

ALPSPORTEC Projekt Nr. ITAT1027

Abschlussbericht

1	WP3 - KLETTERSEILE	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Zielsetzungen	3
1.3	Analyse des Stands der Technik	4
1.4	Methodik	5
1.5	Ergebnisse – mechanische Tests	9
1.6	Ergebnisse der morphologischen und chemischen Charakterisierung	18
1.7	Photochromatische Faser	53
2	WP4: REIBUNG VON TEXTILIEN	56
2.1	Einleitung und Stand der Forschung	56
2.2	Prüfverfahren - Materialien	58
2.3	Messung der Reibung	59
2.4	Ergebnisse	61
2.5	Prüfverfahren unter Laborbedingungen	63
3	WP5: TEXTILERGONOMIE	66
3.1	Zielsetzungen	66
3.2	Entwicklung von Membranen auf Basis von superabsorbierenden hydrophilen Nanofasern	67
3.3	Entwicklung von hydrophoben Nanofasermembranen	95
3.4	Laminierung mit Stoffen und Charakterisierung durch Wassersäulentest	111

1 WP3 - Kletterseile

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 bietet in den meisten Fällen auch einen echten Schutz vor Verletzungen, Traumata oder in den unglücklichsten Fällen vor dem Tod.

Im Rahmen des Arbeitspakets 3 des AlpSporTec-Projekts wurde besonderes Augenmerk auf den Schutzgrad von Kletterseilen 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 Kletterseilen 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 Auswirkungen 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 Farbveränderung bei Erreichen eines bestimmten Grades der Umwelteinflüsse (UV-Strahlung, Nässe, Kälte, Hitze, ...) aufgrund des normalen Gebrauchs des Seils wird der Benutzer in der Lage sein, die Notwendigkeit eines Seilwechsels zu beurteilen, da der Schutzgrad dementsprechend abnimmt.

1.3 Analyse des Stands der Technik

In der Anfangsphase des Projekts wurde eine Analyse des Stands der Technik bei Seilen und Verbindungsmitteln 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 verschiedenen Seilarten:

- ✓ Statische Schlingen;
- ✓ Statische Rundschlingen;
- ✓ Dynamische Kletterseile;
- ✓ Seile mit geringer Dehnung.

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

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

- ✓ Statische Schlingen:
 - ✓ Aramid-Faser-Schlingen
 - ✓ Polyamid- Schlingen
 - ✓ UHMWPE- Schlingen
- ✓ Dynamische Kletterseile
 - ✓ Polyamid-Halbseile mit DRY-Imprägnierung
 - ✓ Polyamid-Halbseile ohne Imprägnierung
- ✓ Seile mit geringer Dehnung
 - ✓ Polyamid-Schnüre
 - ✓ UHMWPE-Schnüre

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

In der Tat ist es heute üblich, dass die Hersteller von dynamischen Kletterseilen 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 Imprägnierungsmethoden handelt es sich um Behandlungen der Fasern vor der Herstellung des Seils, die deren Hygroskopizität verringern. Wir haben daher beschlossen, die Auswirkungen der Alterung am selben Seiltyp zu untersuchen; einerseits mit Imprägnierung, andererseits ohne. Damit können wir beurteilen, ob diese Behandlung die Struktur des Seils während der Einwirkung von Witterungseinflüssen bewahrt.

1.4 Methodik

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

In der ersten Phase wurde das getestete Material am Lawinensprengturm an der Bergstation des Hafelekars bei Innsbruck ausgestellt.



Abbildung 1

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

Von allen ausgewählten Seilen wurden anschließend in regelmäßigen Abständen von etwa zwei Wochen kleine Proben zur Analyse in den Labors der Universität Padua entnommen.

Bei der dort durchgeführten Analyse handelte es sich um eine FTIR-Analyse (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie): durch diese chemisch-physikalische Analyse wurde das Auftreten von Photoabbaueffekten aufgrund der UV-Exposition überprüft.

Parallel zu dieser Untersuchungsmethode wurden mit zwei verschiedenen Testmethoden auch mechanische Analysen an den exponierten Seilen durchgeführt.

- ✓ Mechanische Hochgeschwindigkeits-Zugversuche an den freiliegenden Strängen und Seilfasern;
- ✓ Mechanische Tests an den Seilen in ihrer eigentlichen Konstruktion.

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

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

Unter den verschiedenen durchgeführten Tests zur mechanischen Widerstandsfähigkeit war der dynamische Test, der an Kletterseilen gemäß der Europäischen Norm EN 892:2012 + A1:2016 durchgeführt wurde, am aussagekräftigsten.

Die Prüfung erfolgte durch den freien Fall einer Masse von 55 kg mit einem Fallfaktor von etwa 2 auf ein Seilstück, das an einem festen Punkt befestigt war und durch eine Öffnung mit einem definierten Radius führt, der einen Karabiner simuliert. Die Falltests wurden in Abständen von 5 Minuten so lange wiederholt, bis das geprüfte Seil brach.

Dynamische Tests an Kletterseilen 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, wie oben beschrieben, durchgeführt.

Die statische Festigkeitsprüfung von statischen Schlingen 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 Kletterseilen durchgeführt.

In diesem Zusammenhang wurde eine Zusammenarbeit mit dem Centro Studi Materiali e Tecniche (Forschungszentrum für Materialien und Techniken) des italienischen Alpenvereins (CAI) 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 durch einen Knoten geschliffen;
- ✓ Die Proben wurden 2000 Meter lang durch einen Knoten geschliffen;
- ✓ Die Proben wurden 3000 Meter lang durch einen Knoten geschliffen.

Diese Art der Konditionierung wurde in Anbetracht der Tatsache durchgeführt, dass das Halbseil das am meisten beanspruchte Sicherungsmittel beim Klettern ist: Da es sich um eine Reibung von Seil auf Seil mit einer aufgebrachtten 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 Hydrophobizität der Oberfläche.

Die Kontaktwinkelmessung wurde durchgeführt, um festzustellen, ob die mechanische Abnutzung die Hydrophobizität der Kletterseile selbst beeinflusst.

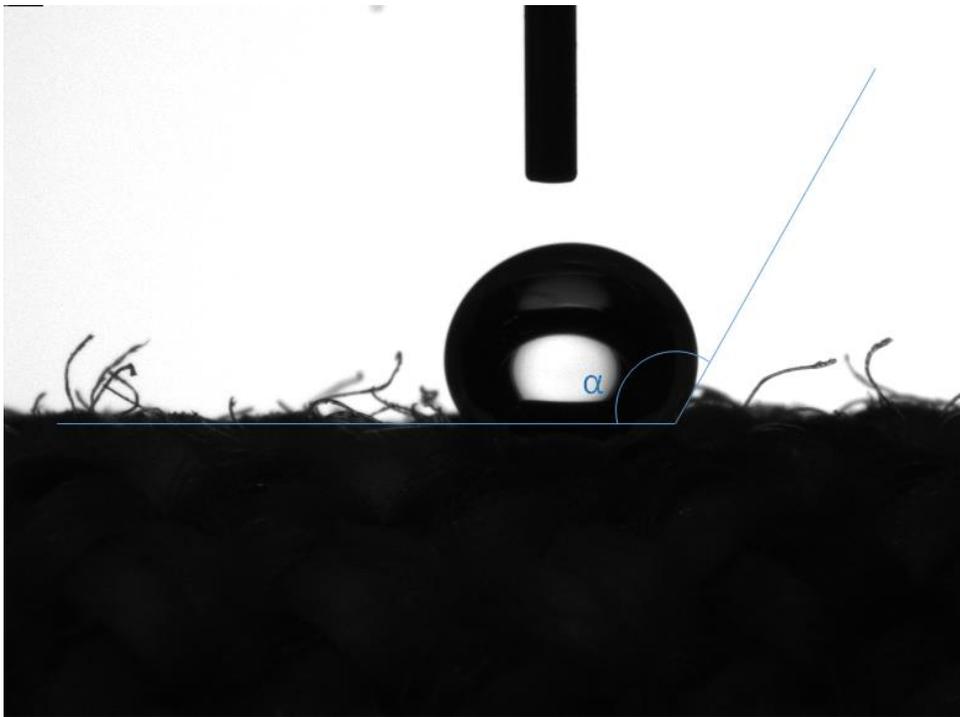


Abbildung 3

Dynamische Kletterseile bestehen aus einer 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 kleinster 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.

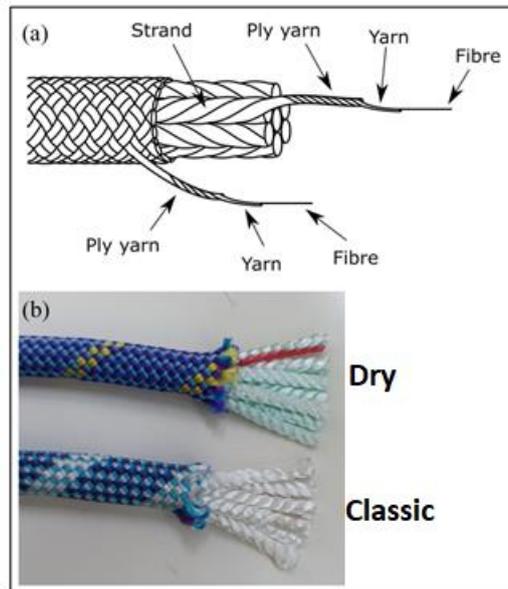


Abbildung 4

Obwohl im Wesentlichen die gleichen Seilmodelle (Dry und Classic) verwendet wurden, war ihre Konstruktion leicht unterschiedlich. Das unbeschichtete Seil (Classic) hat sechs Litzen im Kern, während der Kern 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/Sprühhalterungsmaschine 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 Unterprüfungen (FTIR, UV-VIS, mechanische Prüfungen) entnommen.

1.5 Ergebnisse – mechanische Tests

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

- ✓ Dynamische Prüfungen an Kletterseilen nach der Europäischen Norm EN 892
- ✓ Statische Prüfungen an Kletterseilen 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 war.

Parallel zu den Prüfungen an Proben, die der Umwelalterung 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 Seilriss und die auf den Benutzer übertragene Last beim ersten Sturz.

Diese beiden Größen werden für die Norm EN892 gemessen und müssen folgende Werte erreichen, um die Konformität eines Kletterseils zu gewährleisten:

