandeltem PAAm-co-AA hergestellten Proben eine weiße Farbe, die sie auch nach einer eintägigen Erhitzung bei 160 °C beibehalten. Im Gegensatz dazu werden die Proben nach einer 72-stündigen Behandlung bei derselben Temperatur braun, und es ist ein Unterschied in der Färbung zu beobachten, da die vakuumbehandelten Proben dunkler sind als die anderen. Diese Veränderung der Färbung könnte als ein Zeichen für den Abbau der Membranen verstanden werden.

Die Probe, die den Vernetzungsprozess nicht durchlaufen hat, ist löslich, d. h. sie löst sich auf, sobald sie in Wasser getaucht wird.

Auch hier sind die 72 Stunden lang behandelten Membranen stärker vernetzt als die einen Tag lang erhitzten.

Wenn man die REM-Bilder der Proben nach dem Eintauchen in Wasser analysiert, kann man sehen, dass einige der Fasern der 24 Stunden lang behandelten Membranen miteinander verschmolzen sind. Optisch entspricht dies einer Verfärbung der Membran von weiß zu gelblich und einer Durchsichtigkeit, nachdem sie 6 Stunden in Wasser gelegen hat.

Im Gegensatz dazu waren die Fasern von Membranen, die 72 Stunden lang behandelt wurden, nach dem Eintauchen stärker vernetzt, aber sie verschmolzen nicht so stark miteinander wie diejenigen, die kürzer erhitzt wurden. Die Proben behielten ihre Farbe bei und wurden nicht transparent.

WETTBEWERB

Nach dem Immersionstest wurde ein 0,02-ml-Wassertropfen auf die Oberfläche der trockenen Membranen gegeben, um ihr Verhalten zu untersuchen. Die Ergebnisse waren ähnlich wie bei den Proben, die mit unbehandeltem Polymer hergestellt wurden.

Entgegen den Erwartungen des Versuchs wird der auf die 24 Stunden lang bei 160 °C erhitzten Membranen aufgebraute Tropfen sofort absorbiert, und die Aluminiumfolie, auf der er sich abgesetzt hat, ist im nassen Bereich sichtbar. Dies geschieht unabhängig davon, ob der Tropfen an der Luft oder im Vakuum auf die vernetzte Probe gesetzt wird.

Andererseits wird ein Tropfen, der auf die Oberfläche der 72 Stunden lang bei 160 °C in Luft behandelten Membran fällt, nach wenigen Sekunden absorbiert, im Gegensatz zu dem Tropfen auf der vakuumbeheizten Probe, der etwa zwei Stunden lang auf der Oberfläche bleibt und dann sehr langsam absorbiert wird, bis er vier Stunden später verschwindet. In beiden Fällen werden die Membranen in dem Bereich, der benetzt wurde, nicht transparent.

PAAm-co-AA gesäuert

Die dritte Art von Membran, die hergestellt und getestet wurde, wurde mit angesäuertem PAAm-co-AA elektrogesponnen. Da das gelieferte Polymer teilweise aus Natriumsalz besteht (ein Teil der Wasserstoffatome der Acrylsäure wurde durch Natriumatome ersetzt) und somit bei Zugabe zu Wasser eine basische Lösung bildet, soll die Lösung durch Ansäuern des Polymerpulvers neutralisiert werden, um den Einfluss der Natriumatome auf den Vernetzungsprozess der Membran zu untersuchen.

VERSAUERUNGSPROZESS

Der erste Schritt bei der Ansäuerung von PAAm-co-AA besteht darin, den pH-Wert einer Lösung von PAAm-co-AA in destilliertem Wasser zu messen, um festzustellen, wie viel Säure zugegeben werden muss, um die Lösung zu neutralisieren.

Es wird eine gewichtete 5%ige Lösung von PAAm-co-AA in H₂O hergestellt und ein pH-Wert von 5,35 ermittelt. Man schätzt, dass zur Neutralisierung der Lösung und damit zur vollständigen Ansäuerung des Polymers ein pH-Wert von 3,43 erreicht werden muss.

Der zweite Schritt besteht darin, die Lösung zum Ansäuern mit 0,10 M HCl 37% w/w in H₂O herzustellen.

Anschließend wird die Säurelösung über ein Biuret tropfenweise zu der Polymerlösung gegeben, bis der gewünschte pH-Wert erreicht ist.

Der nächste Schritt besteht darin, die entstandene Lösung in einem Nichtlösungsmittel auszufällen, d. h. in einer Flüssigkeit, in der sich PAAm-co-AA nicht löst, wie z. B. Ethanol. Ethanol (niedrig siedend und daher leicht zu entfernen) wird in ein Becherglas gegeben und die Lösung tropfenweise hinzugefügt. Ein Teil des festen PAAm-co-AA setzt sich auf dem Boden ab, während der Rest in der Schwebelage bleibt. Um so viel wie möglich zu erhalten, wird die Lösung in eine Zentrifuge gegeben, damit sich das Polymer ablagert.

Schließlich wird das erhaltene PAAm-co-AA getrocknet, um überschüssiges Ethanol zu entfernen. Sie wird in einem Ofen bei etwa 70 °C gelagert, bis sich ihr Gewicht stabilisiert.

Das Endprodukt ist das, was zur Herstellung der Lösung für die Elektrosponnerei verwendet wird.

ANALYSE DURCH FT-IR-SPEKTROSKOPIE

Wie in den vorangegangenen Fällen wurde die Vernetzung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie überprüft, wobei die zuvor aufgedeckten Referenzpeaks, d. h. der -C-O-Peak bei 1640-1720 cm⁻¹, der -C-O-Ether-Peak bei 1200 cm⁻¹ und die -OH-Oxyhydril-Absorption bei 3400 cm⁻¹, berücksichtigt wurden.

Da man nicht wusste, wie sich die Versauerung auf die Membran auswirken könnte, wurden die Behandlungen bei einer niedrigeren Temperatur und über einen kürzeren Zeitraum durchgeführt.

Zunächst wurde die Probe 6 Stunden lang bei 140 °C an der Luft erhitzt, aber wie aus Abbildung 16 ersichtlich ist, gab es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Membranen vor und nach dieser Behandlung.

Anschließend wurde die Membran 6 Stunden lang an der Luft einer Temperatur von 160 °C ausgesetzt, aber auch diese Art der Behandlung reichte nicht aus, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen.

Anschließend wurde beschlossen, die Expositionszeit auf 24 Stunden zu verlängern und die Temperatur von 160 °C beizubehalten, um zu untersuchen, wie die Membranen reagierten. Wie aus Abbildung 17 hervorgeht, ist die Veränderung des Spektrums der Probe, die 24 Stunden lang bei 160 °C an der Luft behandelt wurde, sehr gleichmäßig.

Nach der eintägigen Vernetzung sind die Verschiebung des Peaks und die Bildung des Peaks bei 1200 cm⁻¹ sehr deutlich zu erkennen. Darüber hinaus wird die Bildung eines Peaks bei 1550 cm⁻¹ beobachtet, der möglicherweise auf die asymmetrische Schwingung des , in jedem Fall aber auf die Bildung der neuen Bindungen zurückzuführen ist, die während der Vernetzung entstehen.

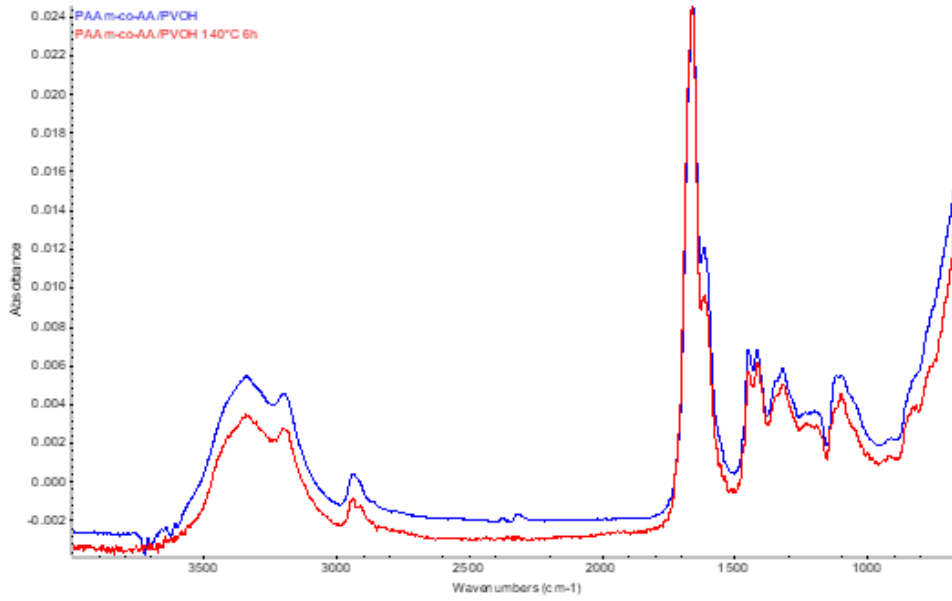


Abbildung 121: FT-IR einer unbehandelten und einer behandelten Membran für 6 Stunden bei 140 °C in Luft

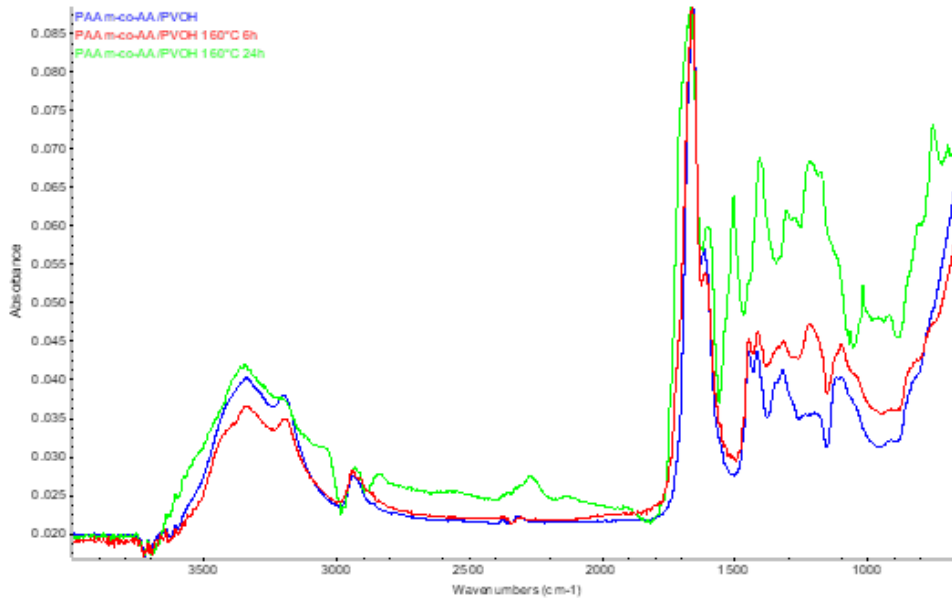


Abbildung 122: FT-IR von luftbehandelten Membranen

Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, zeigt der Vergleich der Spektren der drei Membrantypen unter den gleichen Behandlungsbedingungen, dass die Vernetzungsreaktion bei den mit angesäuertem PAAm-co-AA hergestellten Proben im Vergleich zu den anderen Fällen stark begünstigt ist.