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

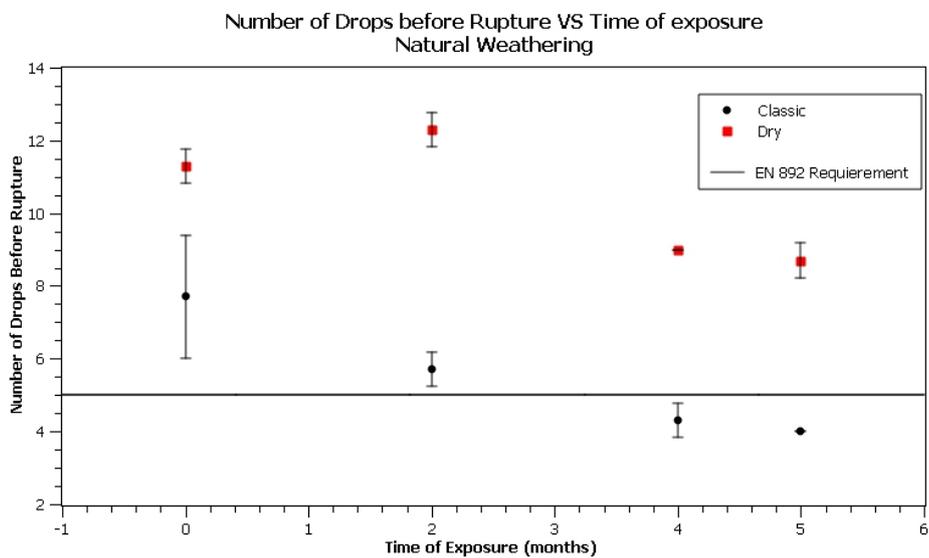


Abbildung 5

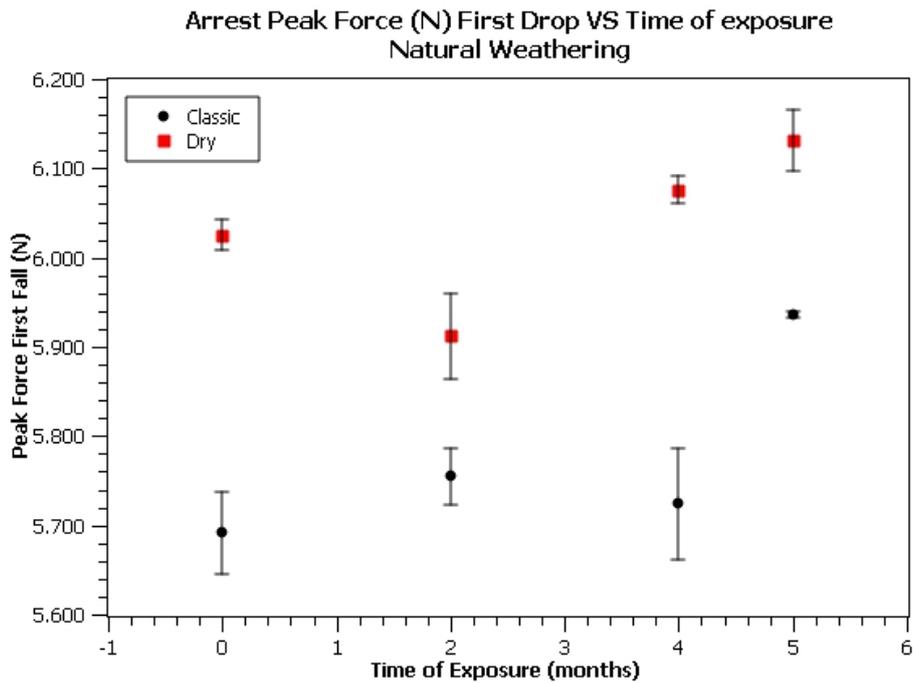


Abbildung 6

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 Zahl der Stürze vor dem Riss von Seilen ohne Imprägnierung nach nur 4 Monaten Exposition halbiert, was ebenfalls dazu führt, dass die Anforderungen der Europäischen Norm EN 892 nicht mehr 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 Maximalkraft 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 Kletterseilen wurden auch Tests zur mechanischen Abnutzung mit Hilfe des CSMT durchgeführt (siehe vorheriges Kapitel für Referenzen).

Unter der Annahme, 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.

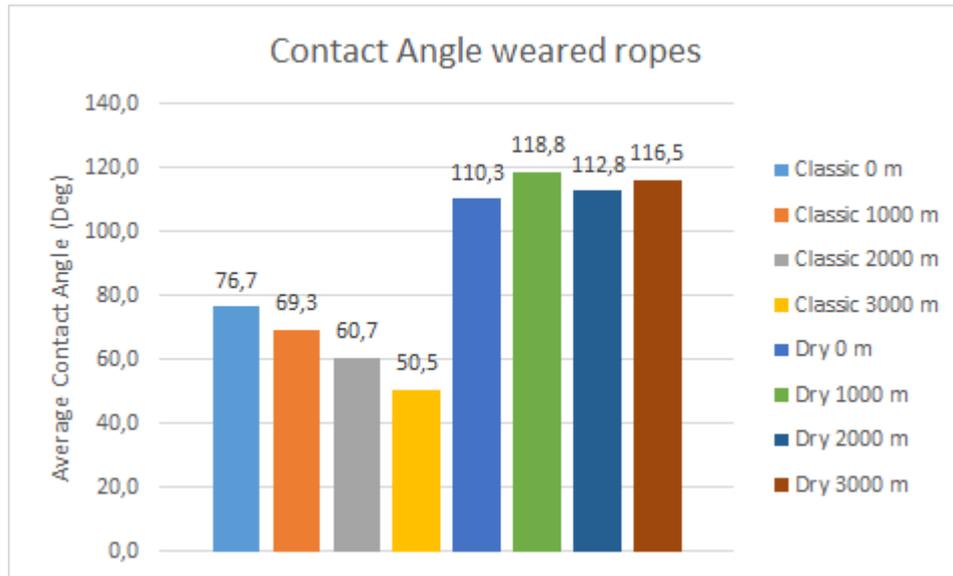


Abbildung 7

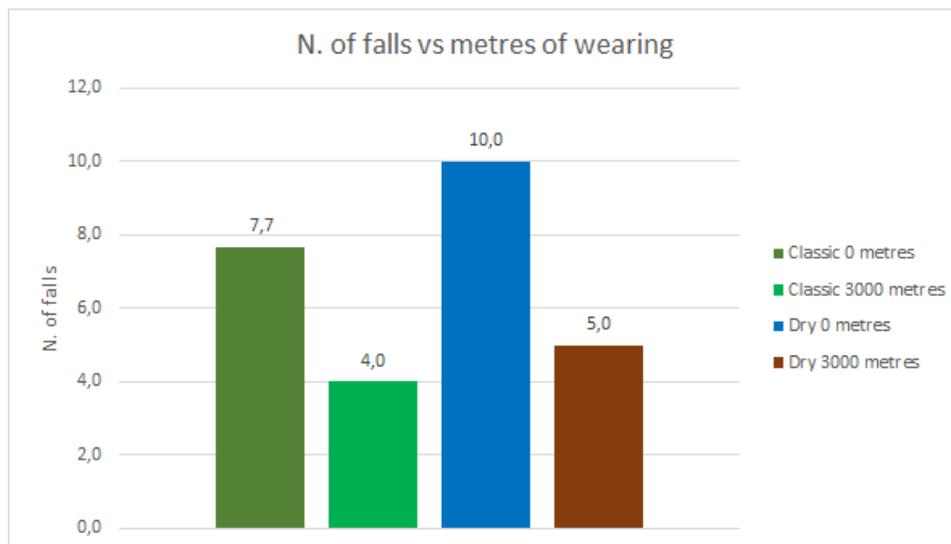


Abbildung 8

Anhand der obigen Histogramme, die einige der Testergebnisse darstellen, lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- ✓ Bei Seilen ohne wasserabweisende Behandlung nimmt der Kontaktwinkel mit zunehmender Abnutzung deutlich ab, und folglich sinkt die Hydrophobizität der Seiloberfläche;
- ✓ Bei Seilen mit wasserabweisender Ausrüstung ändert sich der Kontaktwinkel 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 trockener 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 N-H-Bindung betrifft. Um 3100 cm^{-1} gibt es einen kleinen Peak, der vermutlich auf die 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 gesättigten C-H-Bindung darstellen. Zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sind zwei Peaks zu erkennen: der ganz linke entspricht einem im Polymer reichlich vorhandenen Carbonyl, während der ganz rechte der Biegung der N-H-Bindung entspricht. Unterhalb von 1500 cm^{-1} befinden sich die Peaks der CH₂-Biegung und die verschiedenen Absorptionen des „finger prints“.

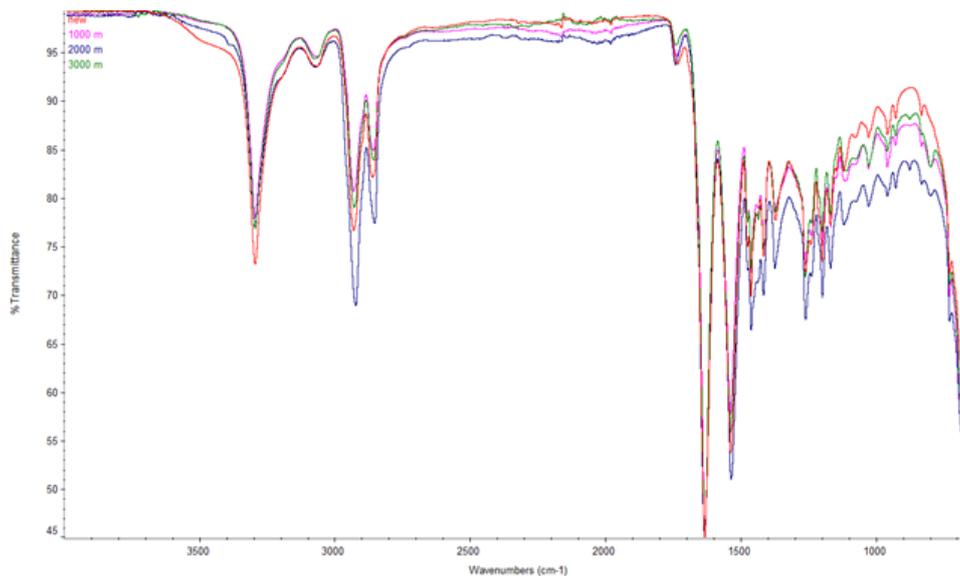


Abbildung 9

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 CH₂-Peak bei 2862 cm^{-1} ausgeglichen, und die Integration mit einer Null-Basislinie wurde mit der speziellen Spectragryph-Software durchgeführt.

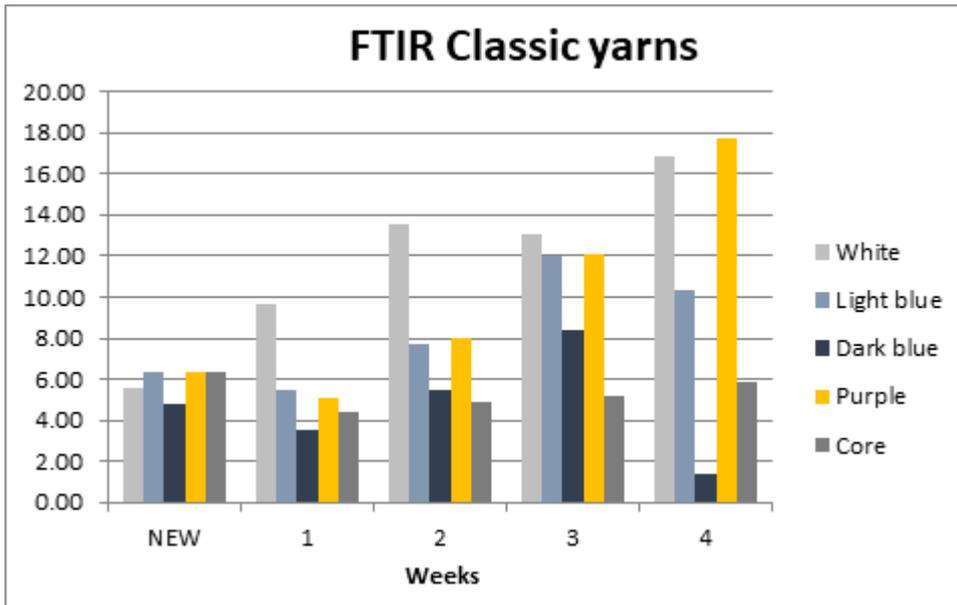


Abbildung 10

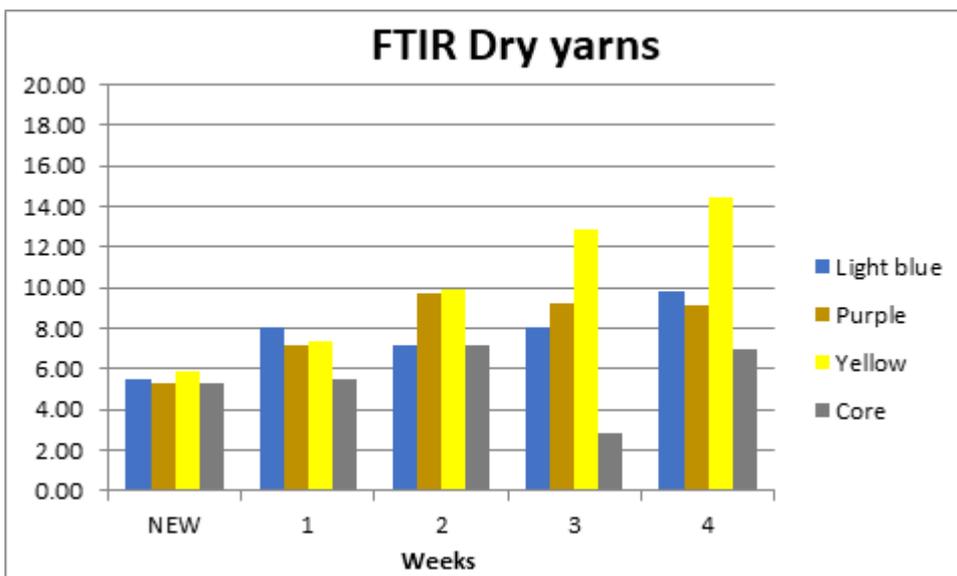


Abbildung 11

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.