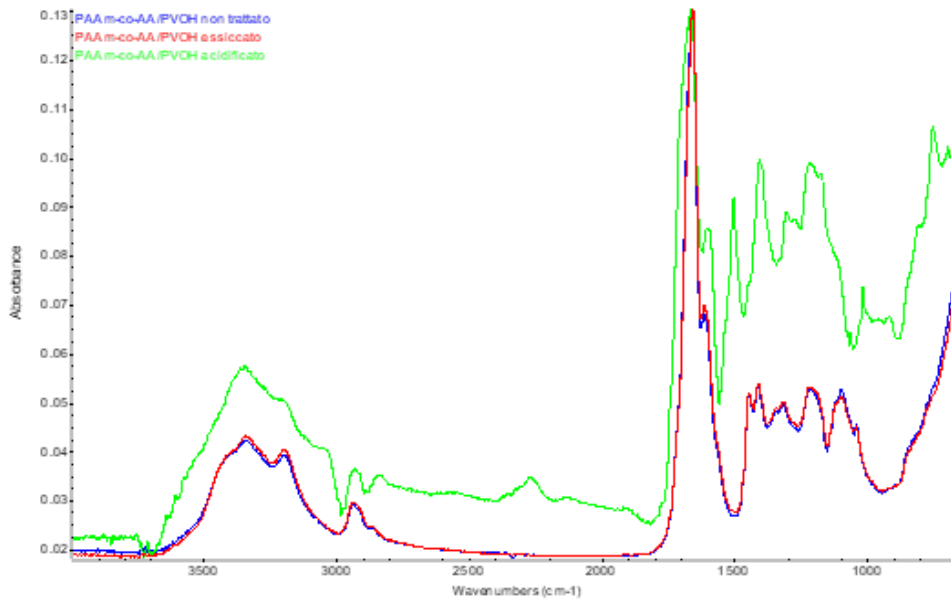


Abbildung 123: FT-IR von Membranen, die 24 Stunden lang bei 160°C behandelt wurden

Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, sind die Unterschiede zwischen den Spektren von Membranen, die 24 Stunden lang bei 160 °C an Luft (blau) und im Vakuum (rot) behandelt wurden, gleich. An der Luft ist die Veränderung größer als im unbehandelten Zustand. Tatsächlich ist das Spektrum der 24 Stunden lang im Vakuum behandelten Probe ähnlich wie das der 6 Stunden lang an der Luft erhitzten Membran.

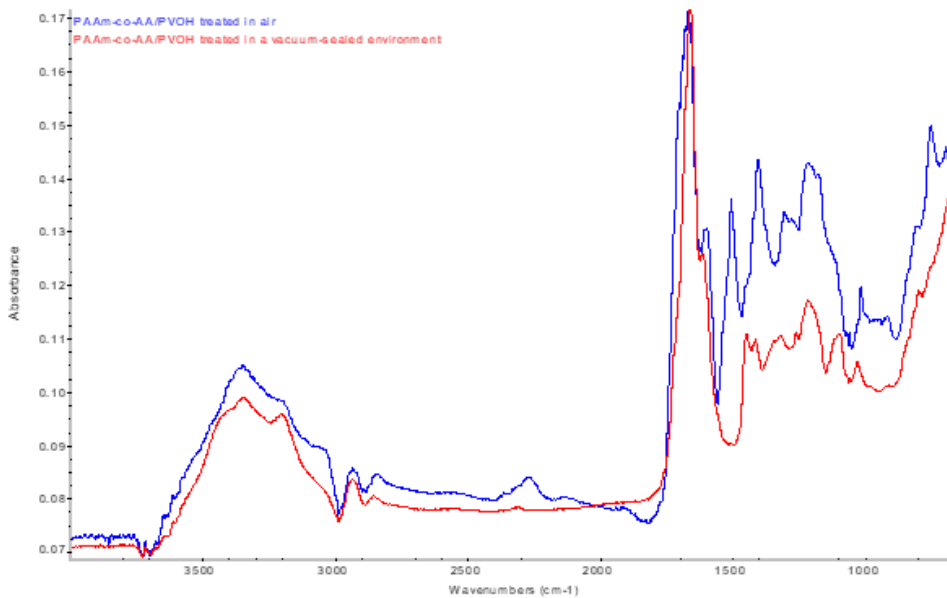
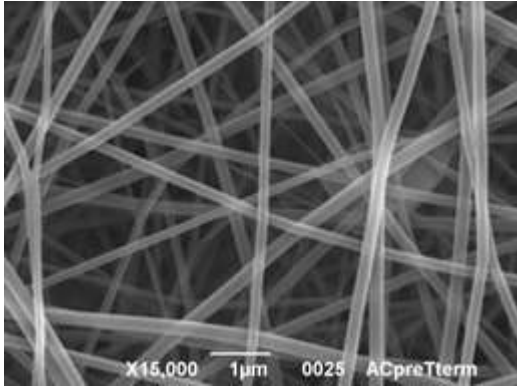
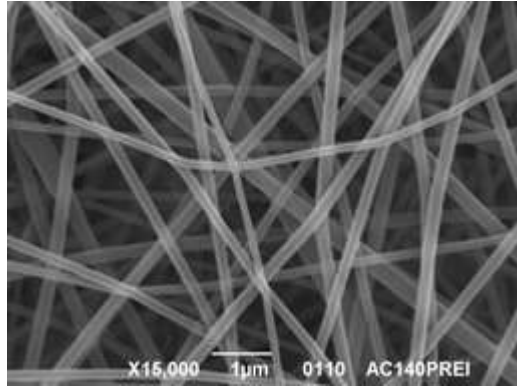
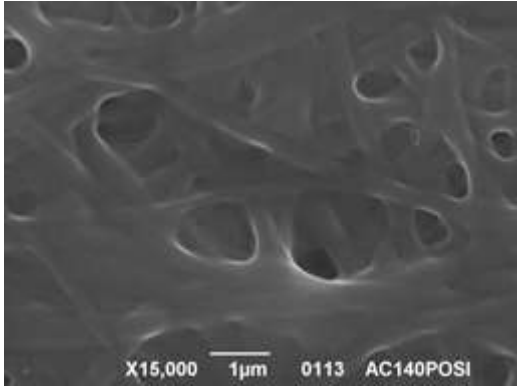
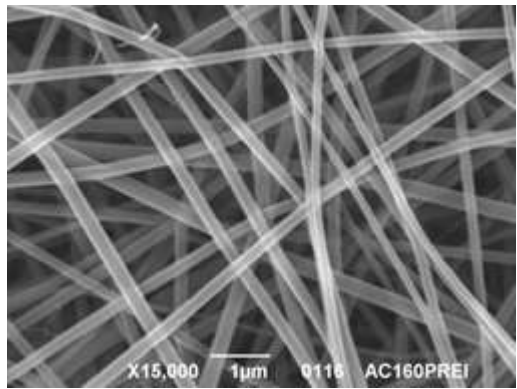
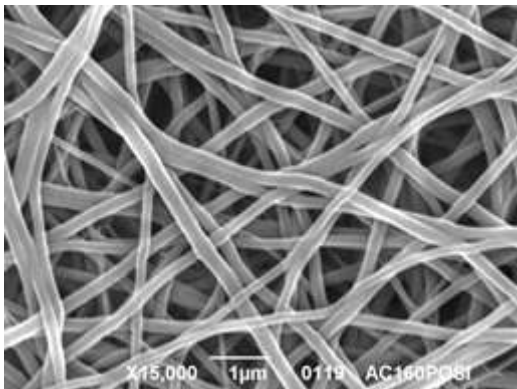
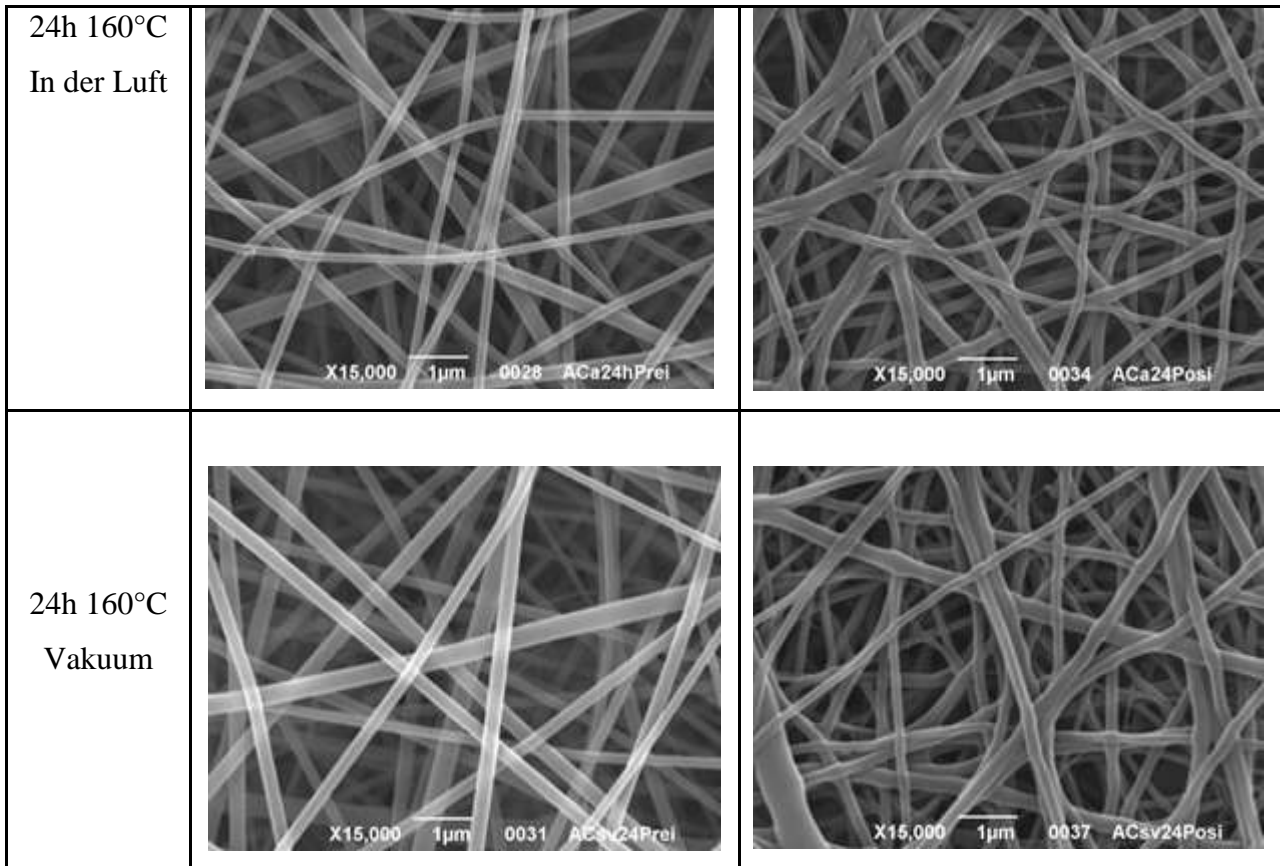


Abbildung 124: FT-IR von Membranen, die 24 Stunden lang bei 160 °C behandelt wurden

MORPHOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG

Zur weiteren Analyse des Faservernetzungsprozesses wurden REM-Bilder der Membranen vor und nach einem 6-stündigen Eintauchen in destilliertes Wasser analysiert.

PAAM-co-AA/PVOH (75-25)		
PAAM-co-AA ACIDIFIED		
Wärmebehandlung	SEM trockene Probe	Nasse SEM-Probe (6h Eintauchen gefolgt von Lufttrocknung)
Keine		Löslich
6h 140°C In der Luft		
6h 160°C In der Luft		



Vor der Wärmebehandlung haben die Membranen eine weiße Färbung, die sie auch nach den verschiedenen Wärmebehandlungen beibehalten.

Die thermisch nicht vernetzte Membran ist löslich und löst sich daher auf, sobald sie in destilliertes Wasser gelegt wird.

Wie aus den REM-Bildern hervorgeht, bilden die Fasern der 6 Stunden lang bei 140 °C behandelten Membran, nachdem sie 6 Stunden lang im Wasser gelegen hat, fast einen Film, und das ist genau der Effekt, den wir vermeiden wollen (dieses Ergebnis ist eine Bestätigung dessen, was die Spektren der Infrarotanalyse gezeigt haben). Um zufriedenstellendere Ergebnisse zu erzielen, wurde daher beschlossen, die Behandlungen bei höheren Temperaturen und über längere Zeiträume durchzuführen.

Die Analyse aller Fotos der Proben, die den verschiedenen Behandlungen unterzogen wurden, zeigt, dass die Membran, die 24 Stunden lang bei 160 °C an der Luft behandelt wurde, am stärksten vernetzt ist.

Die Fasern aller bei 160 °C behandelten Membranen sind nach dem Eintauchen in Wasser stärker vernetzt, verschmelzen aber nicht miteinander wie bei der bei 140 °C erhitzten Membran. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Membranen ihre Färbung nach dem Eintauchen beibehalten und nicht durchsichtig werden.

WETTBEWERB

Zusätzlich zur Benetzung der Proben mit destilliertem Wasser wurde ein 0,02-ml-Tropfen Wasser auf ihre Oberfläche gegeben, um ihre Reaktion zu untersuchen.

Wenn der Tropfen 6 Stunden lang bei 140 °C an der Luft auf die behandelte Membran aufgebracht wird, breitet er sich über die gesamte Oberfläche aus und wird sofort absorbiert, aber nur teilweise, da eine dünne Schicht auf der gesamten Fläche verbleibt. Das restliche Wasser wird nach und nach aufgesaugt und die Folie, auf der die Fasern abgelagert sind, wird sichtbar.

Das Verhalten des Tropfens auf der vernetzten Probe während 6 Stunden bei 160°C in Luft ist dem der eben beschriebenen Membran sehr ähnlich. Das Wasser wird teilweise absorbiert, aber in diesem Fall bleibt die überschüssige Wasserschicht nur an der Stelle zurück, an der der Tropfen abgelagert wurde. Danach wird das Wasser aufgenommen, aber die Folie darunter ist nicht sichtbar.

Der Tropfen, der auf die 24 Stunden lang bei 160 °C an der Luft erhitzte Membran aufgebracht wird, verbleibt etwa 5 Sekunden lang auf der Oberfläche, bevor er sehr langsam zu absorbieren beginnt. Nach 20 Minuten ist das Wasser vollständig assimiliert.

Auf der Oberfläche der Probe, die 24 Stunden lang bei 160 °C im Vakuum vernetzt wurde, verbleibt der Tropfen dagegen etwa 15 Minuten, bevor er sehr langsam zu absorbieren beginnt. Selbst in diesem Fall dauert es 20 Minuten, bis sie vollständig assimiliert sind.

In beiden Fällen ist die Aluminiumfolie, auf der sie aufgebracht sind, am Ende des Absorptionsprozesses nicht mehr sichtbar.

TESTS ZUR WASSERAUFNAHME ("SCHWELLUNG")

Nach allen durchgeführten Tests wurde die optimale Lösung gewählt: PAAm-co-AA/PVOH (75-25) zu 16 % in Wasser (PAAm-co-AA angesäuert mit HCl) und die beste Behandlung für die Vernetzung ist diejenige an der Luft bei 160 °C für 24 Stunden.

An dieser Membran ist ein weiterer Immersionstest durchzuführen, um die Fähigkeit der Probe zu prüfen, Wasser aufzunehmen und wieder abzugeben.

Die Quellung der vernetzten PAAm-Fasermembranen in Wasser wurde gravimetrisch bestimmt und der Quellungsgrad (q)

$$q = (W_s - W_d) / W_d * 100$$

wobei W_s das Gewicht der elektrogenesponnenen Membran nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser, trocken gepuffert, und W_d das Gewicht der ursprünglichen trockenen elektrogenesponnenen Membran ist.

Bei einem Ausgangsgewicht von 0,0236 g absorbiert die Membran im Durchschnitt 0,80 g und die gemessene Quellung beträgt 3350 %.

Stundenlanges Eintauchen in destilliertes Wasser	Wd Gewicht der Membran	
None	0.0236 g	
Hours of immersion in water	Membrane weight Ws	q(swelling)%
1 hour	0.82 g	3370
2 hours	0.92 g	3800
3 hours	0.62 g	2530
4 hours	0.80 g	3290
5 hours	0.96 g	3970
24 hours	0.68 g	2780
27 hours	0.87 g	3590
28 hours	0.94 g	3880
52 hours	0.73 g	2990

Nach einem Tag des Trocknens (Abbildung 125) erreichte die Probe wieder ihr ursprüngliches Gewicht von 0,0248 g und behielt ihre faserige Struktur vollständig bei.

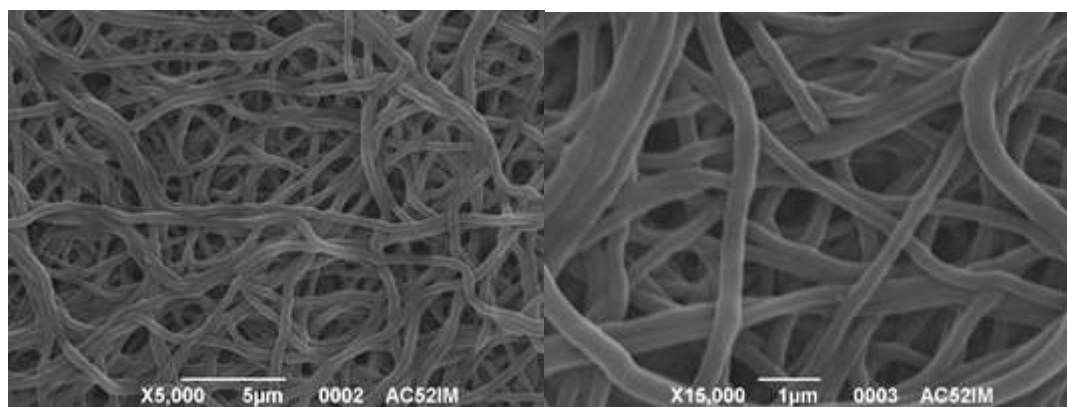


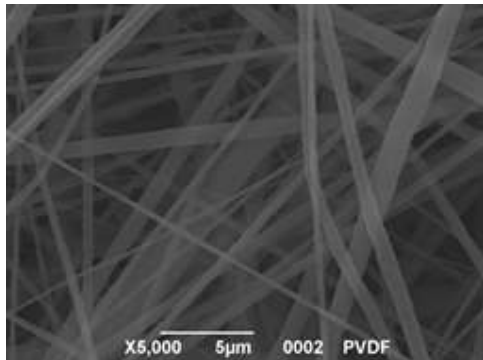
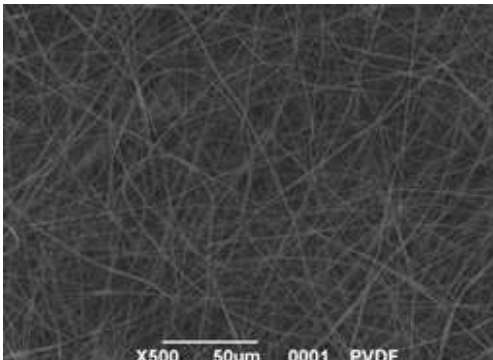
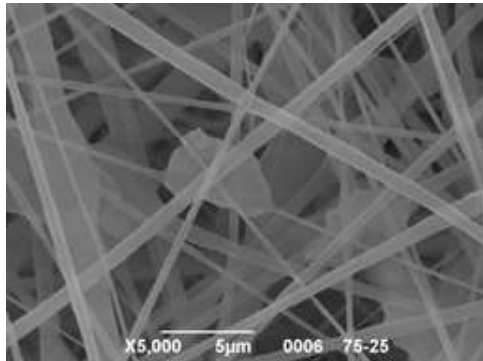
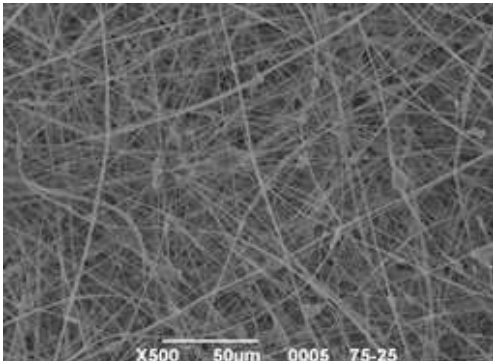
Abbildung 125. Mikroskopische Aufnahmen der getrockneten Membran nach der Immersion

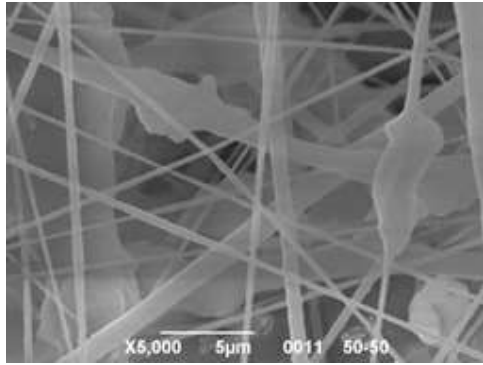
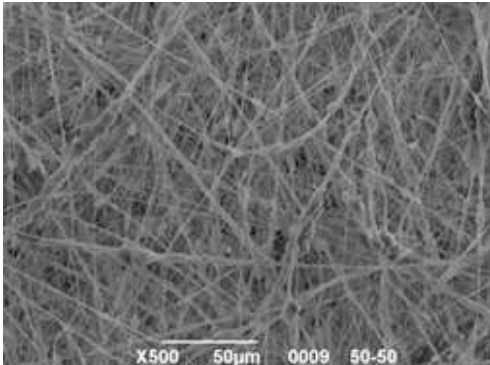
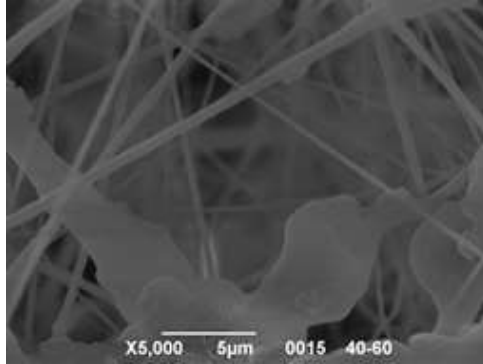
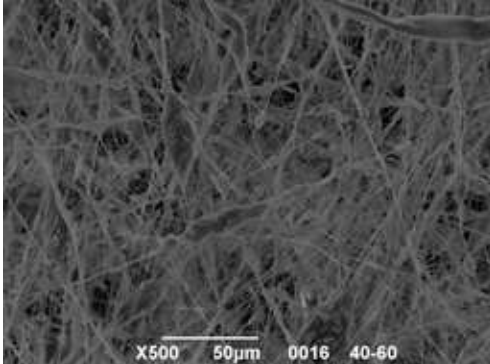
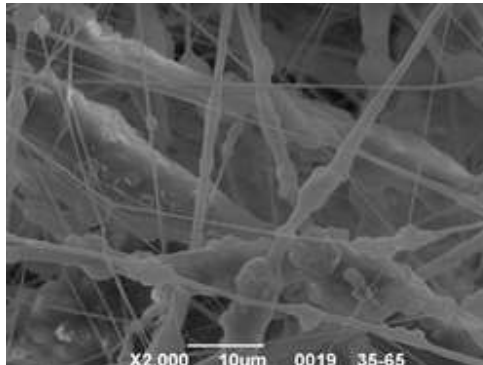
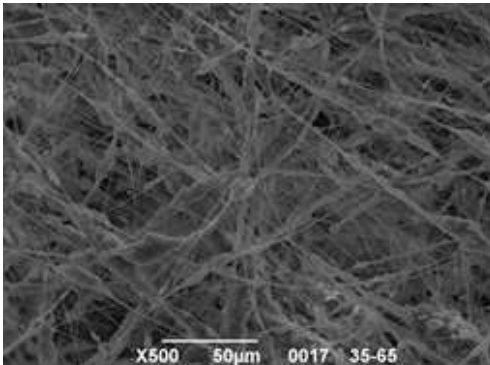
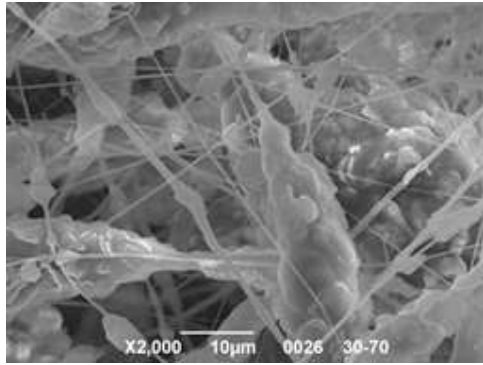
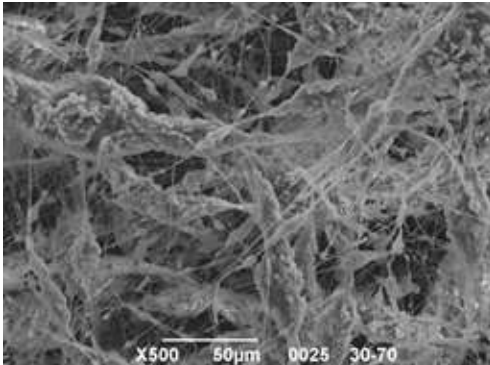
3.3 Entwicklung von hydrophoben Nanofasermembranen