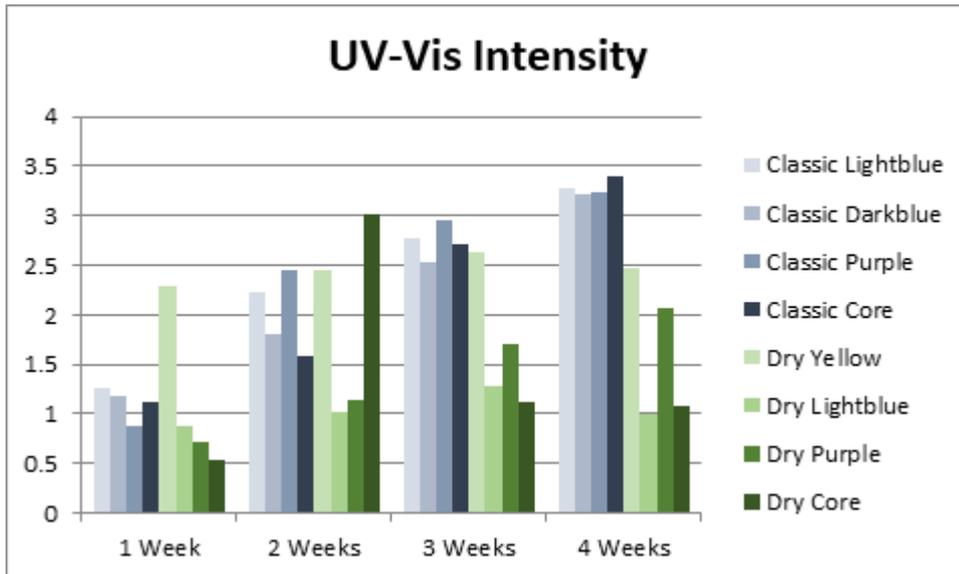


Abbildung 12

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.

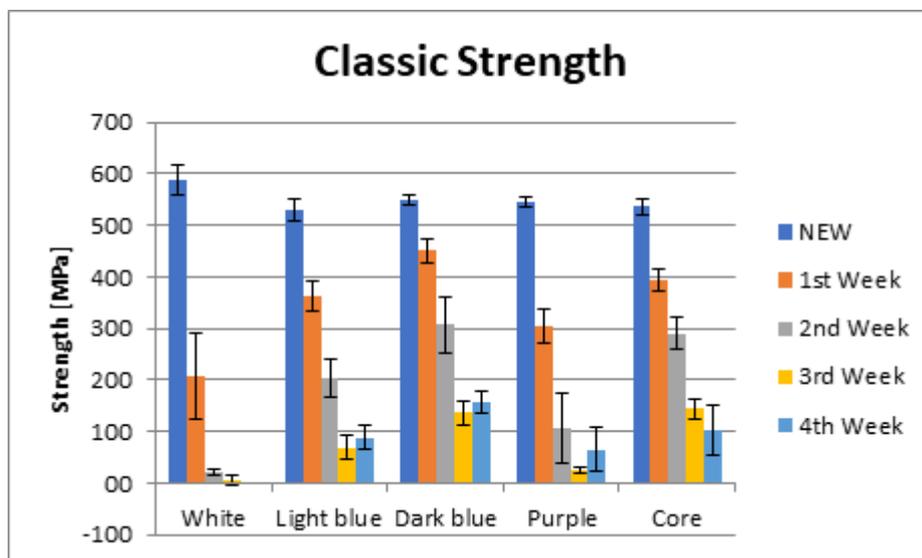


Abbildung 13

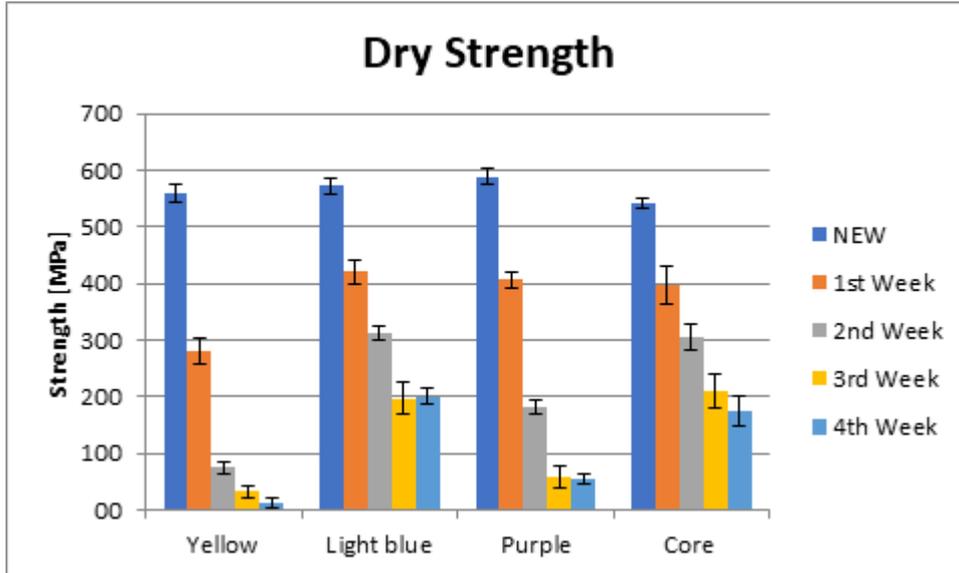


Abbildung 14

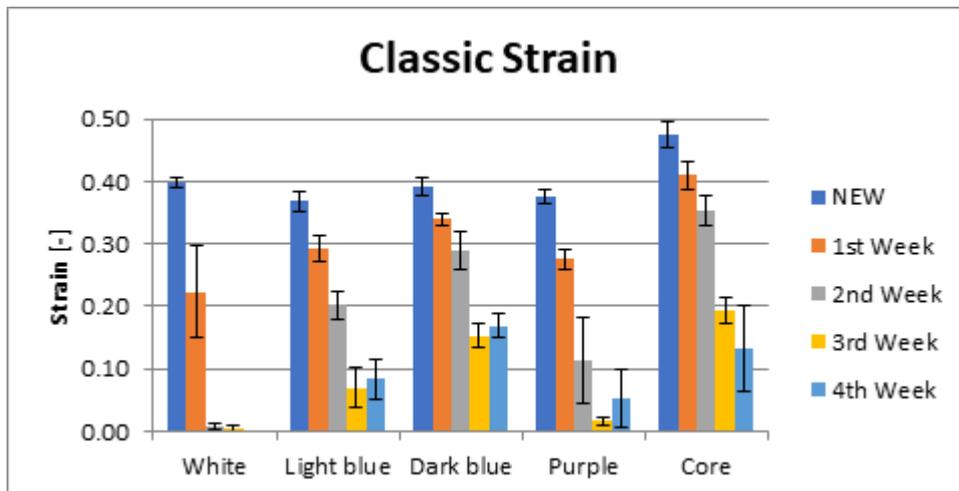


Abbildung 15

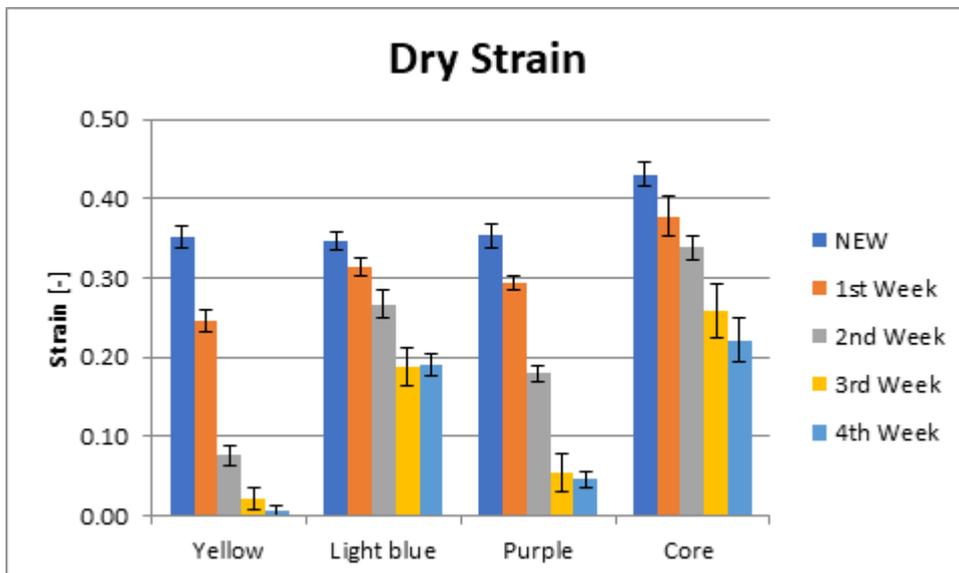


Abbildung 16

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

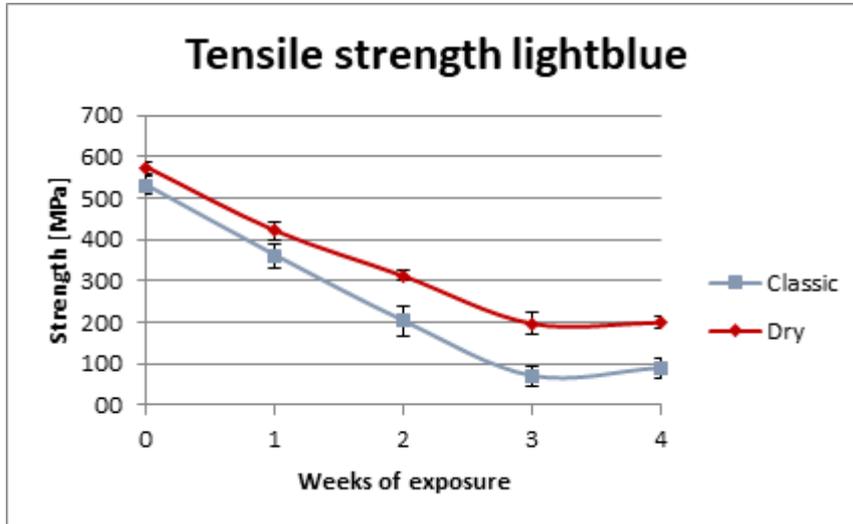


Abbildung 17

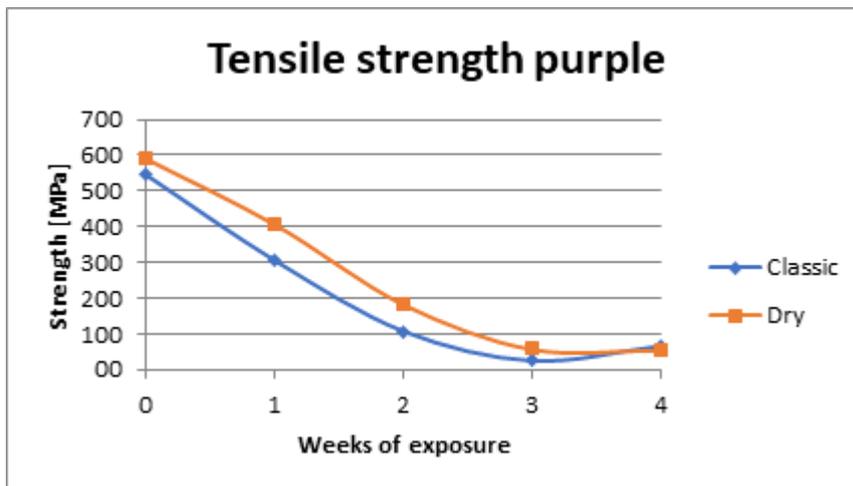


Abbildung 18

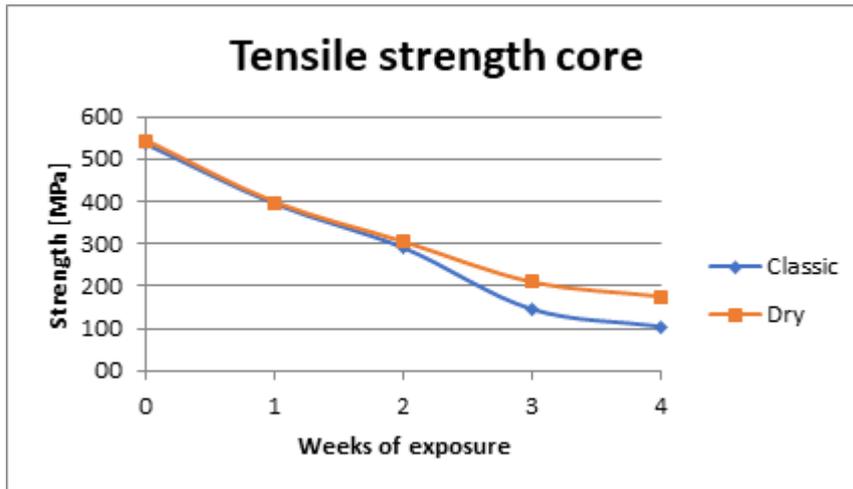


Abbildung 19

Die Ergebnisse der Prüfungen für statische Verbindungsmittel nach der Europäischen Norm EN 566 sind im folgenden Histogramm dargestellt.