Für die Herstellung von hydrophoben Membranen wurde Polyvinylidenfluorid (Kynar® 500) mit 15 Gew.-% in DMF und Aceton (2:1) gewählt. Dieser Lösung wurden größere Mengen mikronisiertes PolyTetraFluorEthylen (PTFE) (Lineplus PF100 von Maflon) zugesetzt, um ein Verhältnis von Polymer (PVDF)/Partikel (PTFE) von 75:25 bis 30:70 zu erhalten. Die resultierenden Suspensionen wurden über Nacht gerührt und dann unter folgenden Bedingungen elektrogewoben:

- ✓ Tension: 12 kV;
- ✓ Ago: 22G o 18G;
- ✓ Abstand der Elektroden: 20 cm;
- ✓ Umfang: 1,2 ml/h;
- ✓ UR%: > 75%;
- ✓ Temperature: 23°C;

Es wurde eine REM-Charakterisierung durchgeführt, und die repräsentativsten Schlibfbilder sind im Folgenden zusammengefasst:

PVDF:PTFE	Immagini SEM	
Nur PVDF lose		
75:25		

50:50		
40:60		
35:65		
30:70		

Die Analyse der REM-Bilder zeigt, dass sich mit zunehmender PTFE-Menge in der Lösung immer mehr Agglomerate an den Fasern bilden und diese immer größer werden.

In der Referenzmembran sind die Durchmesser der Fasern homogen; wenn jedoch das Additiv hinzugefügt wird, verdicken sich einige Fasern, während andere ihren Durchmesser beibehalten.

Theoretisch sollte das Ergebnis umso besser sein, je größer der PTFE-Anteil ist, d. h. die Hydrophobie der Membran nimmt mit der Menge des Zusatzstoffs in der Lösung zu. Diese Theorie wurde jedoch teilweise durch Kontaktwinkeltests widerlegt, die gezeigt haben, dass die Zugabe von mikronisiertem PTFE zu einem teilweisen Verlust der charakteristischen Struktur von Matrizen auf Nanofaserbasis führt, was eine leichte Verringerung ihrer Hydrophobie zur Folge hat.

PVDF:PTFE	Wasser-Kontaktwinkel [°]	Kontaktwinkel von Diiodmethan [°]	Oberflächenspannung [mN/m]
Solo PVDF	145±0,6	120,6±0,2	3,43
75:25	130,4±0,5	109,5±0,1	5,62
50:50	136,4±0,3	98,9±0,1	10,70
40:60	125,1±0,2	123,4±0,1	3,45
35:65	134,4±0,3	121,5±0,2	2,86
30:70	133,6±0,4	119,2±0,2	3,28

Die Forschung an diesem Punkt verfolgte zwei Ansätze:

- ✓ Die Suche nach geeigneten Additiven, die der PVDF-PTFE-Matrix durch ein Tauchverfahren zusätzliche Hydrophobie verleihen
- ✓ Die Modifizierung der PVDF-PTFE-Formulierung durch Zugabe eines weiteren thermoplastischen Polymers, thermoplastisches Polyurethan (TPU), in einer 20-prozentigen Lösung in DMF, um der Membran eine größere Elastizität zu verleihen. Es wurden verschiedene Elektrosponnverfahren getestet, nämlich:

1. der beiden getrennten Suspensionen/Lösungen (PVDF:PTFE=35:65 /TPU gleichzeitig)
 2. der beiden vor dem Elektrosponnen gemischten Suspensionen/Lösungen (PVDF:PTFE=35:65 /TPU gemischt)
 3. Koaxiales Elektrosponnen von PVDF:PTFE=35:65 und TPU-Systemen
- Di seguito si riportano i risultati ottenuti.

Gleichzeitiges Elektrosponnen von PVDF:PTFE=35:65 /TPU-Systemen

Das System für die gleichzeitige Abscheidung ist wie folgt aufgebaut: ein zylindrischer, rotierender Verteiler ist zentral in einem Kasten angeordnet; an seinen Seiten befinden sich die beiden Pumpen, die so ausgerichtet sind, dass sowohl die Polyurethan- als auch die PVDF/PTFE-Suspension auf dem Verteiler abgeschieden werden können; leicht versetzt befindet sich eine Platte zum Erhitzen von Wasser in einem Kristallisator, um die Feuchtigkeit zu erhöhen. Der Kollektor ist mit Aluminiumpapier abgedeckt, so dass die Membran abgezogen, in das Additiv getaucht und über dem technischen Gewebe getrocknet werden kann.

Die Betriebsbedingungen für diese Ablagerung sind:

PVDF-PTFE

- ✓ Spannung: 19 kV;
- ✓ Nadelstärke: 18G;
- ✓ Abstand der Nadel vom Kollektor: 20 cm;
- ✓ Durchflussmenge: 1 ml/h;
- ✓ Luftfeuchtigkeit: 80-85%;
- ✓ Temperatur: 25°.

TPU

- ✓ Spannung: 14 kV;
- ✓ Nadelstärke: 27G;
- ✓ Abstand der Nadel vom Kollektor: 20 cm;
- ✓ Durchflussmenge: 1 ml/h;
- ✓ Luftfeuchtigkeit: 80-85%;
- ✓ Temperatur: 25°.

Während der morphologischen Charakterisierung war es auch möglich, das Fluor zu kartieren (blaue Bereiche in Abbildung 21), was zeigte, dass das meiste Fluor in der Nähe der größeren, mikronisierten PTFE-Agglomerate konzentriert ist, die die Fasern umgeben.

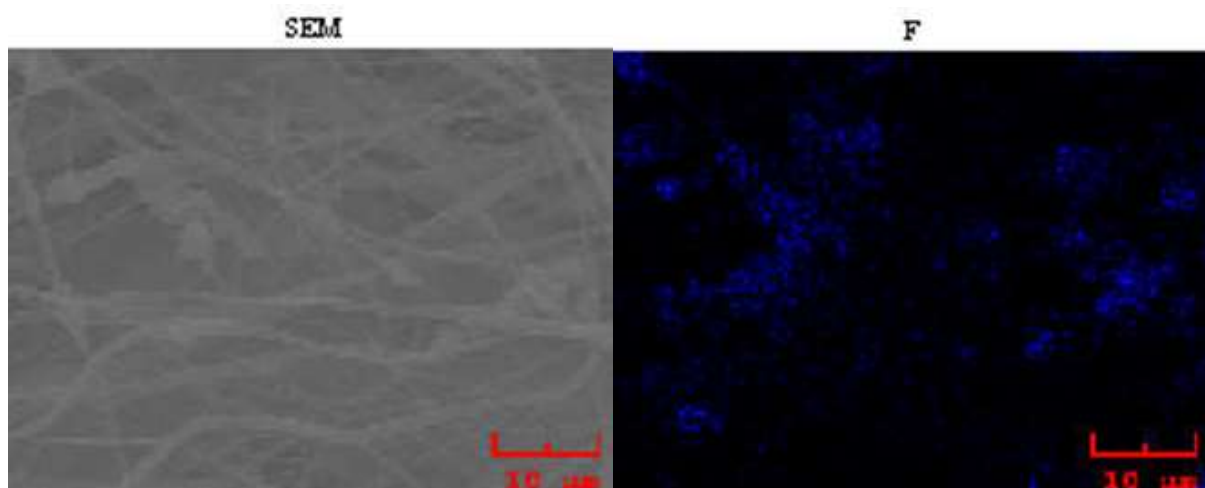


Abbildung 126. Links: REM-Aufnahme mit SE-Detektor; Rechts: Fluorkarte (blaue Zonen) der gleichen Probe

Eintauchen in fluorierten Zusatzstoff

Die resultierenden Membranen wurden mit zwei fluorierten Additiven behandelt, HEXAFOR 6282, einem reinen fluorierten Methacrylatpolymer, und HEXAFOR 6242, einem fluorierten Methacrylat auf Wasser-Isopropanol-Basis. Es wurden drei verschiedene Versuche durchgeführt: ein Tauchgang nur in HEXAFOR 6282; ein Tauchgang nur in HEXAFOR 6242; ein Tauchgang in beiden Additiven.

✓ **HEXAFOR 6282**

Die PVDF-PTFE-Membran mit gleichzeitiger Zugabe von TPU wurde mit Hilfe eines Metallnetzes in das innere Additiv getaucht, um sie zu stützen und sicherzustellen, dass sie gleichmäßig beschichtet wurde. Vom Netz wurde es auf den schwarzen Stoff übertragen, auf dem es einige Stunden lang im Ofen bei 70° getrocknet wurde. Die Farbe wurde nach dem Trocknen blassweiß und tendierte ins Gelbliche, was auf die Hitze des Ofens, die die Membran beschädigt haben könnte, oder auf den Kontakt mit dem Drahtgeflecht zurückzuführen ist. Obwohl er trocken war, blieb er relativ weich.

✓ **HEXAFOR 6242**

Die gleiche Membran, die durch gleichzeitiges Elektrosplennen der beiden Materialien hergestellt wurde, wurde in den Wasser-Isopropanol-Zusatz getaucht. Diesmal war es nicht möglich, das Sieb als Träger zu verwenden, da das Additiv nur oberflächlich wirkte. Wenn die Membran mit der Flüssigkeit in Berührung kam, wurde sie nicht nass, sondern blieb auf der Oberfläche und löste sich vom Sieb. Daher wurde sie ohne Unterstützung mit Hilfe von zwei Zangen eingetaucht, damit die Flüssigkeit jeden Punkt der Membran erreichen konnte, und dann auf das technische Gewebe übertragen. Einige Stunden im Ofen bei 70° getrocknet, blieb es weiß und wies keine Mängel im Gewebe auf. Der einzige Mangel war die erworbene Steifigkeit, ein Faktor, der die elastische Widerstandsfähigkeit der Membran beeinträchtigen könnte.

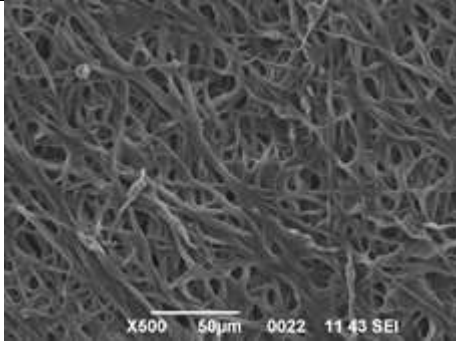
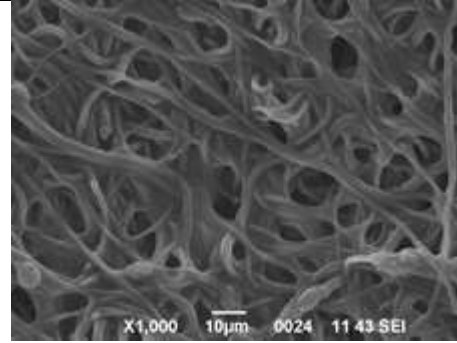
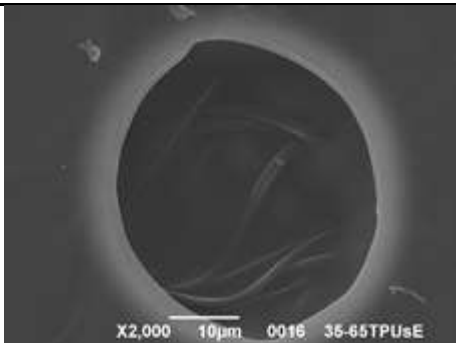
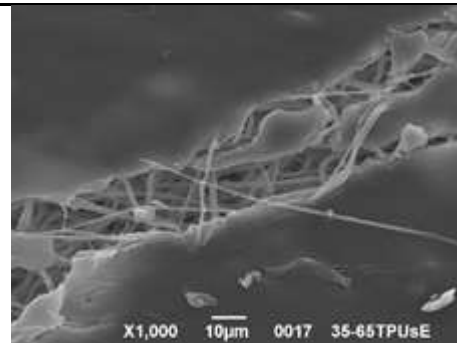
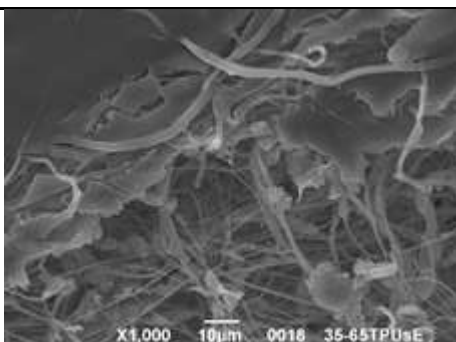
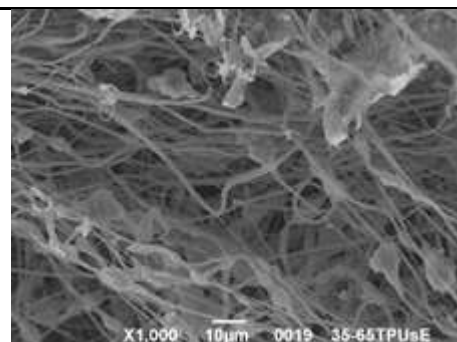
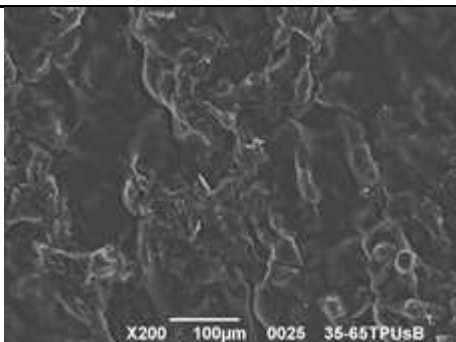
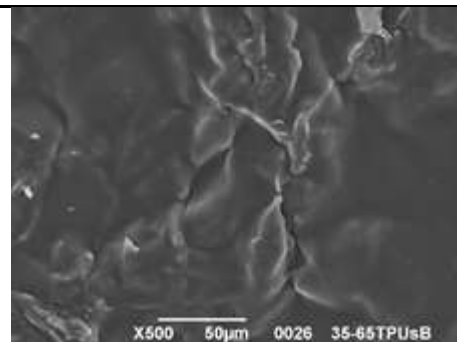
✓ **Doppelte Behandlung**

Die Probe wurde zunächst über ein Drahtgeflecht in den Zusatzstoff 6282 getaucht, auf das schwarze Gewebe gelegt und kurzzeitig im Ofen bei 70° getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Additiv 6242 darauf gestrichen und an der Luft getrocknet. Das Ergebnis dieser Kombination ist eine Membrane von gebrochen weißer Farbe, ohne Webfehler und leicht steif.

Im nächsten Abschnitt werden die elektronenmikroskopischen Bilder gezeigt, die die soeben dargestellten Proben charakterisieren.

MORPHOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG

Die folgenden Bilder wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen und zeigen sehr deutlich die Ergebnisse der verschiedenen Behandlungen.

<p>Interner Zusatzstoff</p>	 <p>Abbildung 1</p>	 <p>Abbildung 2</p>
<p>Externer Zusatzstoff</p>	 <p>Abbildung 3</p>	 <p>Abbildung 4</p>
	 <p>Abbildung 5</p>	 <p>Abbildung 6</p>
<p>Interner+externer Zusatzstoff</p>	 <p>Abbildung 7</p>	 <p>Abbildung 8</p>

In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind die Membranfäden mit einem Zusatzstoff bedeckt, der die Fasern nicht nur teilweise zusammenhält, sondern auch einen großen Teil des Innenraums einnimmt, wobei eine gewisse Porosität erhalten bleibt.

Abbildung 3 zeigt dagegen ein Loch, das zur Oberfläche der in wässriges Additiv getauchten Membran gehört und aus dem man die darunter liegenden Fäden erkennen kann. Es ist offensichtlich, dass dieser Zusatzstoff einen Film gebildet hat, der die gesamte Membran bedeckt, was in Abbildung 4 noch deutlicher zu sehen ist, wo zwei Lappen des Zusatzstoffs zu erkennen sind, zwischen denen sich ein Band aus Polymerfasern befindet. Die beiden Klappen sind das Ergebnis eines Risses auf der Oberfläche, der durch den Wassersäulentest entstanden ist. Wenn man das Faserband genau analysiert, kann man feststellen, dass es sowohl TPU-Fasern gibt, die einheitlich sind und einen größeren Durchmesser haben, als auch PVDF-PTFE-Fasern, die durch das Vorhandensein von PTFE-Mikropartikeln zwischen den Fasern gekennzeichnet sind. Die beiden Materialien sind aufgrund der gleichzeitigen Ablagerung auf dem Kollektor nicht klar zu unterscheiden.

Die letzten beiden Abbildungen (7 und 8) zeigen dagegen die Einlagerung in beide Zusatzstoffe. Das Ergebnis ist kaum zu bezweifeln, da sich beim letzten Eintauchen in das Additiv Hexafor 6242 ein kompakter, zusammenhängender und undurchsichtiger Film gebildet hat, hinter dem keine Fasern zu erkennen sind. Man kann sich nur vorstellen, dass hinter dieser Schicht die Fasern liegen, die in den Zusatzstoff Hexafor 6282 getaucht sind, wie in Abbildung 1 oder 2.

WASSERSÄULENTTEST

Nach der Herstellung und Charakterisierung wurden die Membranen schließlich im Wassersäulentest getestet, der es uns ermöglicht, durch eine Druckmessung zu verstehen, wie viel Meter Wassersäule die Polymerstruktur aushalten kann, bevor sie nachgibt und reißt.

Am wenigsten effizient war die Membran mit dem externen Zusatzstoff. Eine zu hohe Steifigkeit der Struktur beeinträchtigte nämlich die Elastizität der Fasern und die Widerstandsfähigkeit gegen Wasserdruck. Innerhalb von Sekunden nach dem Öffnen des Luftkanals gab die Membran nach.

Wesentlich besser war das Verhalten der Membran, die nur in das interne Additiv getaucht war. Bei dieser Probe war der elastische Beitrag des Polyurethans deutlicher zu erkennen: Unter Druck schwoll die Membran deutlich an, bevor sie bei 0,1 bar (1 m Wassersäule) nachgab.

Am zufriedenstellendsten war jedoch der Test der Membran mit beiden Zusatzstoffen. Da es nicht zu starr ist, konnte es elastisch auf den Wasserdruck reagieren, anschwellen und dank der äußeren TPU-Schicht dem Druck viel länger standhalten als die anderen Proben. Sobald der Druckwert von 0,1 bar erreicht war, wurden die Fasern und die gesamte Struktur für einige Sekunden unter Spannung gesetzt. Nach einigen Sekunden wurde der Druck erhöht, und bei 0,15 bar bildete sich das erste Tröpfchen auf der Oberfläche.

Elektrospinnen des Systems (PVDF-PTFE=35:65/TPU mixed)

Eine Membran wurde durch Elektrospinnen der PVDF-PTFE-Lösung in Mischung mit TPU im Verhältnis PVDF-PTFE:TPU=55:45 hergestellt.

Der einzige Unterschied besteht darin, dass zwei Spritzen mit derselben Lösung in die beiden verwendeten Pumpen eingesetzt wurden, um in kürzester Zeit eine dickere Probe zu erhalten.

Die Betriebsbedingungen waren:

- ✓ Spannung: 16 kV;
- ✓ Nadelstärke: 18G;
- ✓ Abstand der Nadel vom Kollektor: 20 cm;
- ✓ Durchflussmenge: 1,5 ml/h;
- ✓ Luftfeuchtigkeit: 85%;
- ✓ Temperatur: 25°.

MORPHOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG

Bei der Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) (Abbildung 22) konnte festgestellt werden, dass die Abscheidung zufriedenstellend verlief. Die Fasern haben eine mittlere Größe zwischen der von einfachem TPU und einfachem PVDF-PTFE, mit einer gewissen Agglomeration aufgrund des Vorhandenseins von PTFE-Partikeln.

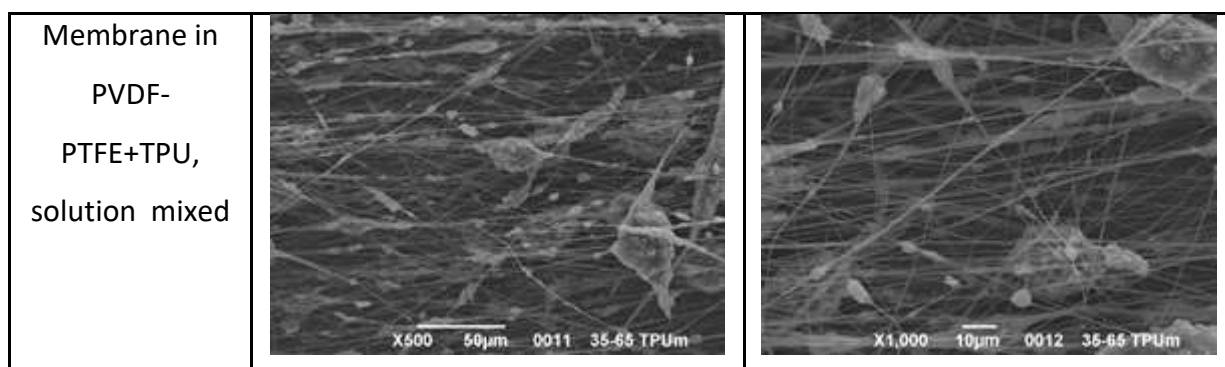


Abbildung 127 Mikroskopische Aufnahmen der PVDF-PTFE+TPU-Mischmembran

Koaxiales Elektrospinnen

Beim koaxialen Elektrospinnen können Fasern koaxial gesponnen werden, d. h. eine Faser besteht aus einem Kern und einer äußeren Hülle. Beim Elektrospinnen werden daher die beiden Lösungen PVDF-PTFE und TPU getrennt verwendet, um zwei verschiedene Arten von Fasern mit ihren jeweiligen Eigenschaften zu erzeugen.

Zunächst wurden zahlreiche Versuche zum koaxialen Elektrosponnen durchgeführt, um die richtigen Betriebsbedingungen und die ideale Membranbeschaffenheit zu finden.

Die Hauptprobleme bestanden darin, dass sich unter bestimmten Betriebsbedingungen oft nur eine Art von Fasern bildete, was dazu führte, dass die Nadel mit der zweiten Lösung blockiert wurde.

Außerdem wurden unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten der beiden Lösungen getestet, je nachdem, ob sie intern oder extern elektrogewoben werden sollten, so dass die richtigen Betriebsbedingungen für diese Konfigurationen gesucht werden mussten.

Abschließend wurde beschlossen, zwei verschiedene Konfigurationen zu untersuchen, die die besten Ergebnisse zu liefern schienen:

- ✓ Koaxialmembran mit internem TPU bei 0,1ml/h und externem PVDF-PTFE bei 0,5ml/h;
- ✓ Koaxiale Membran mit innerem PVDF-PTFE bei 0,1ml/h und äußerem TPU bei 0,5ml/h. Con entrambe le configurazioni, è stato utilizzato un collettore fisso rettangolare sul quale sono stati fissati due vetrini che serviranno per fare le analisi al microscopio confocale.