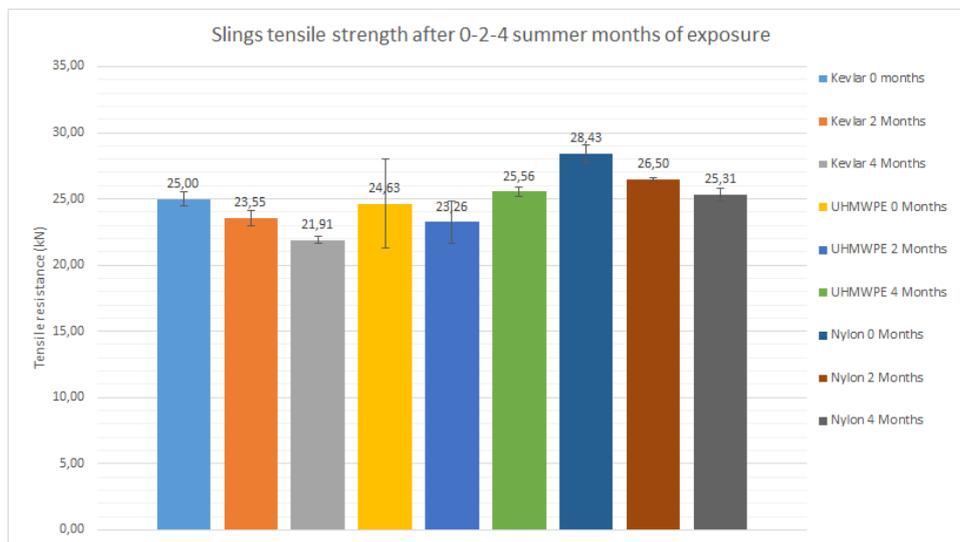


Abbildung 20

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

Im Folgenden werden die Ergebnisse der morphologischen und chemischen Analysen von Seilproben vorgestellt, die einer beschleunigten und einer natürlichen Alterung unterzogen wurden. Im Einzelnen wurden die Ergebnisse der folgenden Settings untersucht:

- ✓ **Exposition im Freien (Sommer):**
 - ✓ **Statisches Seil UHMWPE** (neu, nach 2 und 3 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Statisches Seil (Nylon 6)** (neu, nach 2 und 3 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Dynamic Rope Classic (Nylon 6)** (neu, nach 2 und 3 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Dynamic Rope Dry** (teflonbeschichtetes Nylon 6) (neu, nach 2 und 3 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Statische Schlinge UHMWPE** (neu, nach 2 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Schlüsselband Kevlar (Polyaramid)** (neu, nach 2 Monaten Außenbewitterung)
 - ✓ **Sling Nylon (Nylon 6)** (neu, nach 2 Jahren Außenbewitterung)
- ✓ **Beschleunigte UV-Alterung: Garne (Innsbruck)**
 - ✓ **Dynamic Rope Classic** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Hellblau, Blau, Violett und Seilkern)
 - ✓ **Dynamic Rope Dry** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Seilgarne in verschiedenen Farben (gelb, blau, violett und Seilkern)
- ✓ **Beschleunigte UV-Alterung: Garne (Padova)**
 - ✓ **Dynamic Rope Classic** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Hellblau, Blau, Violett und Seilkern)
 - ✓ **Dynamic Rope Dry** (nach UV-Alterung: 1-2-3-4 Wochen): Seilgarne in verschiedenen Farben (gelb, blau, violett und Seilkern)

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)

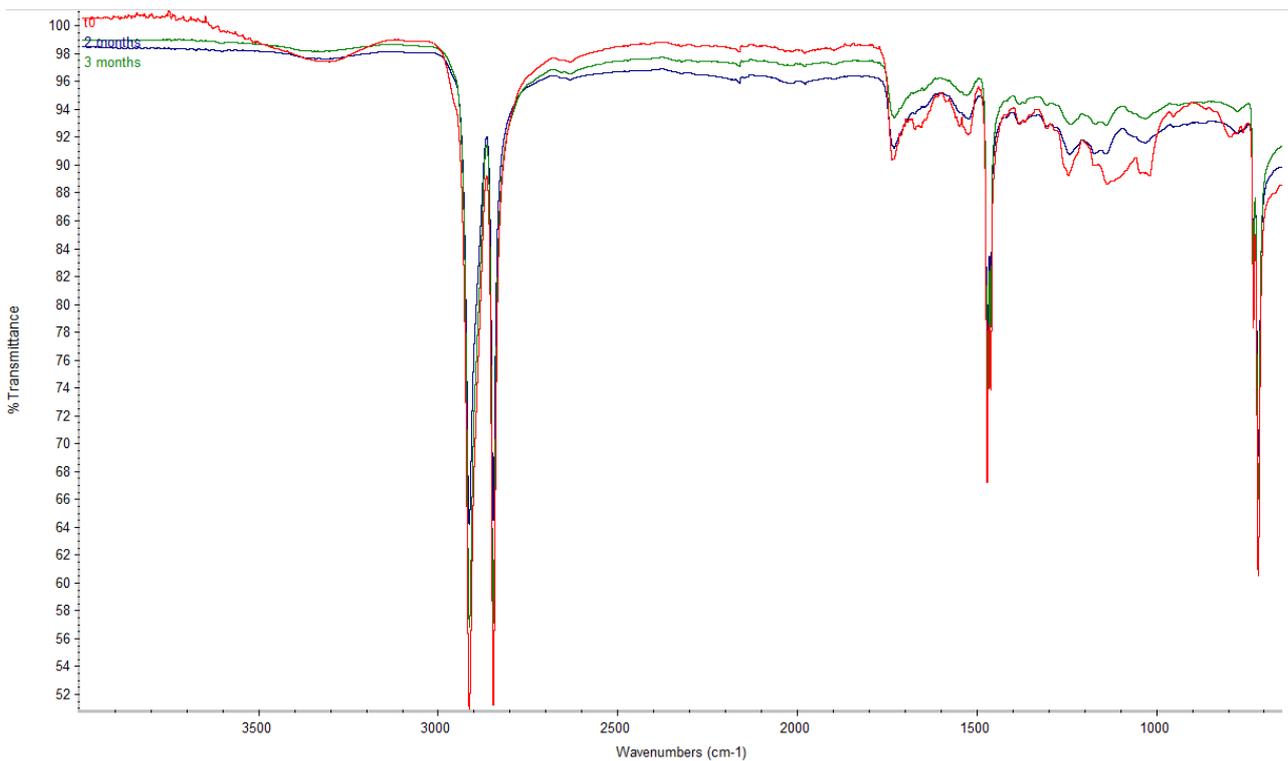


Abbildung 22 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE and the same sample after exposure (2 and 3 months).

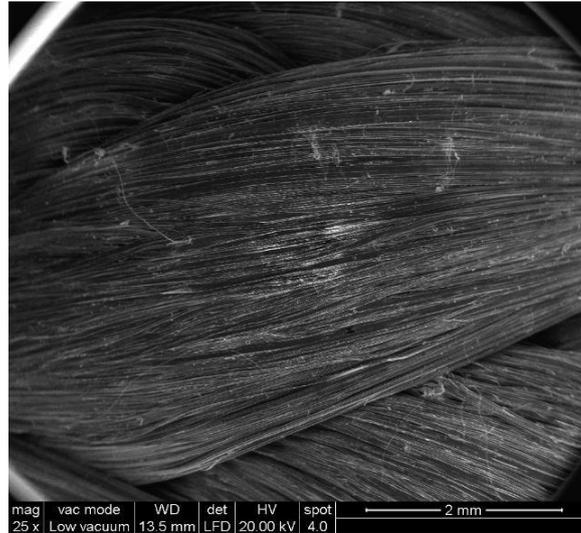


Abbildung 23 ESEM image (25x) after natural exposure (2 months).

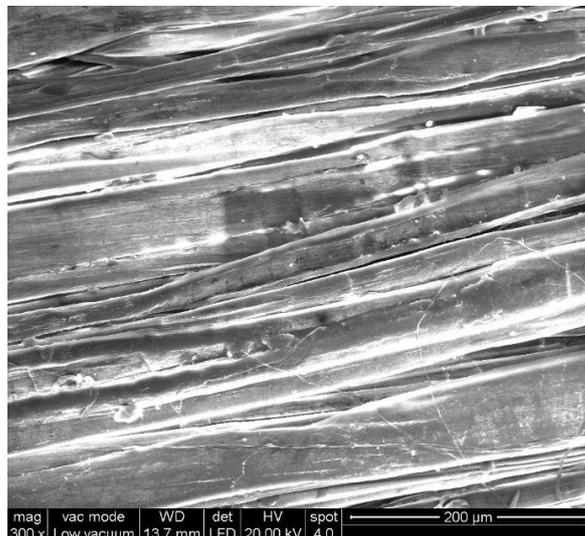


Figura 24 ESEM image (300x) after natural exposure (2 months).

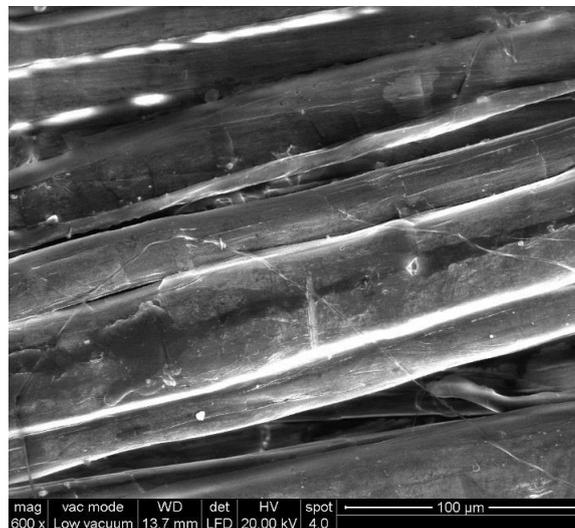


Abbildung 25 ESEM image (600x) after natural exposure (2 months).

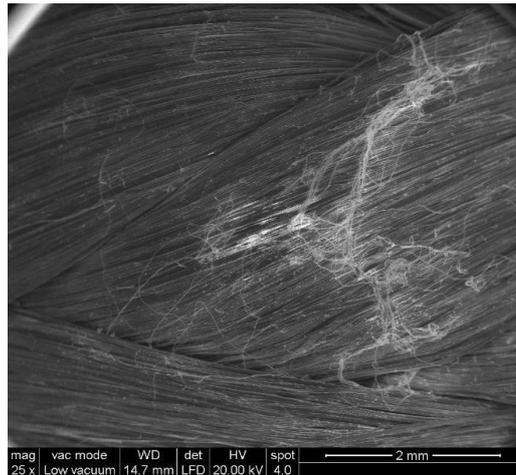


Abbildung 26 ESEM image (25x) on UHMWPE after natural exposure (3 months).