Die Betriebsbedingungen für die beiden Konfigurationen sind nahezu identisch, abgesehen von einigen geringfügigen Temperaturkorrekturen beim Elektrosponnen:

- ✓ fester rechteckiger Kollektor mit Schiebern;
- ✓ Luftfeuchtigkeit: > 80%;
- ✓ Temperatur: 20 - 25°C;
- ✓ Spannung: 15kV;
- ✓ Abstand zwischen Nadel und Kollektor: 20 cm.

Diese Betriebsbedingungen waren die besten für diese Art des Elektrosponnens; sie funktionierten immer sehr gut und ergaben einen sichtbaren und konstanten Taylor-Kegel mit einem stabilen Fluss, der ausgezeichnete Membranen produzierte.

Koaxialmembran TPU innen, PVDF-PTFE außen

Bei der Herstellung dieser Membran wird das TPU intern mit einer Flussrate von 0,1 ml/h und die PVDF-PTFE-Lösung extern mit einer Flussrate von 0,5 ml/h elektrogewoben.

Den beiden Lösungen werden zwei Fluorophore zugesetzt, so dass die zugehörigen Fasern unter dem Konfokalmikroskop beobachtet werden können. Die Fluoreszenz der Fasern ist dann erforderlich, um nachzuweisen, dass beim Elektrosponnen tatsächlich koaxiale Fasern entstanden sind.

Daher wurden der TPU-Lösung 2,9 mg Methoxycumarin und der PVDF-PTFE-Lösung 6,6 mg Carboxyfluorescein zugesetzt. Das dem TPU zugesetzte Methoxycumarin emittiert bei blauen Wellenlängen, genauer gesagt wird es bei 360 nm angeregt und emittiert bei 410 nm, während Carboxyfluorescein bei 492 nm angeregt wird und bei 518 nm im grünen Bereich emittiert. Durch die Zugabe von Carboxyfluorescein wird die PVDF-PTFE-Lösung gelb gefärbt, und da PVDF-PTFE extern mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 ml/h elektrogewoben wird, erhält die

resultierende Membran ebenfalls einen leichten gelben Schimmer. Methoxycumarin hingegen färbte die TPU-Lösung nicht, obwohl es sich um eine transparente Basislösung handelt.

Insgesamt ist die Membran gut gelungen und hat die Dias gut abgedeckt. Das Elektrosponnen dauerte sogar zu lange, so dass eine sehr dicke Membran entstand.

Die Membranproben wurden dann unter dem REM-Elektronenmikroskop analysiert.

Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen Bilder der Membran bei verschiedenen Vergrößerungen:

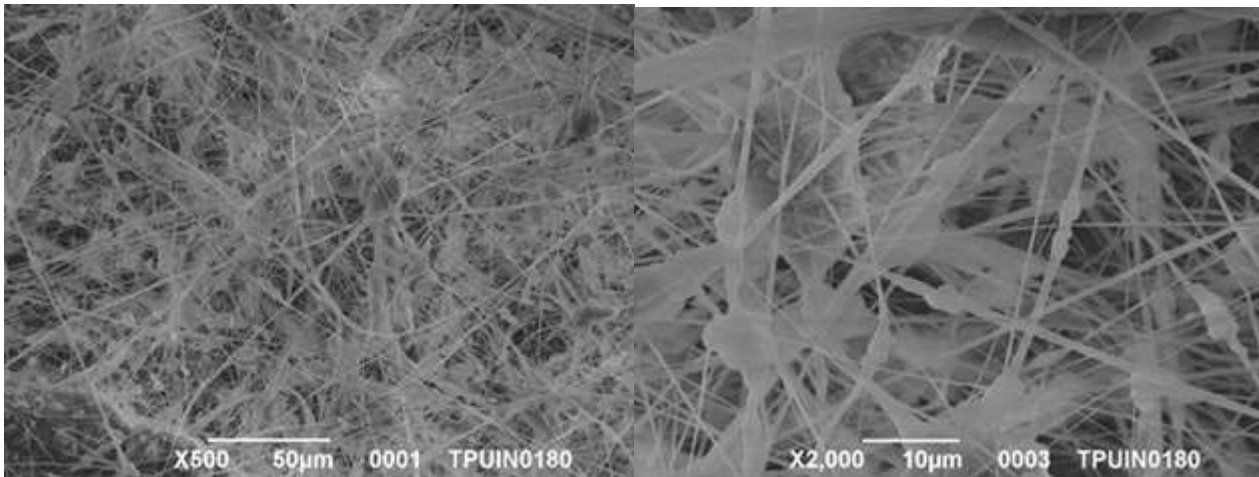
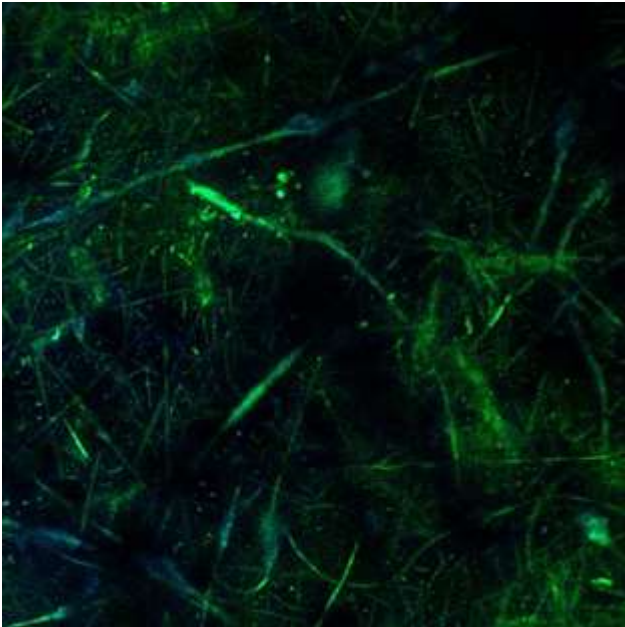


Abbildung 128 Koaxiale Membran TPU in, PVDF-PTFE out. X500. Abbildung 129 Koaxiale Membran TPU in, PVDF-PTFE out. X2000.

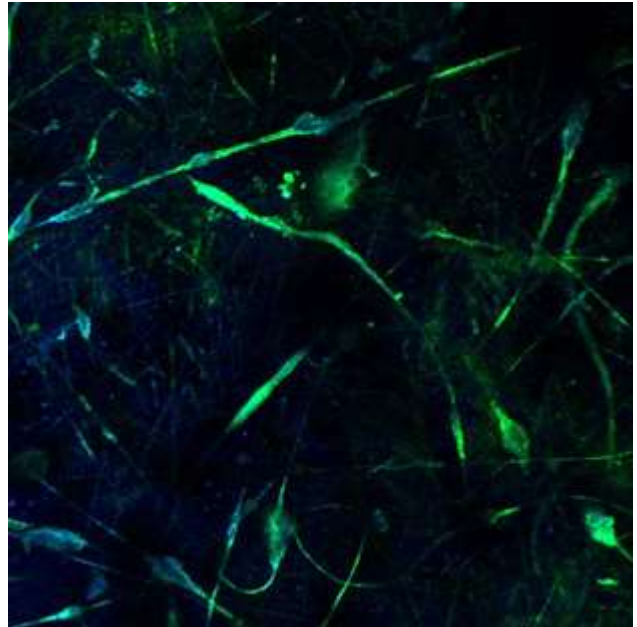
Auf diesen Bildern ist zu erkennen, dass die Membran reich an Fasern ist. Da das PVDF extern ist, sind die sichtbaren Fasern dünn und haben ein steiferes Aussehen als die TPU-Fasern, die zuvor beim doppelten Elektrosponnen gesehen wurden. In diesem Fall sind die TPU-Fasern nicht zu sehen, da sie sich im Inneren der PVDF-Fasern befinden. Stattdessen sind die PTFE-Partikel zwischen den Fasern deutlich zu erkennen.

Es wurde auch ein Test zur Überprüfung der Koaxialität der Fasern mittels REM durchgeführt, der jedoch zu keinen Ergebnissen führte. Es wurde sogar versucht, eine Membranprobe zu zerbrechen, um ihren Querschnitt unter dem Elektronenmikroskop zu betrachten. Es wurde in Erwägung gezogen, die Membran durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff zu versteifen und dann zu versuchen, sie durch einen sauberen Schnitt zu brechen. Die REM-Aufnahmen dieser Schnitte ergaben jedoch keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die Fasern in den beiden Schnittflächen verdreht und miteinander verschmolzen waren. Diese Technik könnte theoretisch nur funktionieren, wenn ein sauberer und präziser Schnitt der Membran mit einer geeigneten Maschine oder einem geeigneten Gerät durchgeführt werden könnte. Ein solch präziser Schnitt ist manuell nicht möglich, daher muss die Koaxialität der Fasern durch konfokale Mikroskopie überprüft werden.

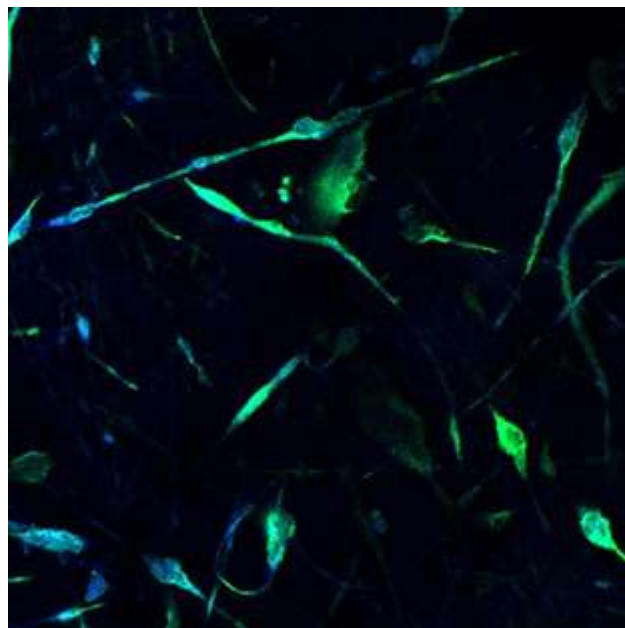
Einige durch konfokale Mikroskopie gewonnene Bilder sind in Tabelle 3.1 dargestellt:



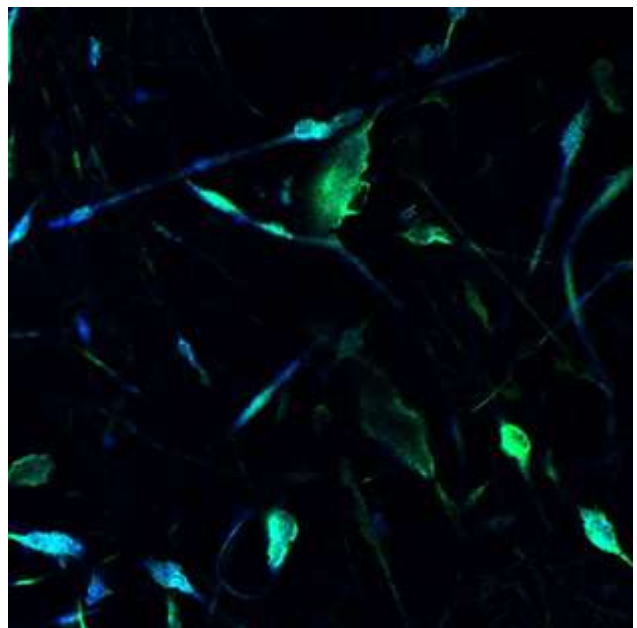
Asse z: slide 2/12



Asse z: slide 4/12



Asse z: slide 6/12



Asse z: slide 7/12

Tabella 3.1

Die in Tabelle 3.1 gezeigten Bilder sind Teil eines Bildbestandes von 12 Dias, die mit 63-fachem Zoom aufgenommen wurden. Die Dias sind Fotos von verschiedenen Ebenen auf der z-Achse. Jeder Objektträger

entspricht einer Ebene von etwa 2 Mikrometern, so dass der gesamte Bestand einen Membranabschnitt von etwa 24 Mikrometern darstellt.