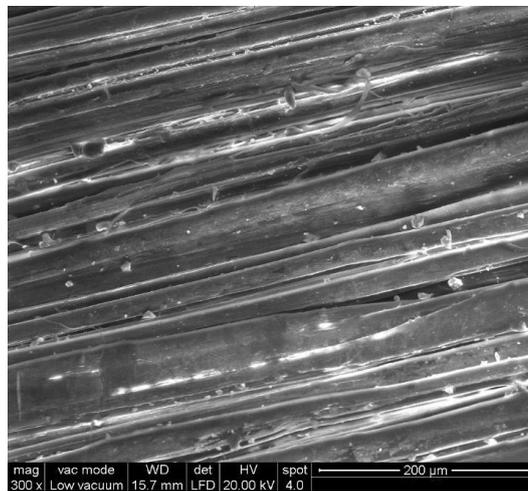


Abbildung 27 ESEM image (300x) after natural exposure (3 months).

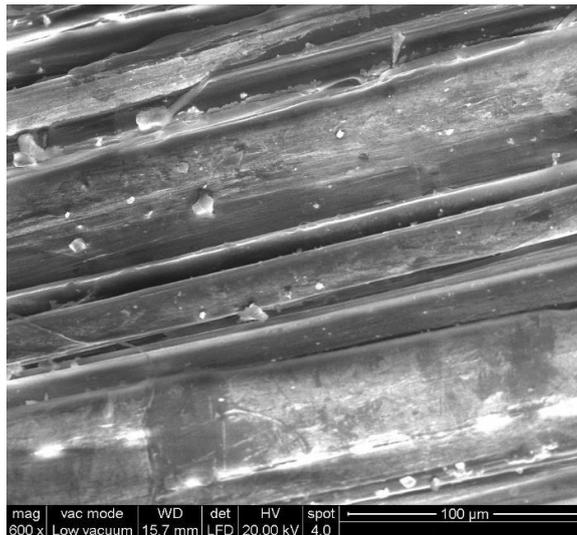


Abbildung 28 ESEM image (600x) after natural exposure (3 months)

Statisches Seil (NYLON 6)



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

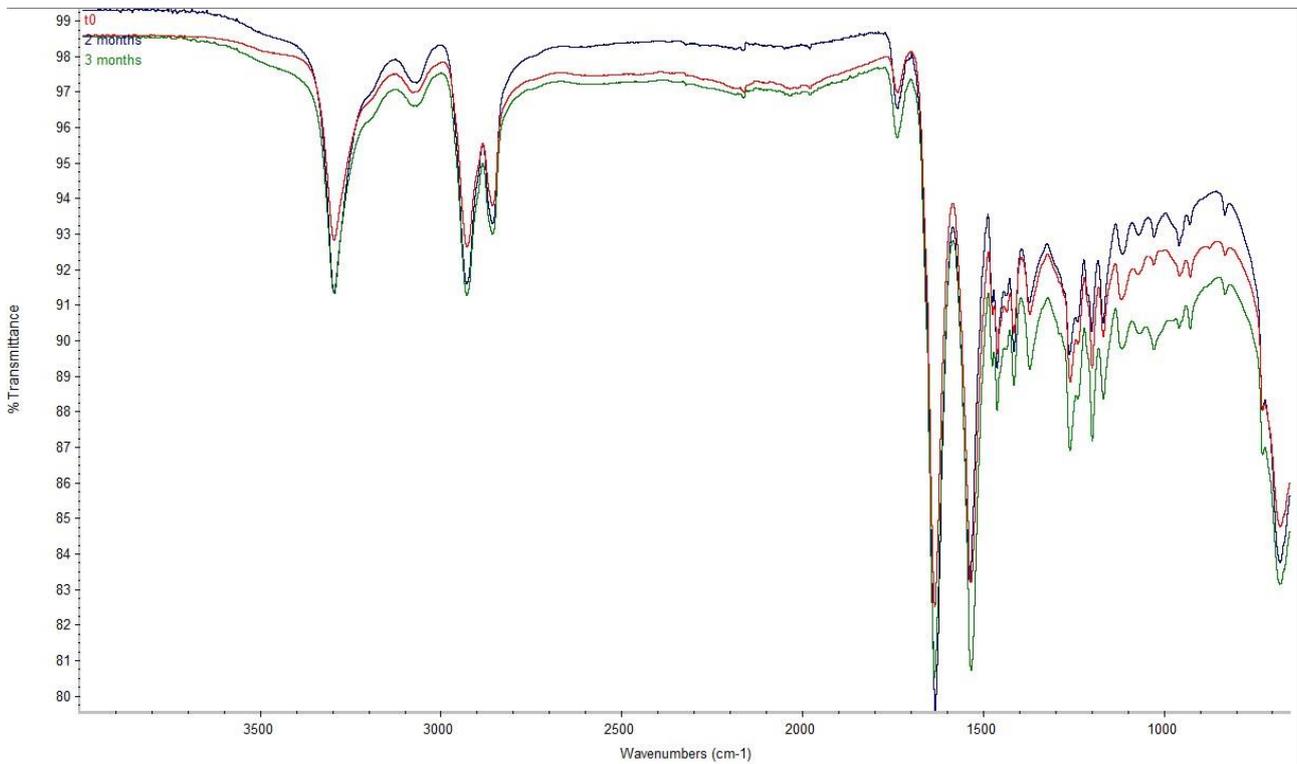


Abbildung 30 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon Static and the same sample after exposure (2 and 3 months).

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

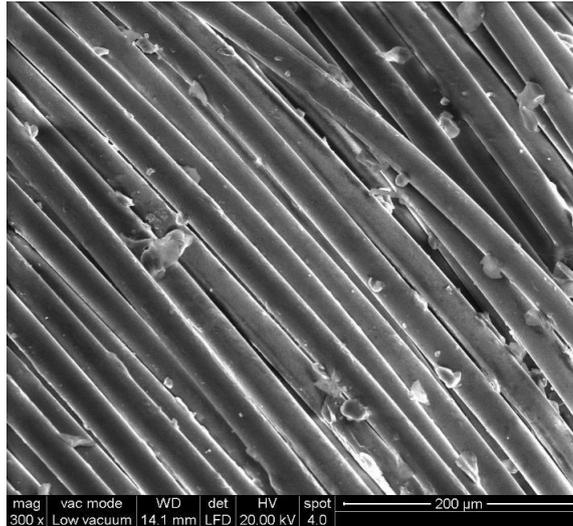


Abbildung 31 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

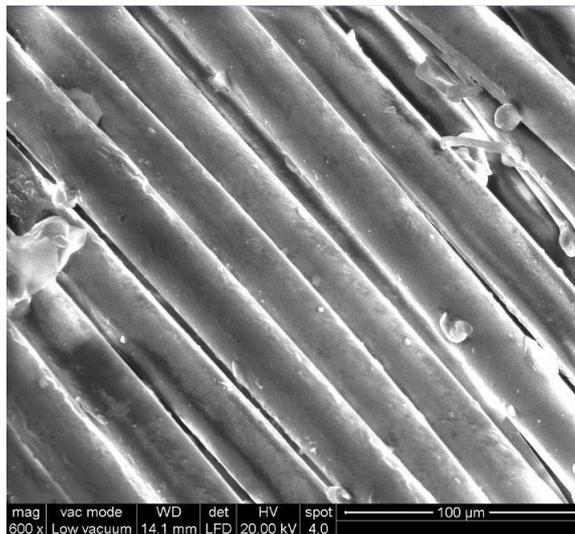


Abbildung 32 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (2 months).

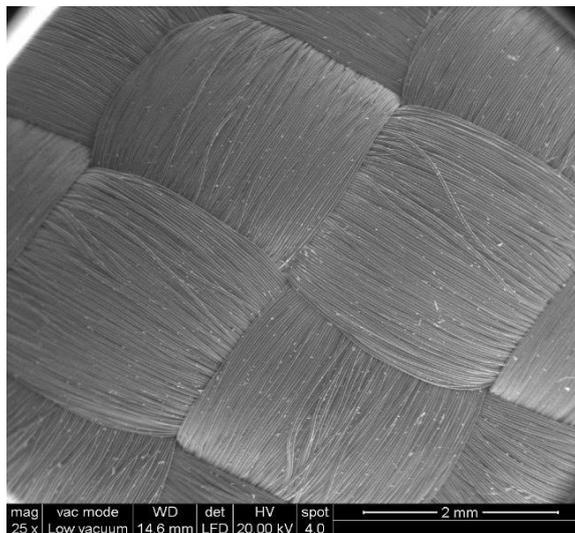


Abbildung 33 ESEM image (25x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

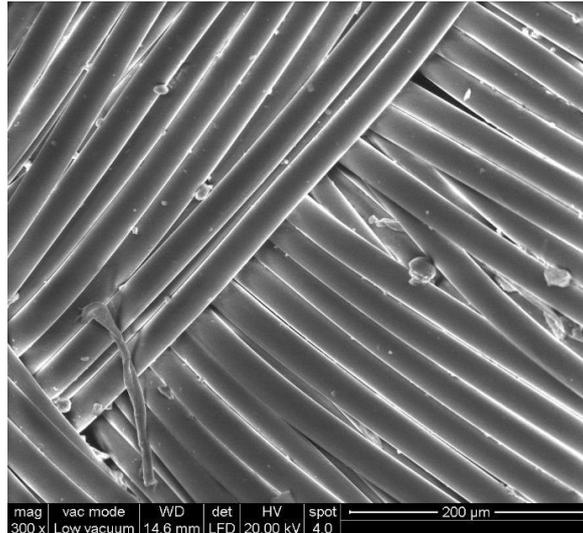


Abbildung 34 ESEM image (300x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

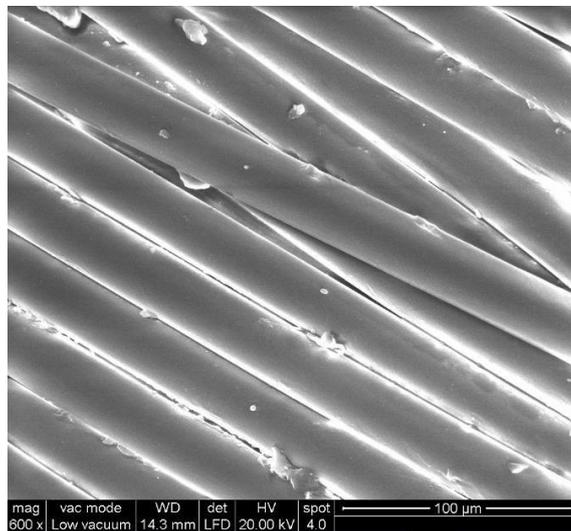


Abbildung 35 ESEM image (600x) on Nylon Static after natural exposure (3 months).

Dynamic Rope Classic



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

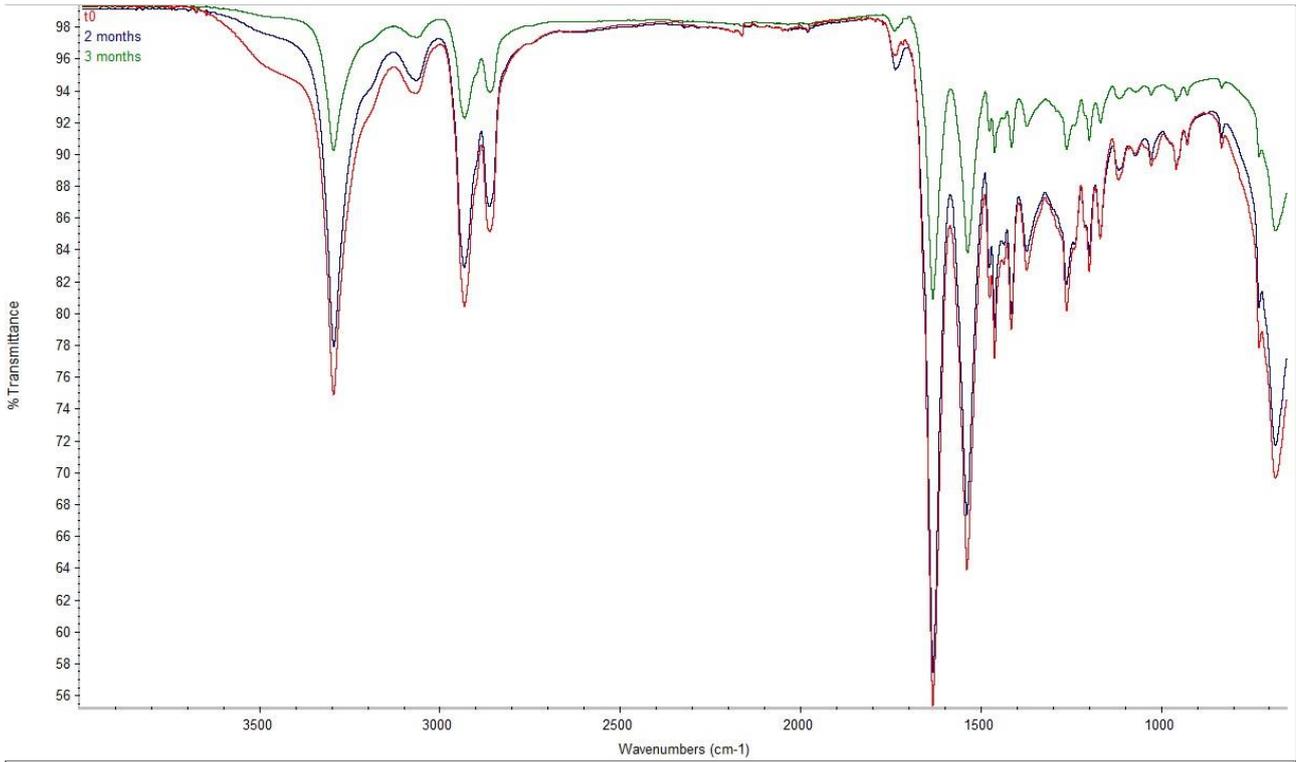


Abbildung 37 Comparison between FT-IR spectra of new dynamic Classic and the same sample after exposure (2 and 3 months).

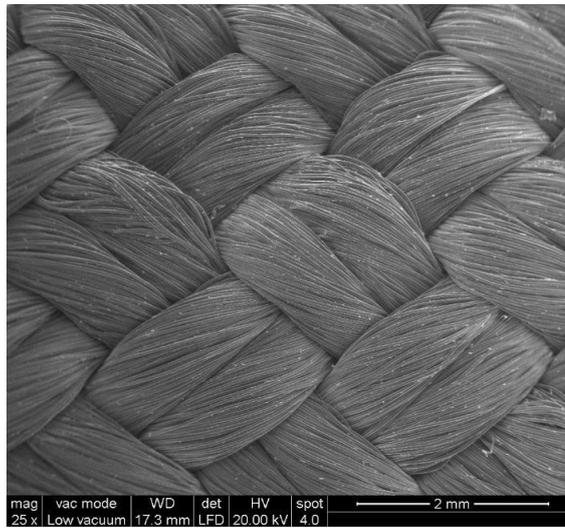


Abbildung 38 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

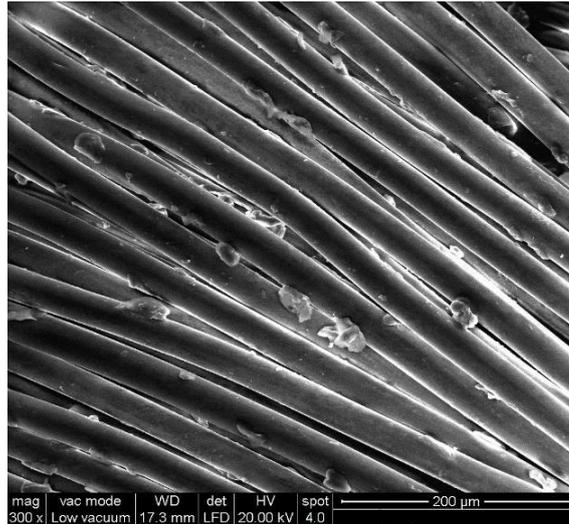


Abbildung 39 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

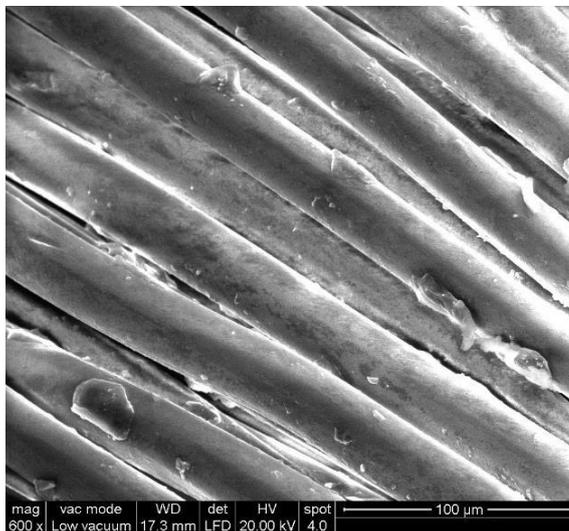


Abbildung 40 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (2 months).

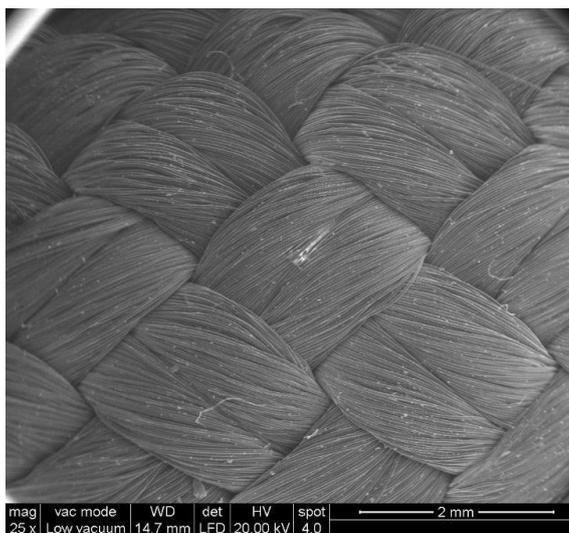


Abbildung 41 ESEM image (25x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

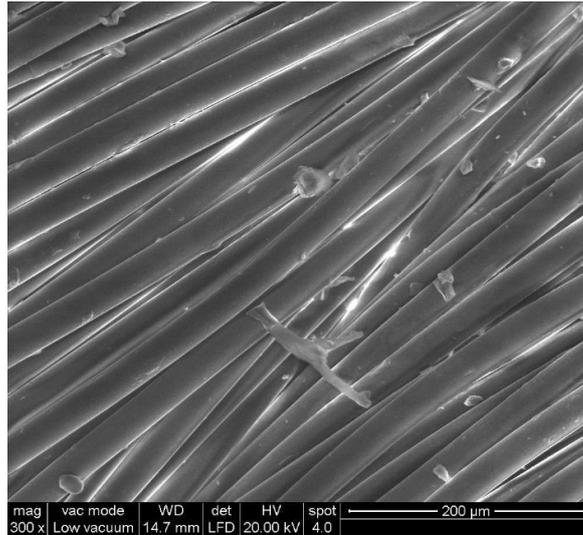


Abbildung 42 ESEM image (300x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

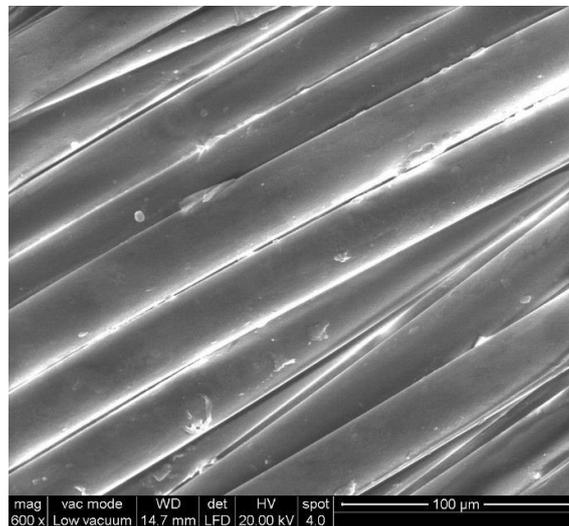


Abbildung 43 ESEM image (600x) on dynamic Classic after natural exposure (3 months).

Dynamic Rope Dry



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

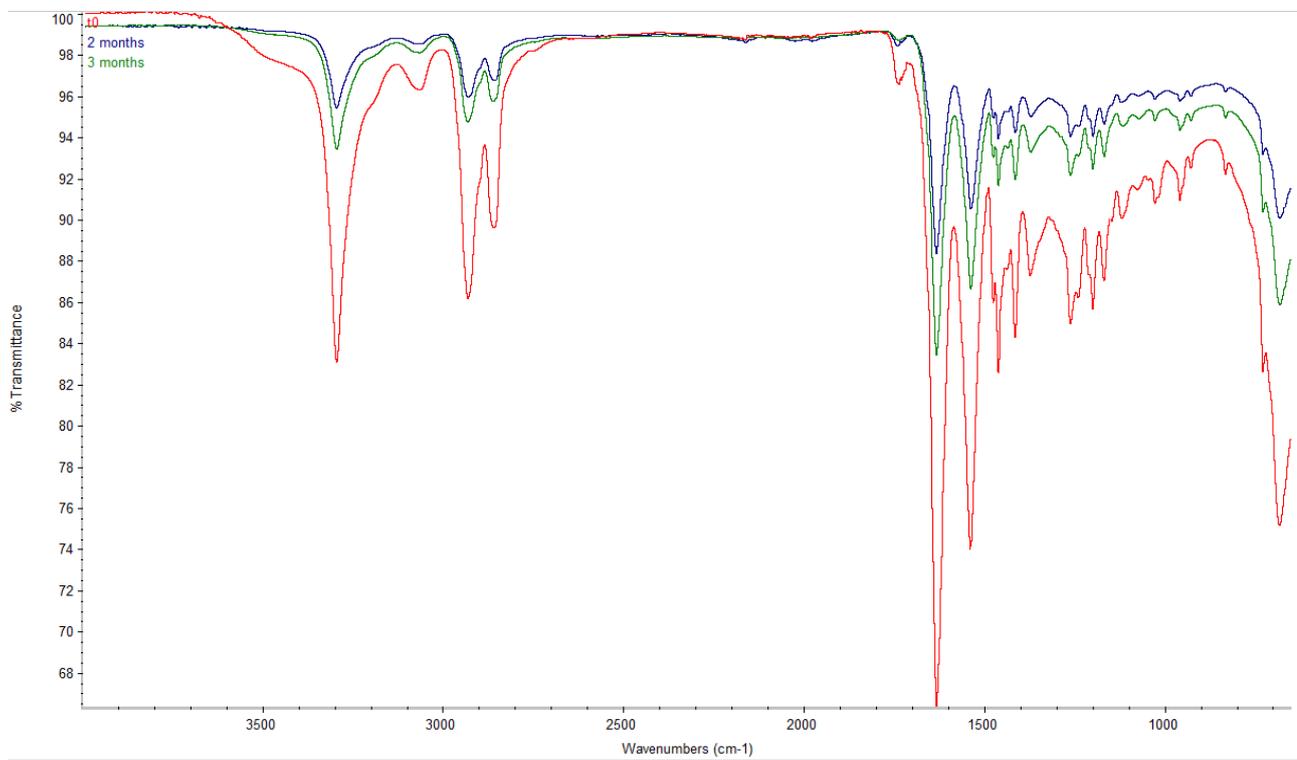


Abbildung 45 Comparison between FT-IR spectra of new dinamic Dry and the same sample after exposure (2 and 3 months).