Anhand der vier gezeigten Dias ist zu erkennen, dass die Fasern zunächst überwiegend grün gefärbt sind, was auf das auf dem PVDF-PTFE abgelagerte Carboxyfluorescein zurückzuführen ist, und dass sich die Farbe mit zunehmender Bewegung entlang der z-Achse ins Blaue ändert. Die mit der konfokalen Mikroskopie gewonnenen Bilder scheinen daher die Koaxialität der Fasern zu bestätigen, da sich sowohl die blauen (mit den TPU-Fasern verbundenen) als auch die grünen (mit den PVDF-PTFE-Fasern verbundenen) Fasern zu überlappen scheinen.

Ein mögliches Problem könnte sein, dass die Strahlung, die das Methoxycumarin anregt, auch das Carboxyfluorescein anregt und dass daher die Überlappung der Farben zu sehen ist, was aber nicht der tatsächlichen Überlappung der Fasern entspricht.

Schließlich wurden einige Membranproben in der DMA charakterisiert, um den Elastizitätsmodul dieser speziellen Membran abzuleiten.

Die DMA-Maschine wurde in den Modus "Kontrollierte Kraft" geschaltet, und das Gerät (Clamp) Tension Film wurde montiert. Der Probekörper besteht aus einem Membranstreifen, dessen Abmessungen bekannt sein müssen (die Länge wird von der Maschine berechnet, während die Breite und Dicke von uns berechnet werden müssen). Das verwendete Programm heißt Kraftrampe und besteht aus einer Kraftsteigerung von 0,1N/min bis zu einer Kraft von 8N, einer Vorspannkraft von 0,01N, die das Gerät für die Durchführung der Analysen benötigt, und schließlich wird die Betriebstemperatur auf 30°C eingestellt, die für die Dauer der Analysen konstant bleibt.

Zu Beginn wird das Gerät bei 30 °C kalibriert und misst dann die Probe, indem nur die Vorlast mit einer Isotherme für 20 Minuten aufgebracht wird. Anschließend wird die Länge des Probekörpers erneut gemessen und die Maschine beginnt, die Kraft mit einer Geschwindigkeit von 0,1 N/min aufzubringen, wobei die resultierende Verformung des Probekörpers gemessen wird.

Die erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind unten dargestellt.

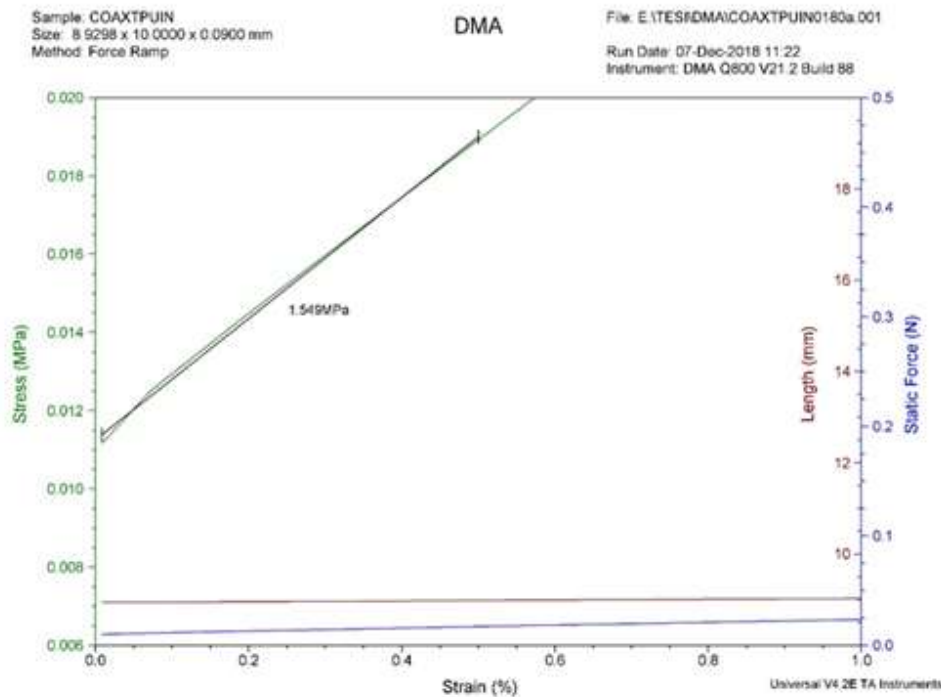


Abbildung 131 Analyse DMA-Membran Koaxial TPU innen, PVDF-PTFE außen

Der berechnete Elastizitätsmodul beträgt: 1.549Mpa. Wie man sieht, schafft es das TPU trotz der Tatsache, dass es nur im Inneren der PVDF-Fasern und in geringerer Menge vorhanden ist, der Membran ein gutes Maß an Belastbarkeit und Elastizität zu verleihen. Der berechnete Elastizitätsmodulwert ist sogar höher als der der durch Doppелелектроспinnen hergestellten Membran.

Koaxiale PVDF-PTFE-Membran innen, TPU außen

In diesem Fall beinhaltet die Membrankombination das Elektrosinnen des PVDF-PTFE intern mit einer Flussrate von 0,1 ml/h und das Elektrosinnen des TPU extern mit einer Flussrate von 0,5 ml/h.

Auch hier wurde zunächst Methoxycumarin dem TPU und Carboxyfluorescein dem PVDF-PTFE zugesetzt. Die mit dem Konfokalmikroskop gewonnenen Bilder ähneln denen, die im vorherigen Abschnitt analysiert wurden, und scheinen ebenfalls die Koaxialität der Fasern zu bestätigen. Es bleibt jedoch das Problem, dass die Strahlung, die das Methoxycumarin anregt, auch das Carboxyfluorescein anregen und somit die Ergebnisse beeinflussen kann. Es wurde daher beschlossen, weitere Analysen durchzuführen, indem Methoxycumarin durch einen Fluorophor namens RED CMTPIX ersetzt wurde, der immer einer TPU-Lösung zugesetzt wird und bei roten Wellenlängen emittiert. Genauer gesagt wird es bei 577nm angeregt und emittiert bei 602nm, also sehr viel heller als Carboxyfluorescein, das bei 492nm angeregt wird und bei 518nm im Grünen emittiert.

Die konfokale Analyse mit diesem neuen Fluorophor wurde im Wesentlichen aus zwei Gründen nur für diese Art von Membranen durchgeführt. Der erste Grund ist, dass dieser Membrantyp mit dem inneren PVDF-PTFE und dem äußeren TPU, wie wir später sehen werden, die beste KonAbbildung für das Elektrosinnen war, und der

zweite Grund ist, dass es nicht genug ROTES CMTPX gab, um mehrere Analysen und mehrere Membranen zu machen, also wurde es für die beste Membran gewählt.

Das Elektrosplennen der Membran in dieser KonAbbildung war immer sehr gut mit einem stets vorhandenen, kontinuierlichen und sehr stabilen Taylor-Kegel, der zu einer sehr guten Membran führte.

Nachfolgend sind die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Bilder einiger Membranproben zu sehen:

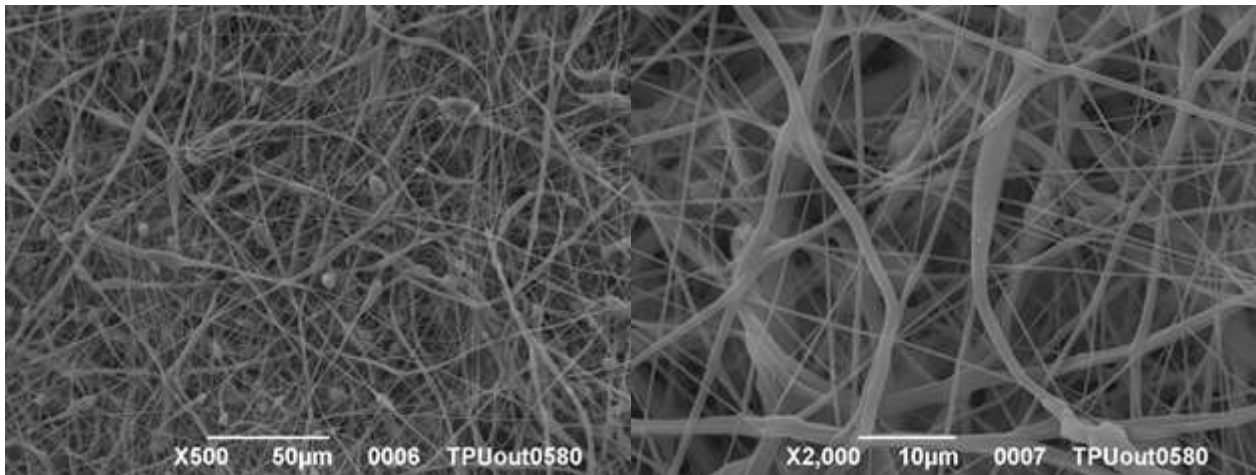


Abbildung 132 Koaxiale Membran PVDF-PTFE in, TPU out. X500. Abbildung 133 Koaxiale Membran PVDF-PTFE in, TPU out. X2000.

Anhand dieser REM-Bilder können wir bestätigen, dass diese KonAbbildung mit dem externen TPU bei 0,5 ml/h die beste KonAbbildung für das Elektrosplennen der Membran ist, nicht nur wegen der hervorragenden Faserbildung, sondern auch, weil der gesamte Elektrosplennprozess sehr gut und problemlos funktionierte.

Wie auf den Bildern zu sehen ist, deckt das TPU die inneren PVDF-PTFE-Fasern sehr gut ab, wodurch grobe, weich" und elastisch aussehende Fasern um sie herum entstehen, die der gesamten Membran eine ausgezeichnete Festigkeit und Elastizität verleihen. Um das Vorhandensein von Fluor in den Fasern und damit das Vorhandensein von PVDF-PTFE zu bestätigen, wurde außerdem der EDX-Mikroanalyse-detektor verwendet, mit dem das SEM ausgestattet ist. Dadurch war es möglich, eine chemische Analyse der Probe durchzuführen und ein Röntgenspektrum zu erhalten, das die chemische Zusammensetzung der Probe anzeigt (Abbildung 28).

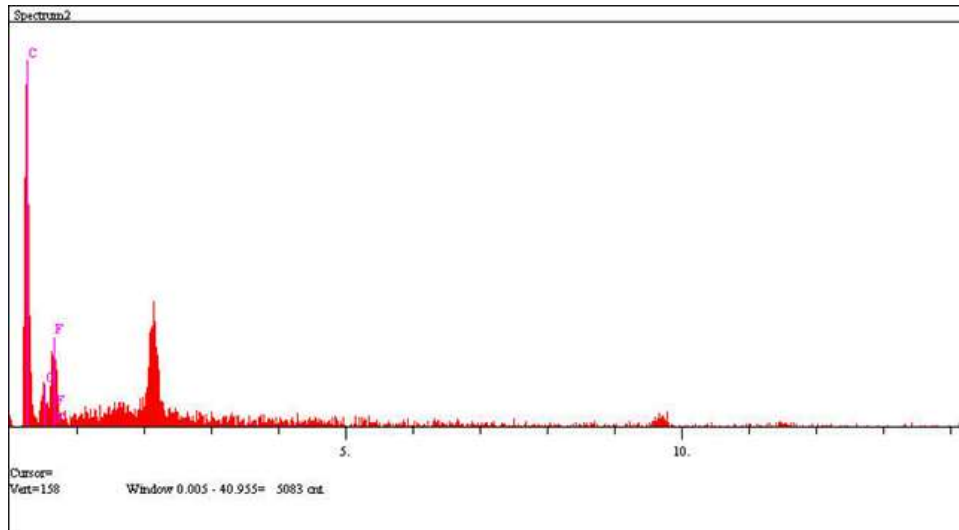
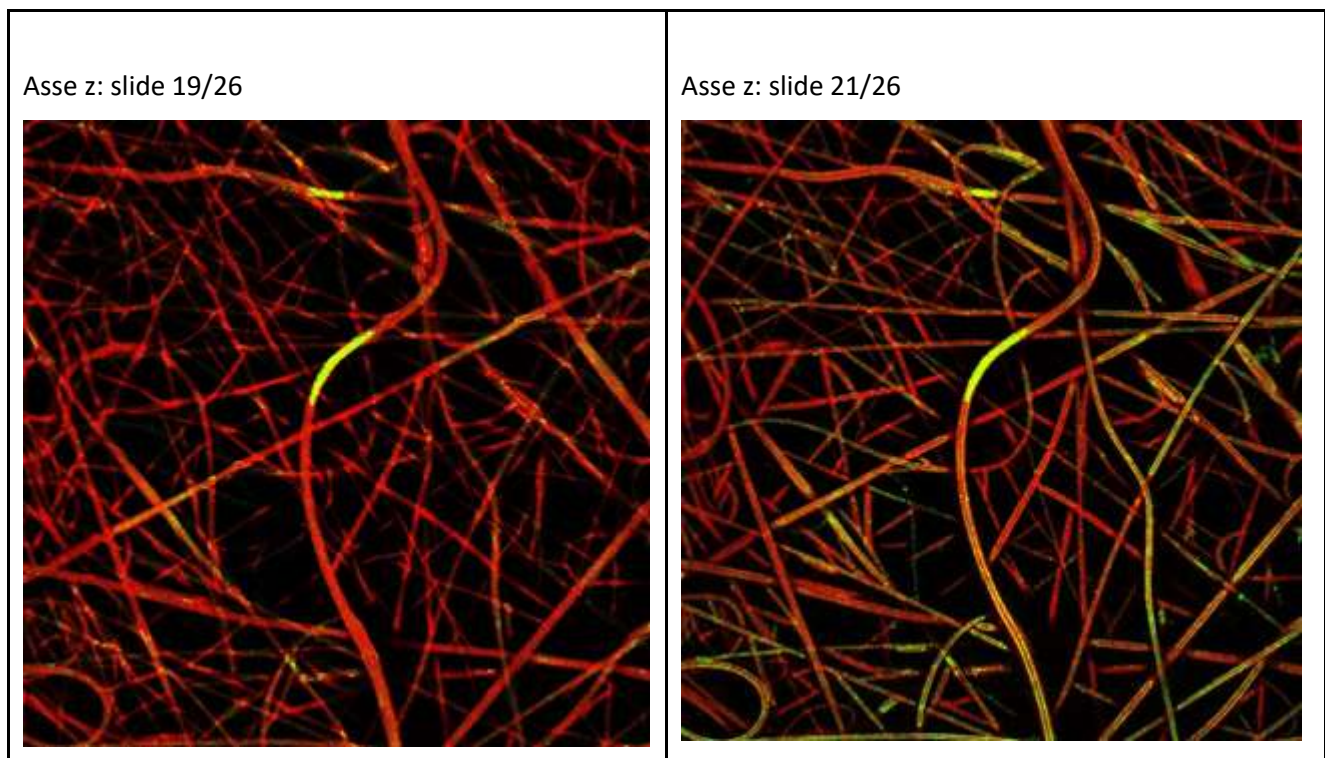


Abbildung 134 SEM: Spektraldetektor für die EDX-Mikroanalyse

Dieses Spektrum bestätigt das Vorhandensein von Fluor und damit von PVDF-PTFE-Fasern.

Die REM-Analysen bestätigten die zuvor gemachte Feststellung, dass diese KonAbbildung die beste Art ist, die Membran zu elektrosplennen. Daher wurden konfokale Mikroskopanalysen dieser Membran mit dem RED CMTPIX-Fluorophor, der das TPU markiert, und mit Carbosiifluorescin, das an die PVDF-PTFE-Fasern gebunden ist, durchgeführt. Die Anregungs- und Emissionsspitzen dieser beiden Fluorophore liegen, wie bereits erwähnt, weit auseinander, so dass sichergestellt werden konnte, dass es in den erhaltenen Bildern nicht zu Interferenzen zwischen den beiden Fluorophoren kommt.

Einige der mit dem konfokalen Mikroskop aufgenommenen Bilder sind in Tabelle 3.2 aufgeführt:



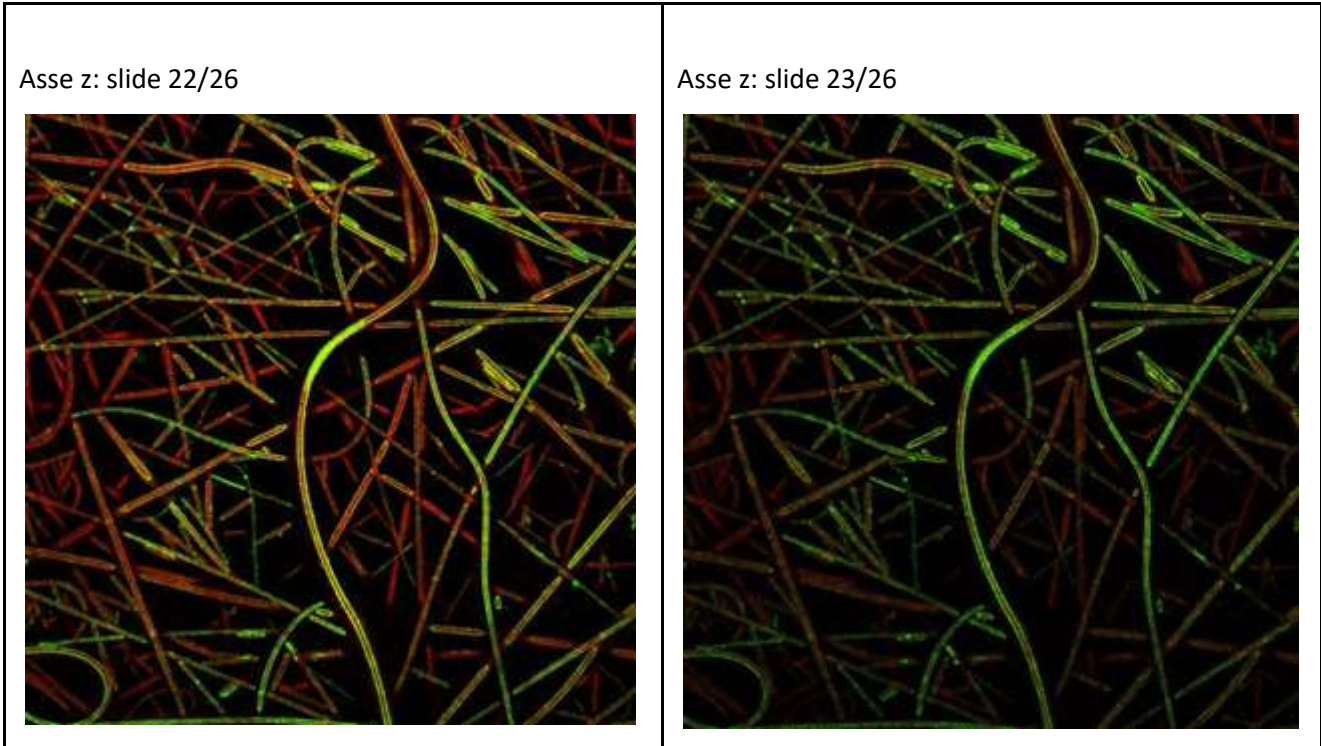


Tabella 3.2

Die in Tabelle 3.2 gezeigten Bilder sind Teil eines Bildbestands mit 26 Dias, die mit 40fachem Zoom aufgenommen wurden. Die Dias zeigen Bilder von verschiedenen Ebenen auf der z-Achse. Jeder Objektträger entspricht einer Ebene von etwa 2 Mikrometern, so dass der gesamte Bestand einen Membranabschnitt von etwa 52 Mikrometern darstellt. Auf den vier Dias ist zu erkennen, dass die Fasern anfangs überwiegend rot gefärbt sind, was auf das ROTE CMTPIX zurückzuführen ist, das auf das äußere TPU aufgebracht wurde, und dass sich die Farbe entlang der z-Achse zu gelb/grün verändert.

Die Analyse ist sehr zufriedenstellend, da die Koaxialität der Fasern nachgewiesen wurde.

Die obigen, sehr scharfen Bilder zeigen sehr gut, dass die grüne Faser (PVDF-PTFE) perfekt auf der roten Faser (TPU) liegt. Die Koaxialität wird auch durch das Auftreten der gelben Farbe hervorgehoben, wo sich die beiden Farben Grün und Rot überschneiden.

Schließlich wurden einige Membranproben an der DMA charakterisiert, um den Elastizitätsmodul dieser speziellen Membran abzuleiten.

Das erhaltene Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist unten dargestellt:

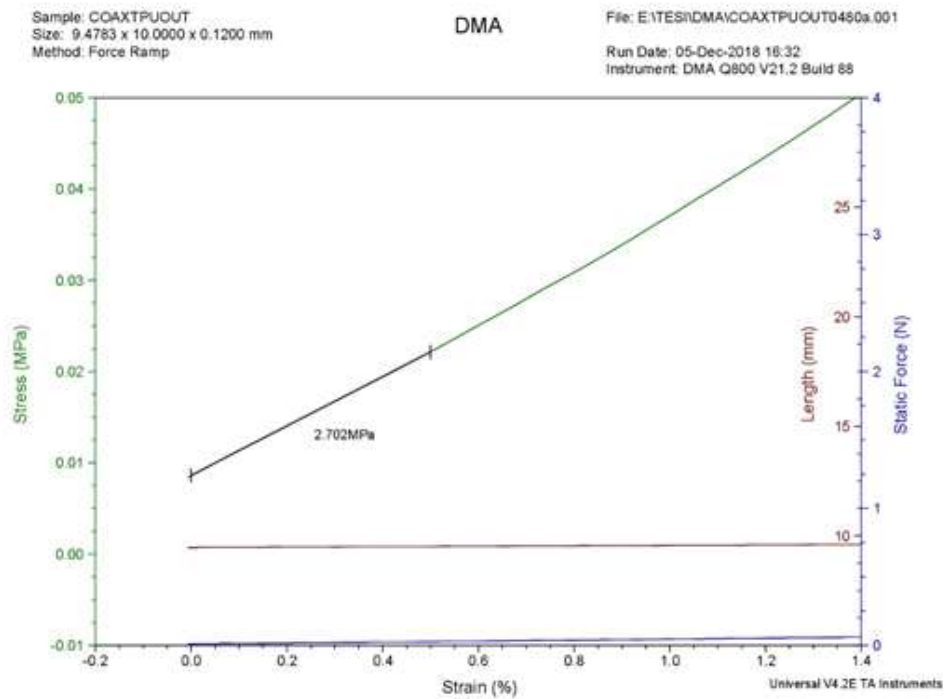


Abbildung 135. Analisi DMA membrana coassiale PVDF-PTFE in, TPU out

Der berechnete Elastizitätsmodul beträgt: 2.702Mpa. In diesem Fall bildet das TPU nicht nur die äußere Faser, sondern ist auch in viel größerer Menge im Inneren der gesamten Membran vorhanden, was bedeutet, dass der berechnete Modul höher ist als bei der ersten koaxialen Membran.

Dieser Membrantyp ist somit derjenige mit dem höchsten Elastizitätsmodul aller untersuchten PVDF-PTFE- und TPU-Verbundmembranen.

3.4 Accoppiamento con tessuti e caratterizzazione mediante test di colonna d'acqua

Die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 hergestellten Membranen wurden an die Projektpartner geschickt, um die Verbindung mit einigen Referenzgeweben zu bewerten. Sobald sie gekoppelt waren, wurden sie mit dem Wassersäulentest charakterisiert (Abbildung 18).



Abbildung 136. Wassersäulentest an gepaarten Proben

Aus den in Tabelle 3.2 dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass sowohl die superabsorbierenden als auch die hydrophoben Membranen zu einer erheblichen Verbesserung der Wassersäule im Vergleich zu dem Gewebe ohne Membran führen.

Material	Druck (bar)/m H ₂ O column (m)
No Membrane	0,3/3
PVDF-PTFE	0,15/1,5
PAAm-co-AAc/PVOH	0,8/8
PVDF-PTFE/ TPU simul.	0,65/6,5
PVDF-PTFE/ TPU mixed	0,15 /1,5