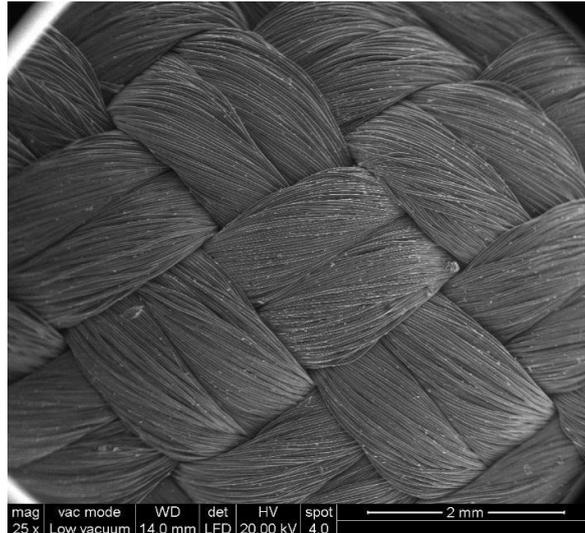


Abbildung 46 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

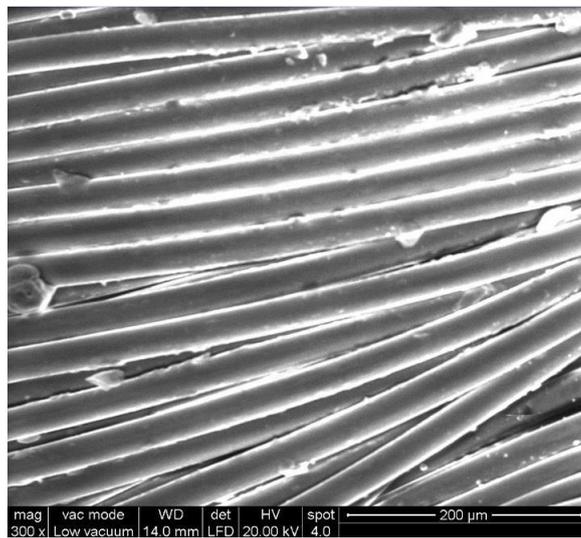


Abbildung 47 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

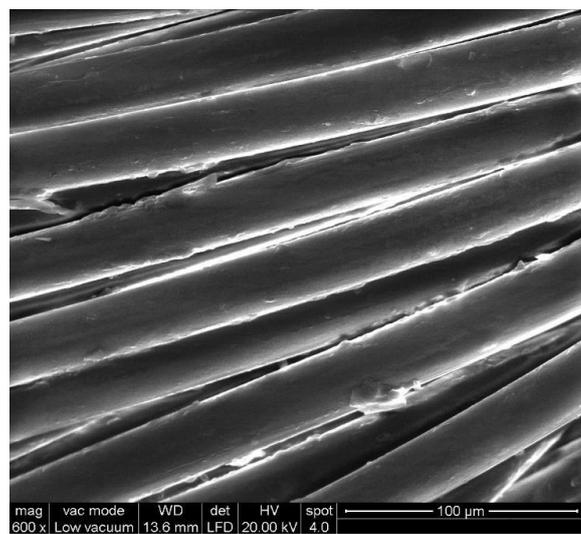


Abbildung 48 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (2 months).

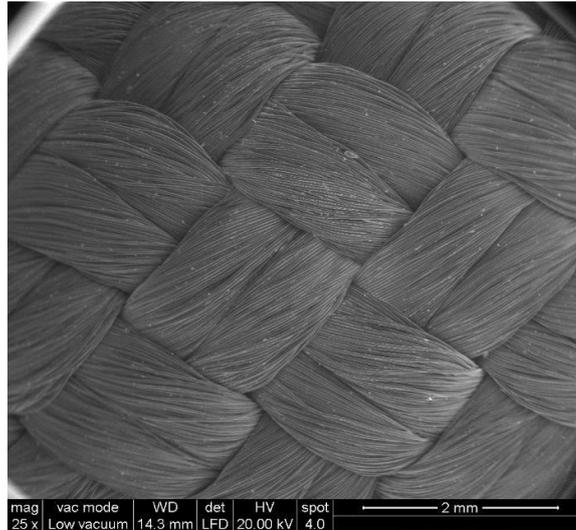


Abbildung 49 ESEM image (25x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

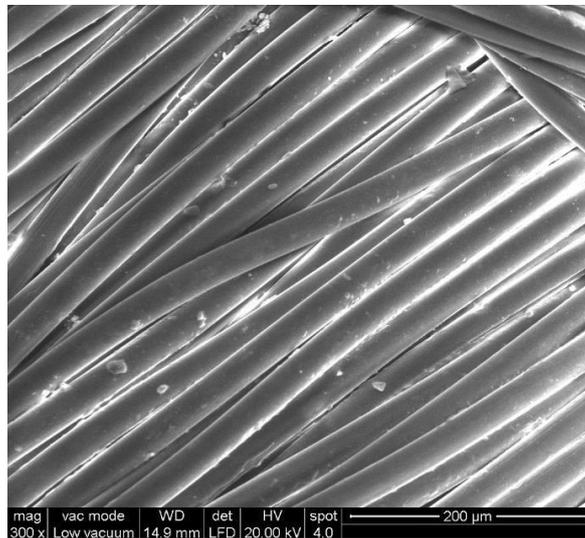


Abbildung 50 ESEM image (300x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

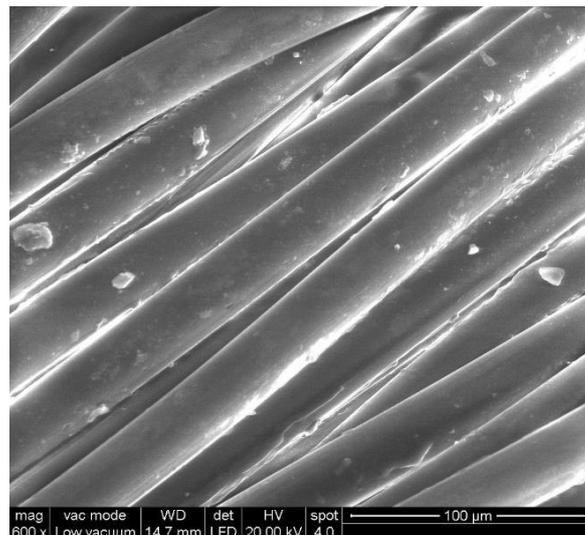


Abbildung 51 ESEM image (600x) on dynamic Dry after natural exposure (3 months).

Schlinge aus UHMWPE



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

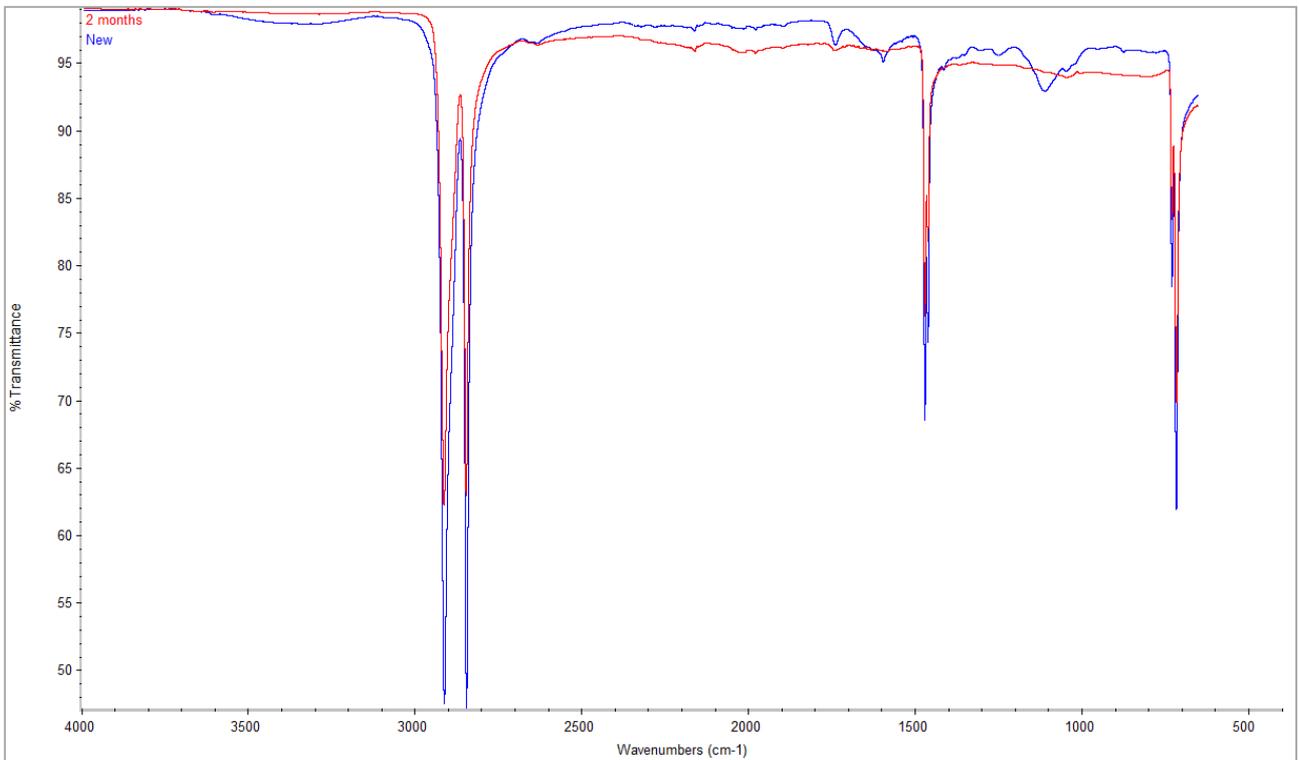


Figura 53 Comparison between FT-IR spectra of new UHMWPE Contact Sling and the exposed sample (2 months).

Schlinge aus Kevlar



Abbildung 54 New and exposed Kevlar (2 months).

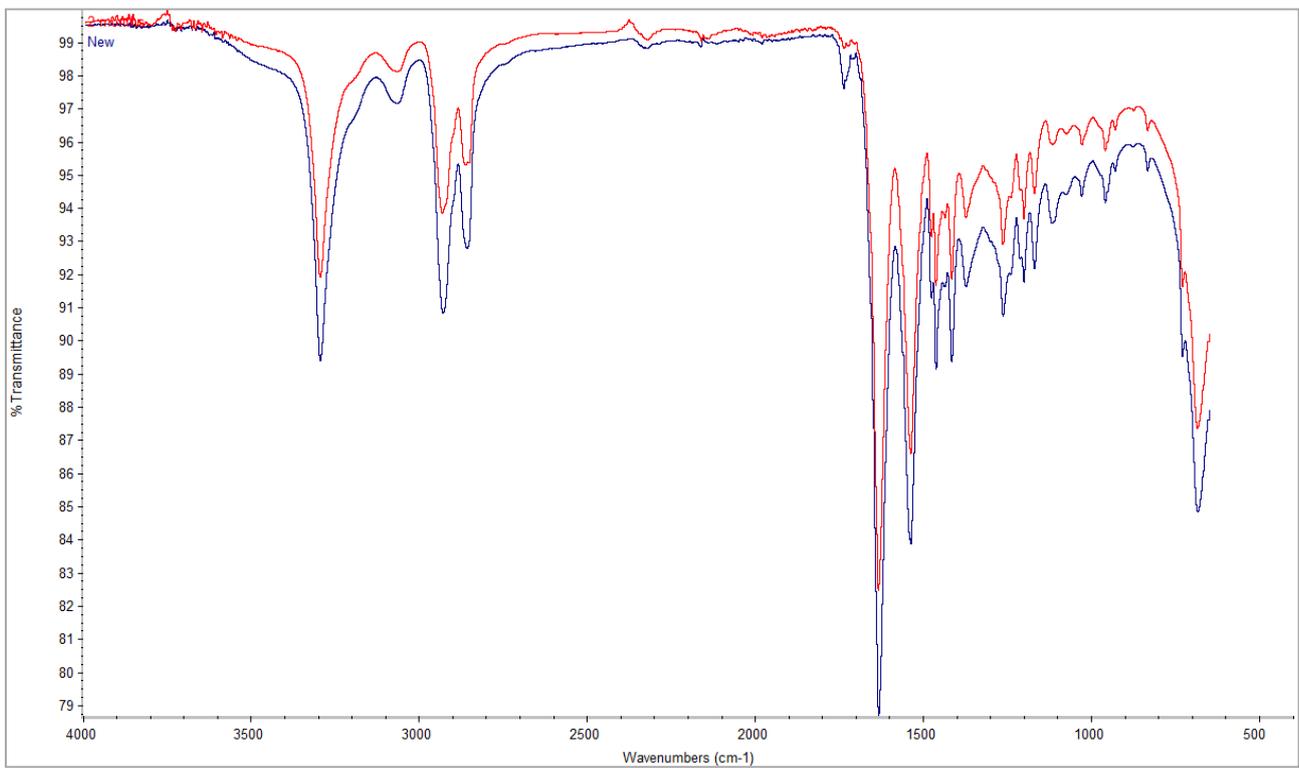


Abbildung 55 Comparison between FT-IR spectra of new Kevlar and the exposed sample (2 months).

Schlinge aus Nylon



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

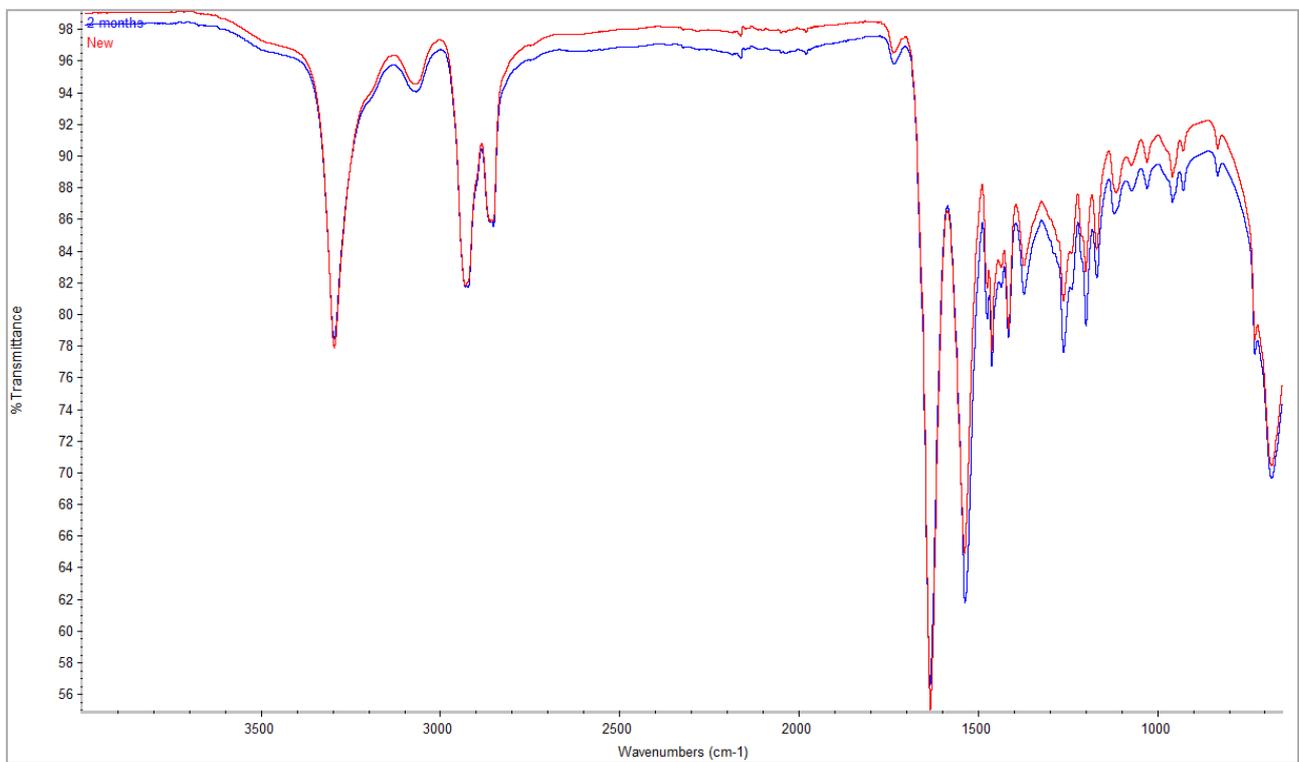


Figura 57 Comparison between FT-IR spectra of new Nylon slings and the exposed sample (2 months).

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

In Innsbruck untersuchte Proben:

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

Dynamic Rope Classic

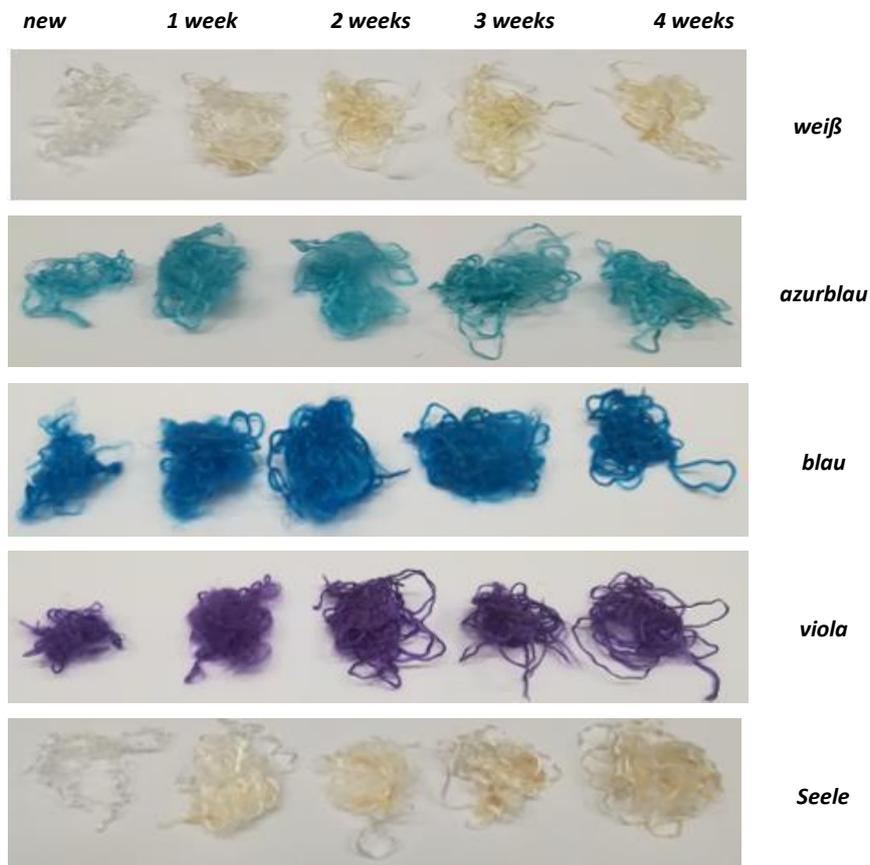


Abbildung 58 Classic yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

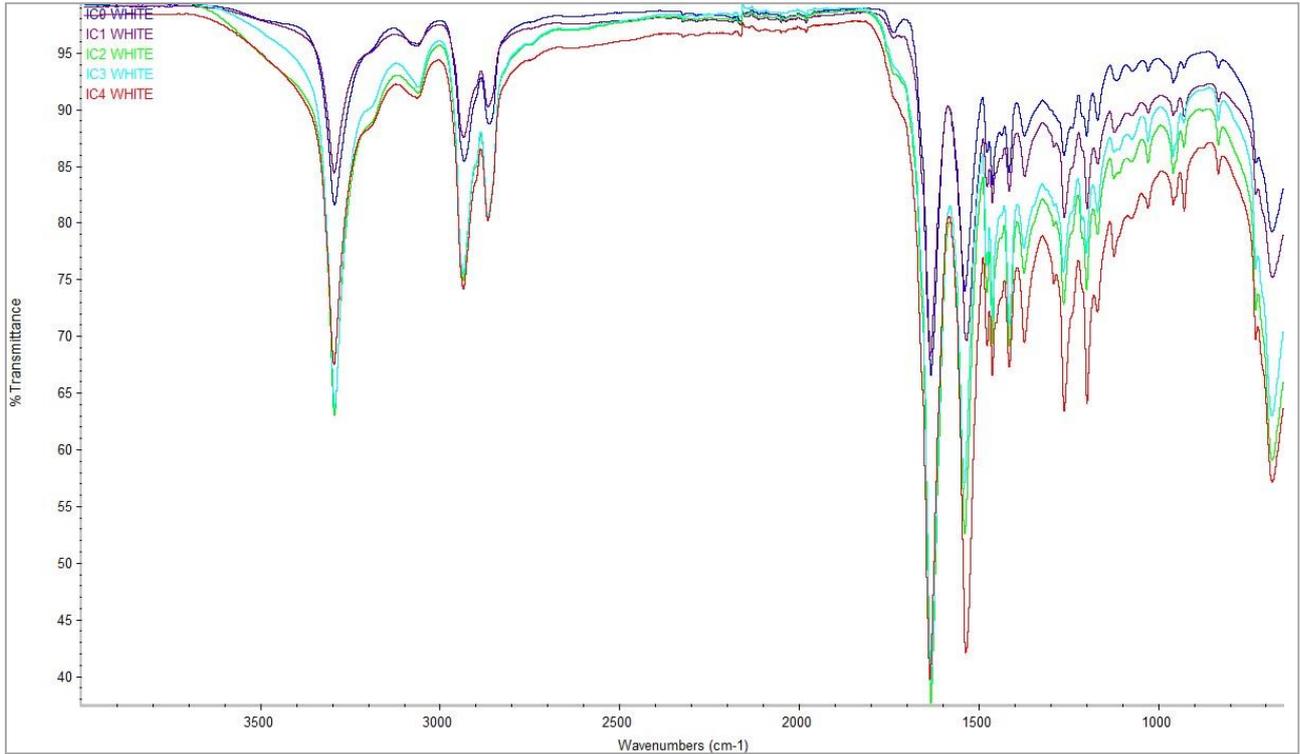


Figura 59 Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

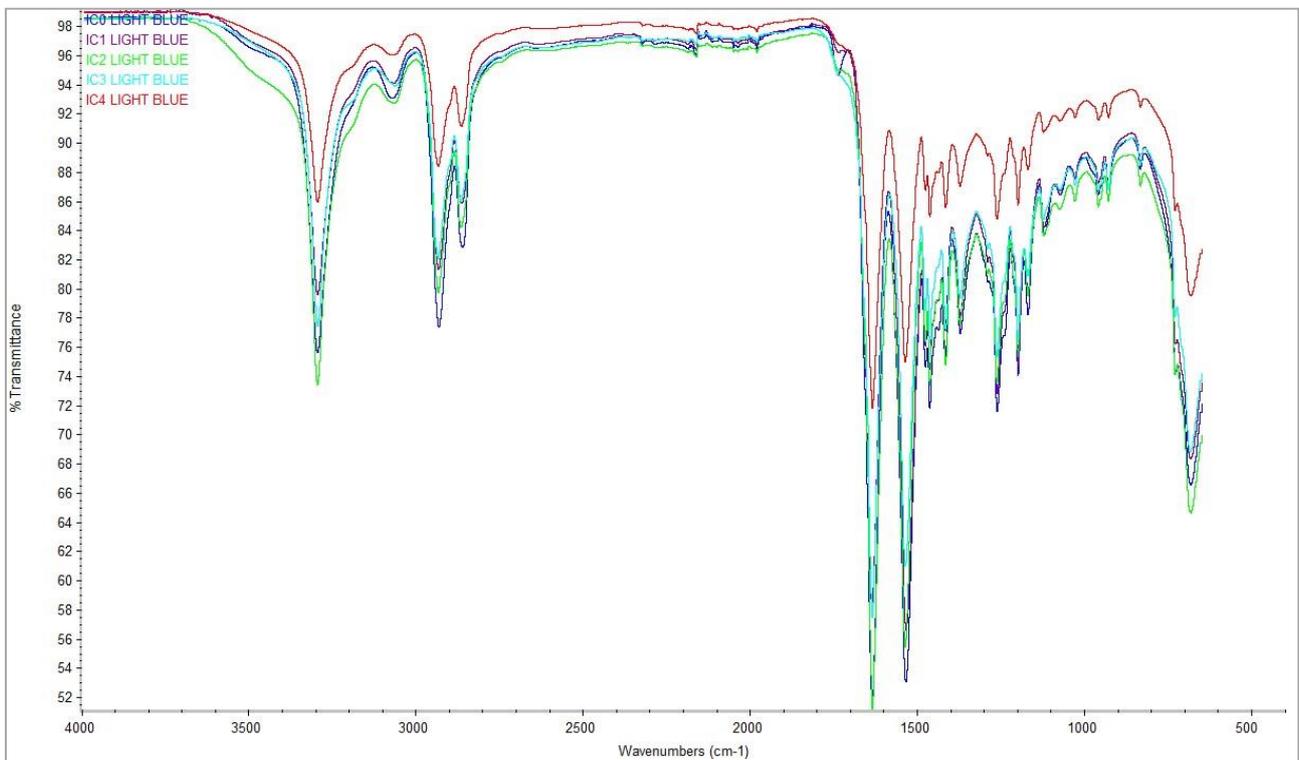


Abbildung 60 Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

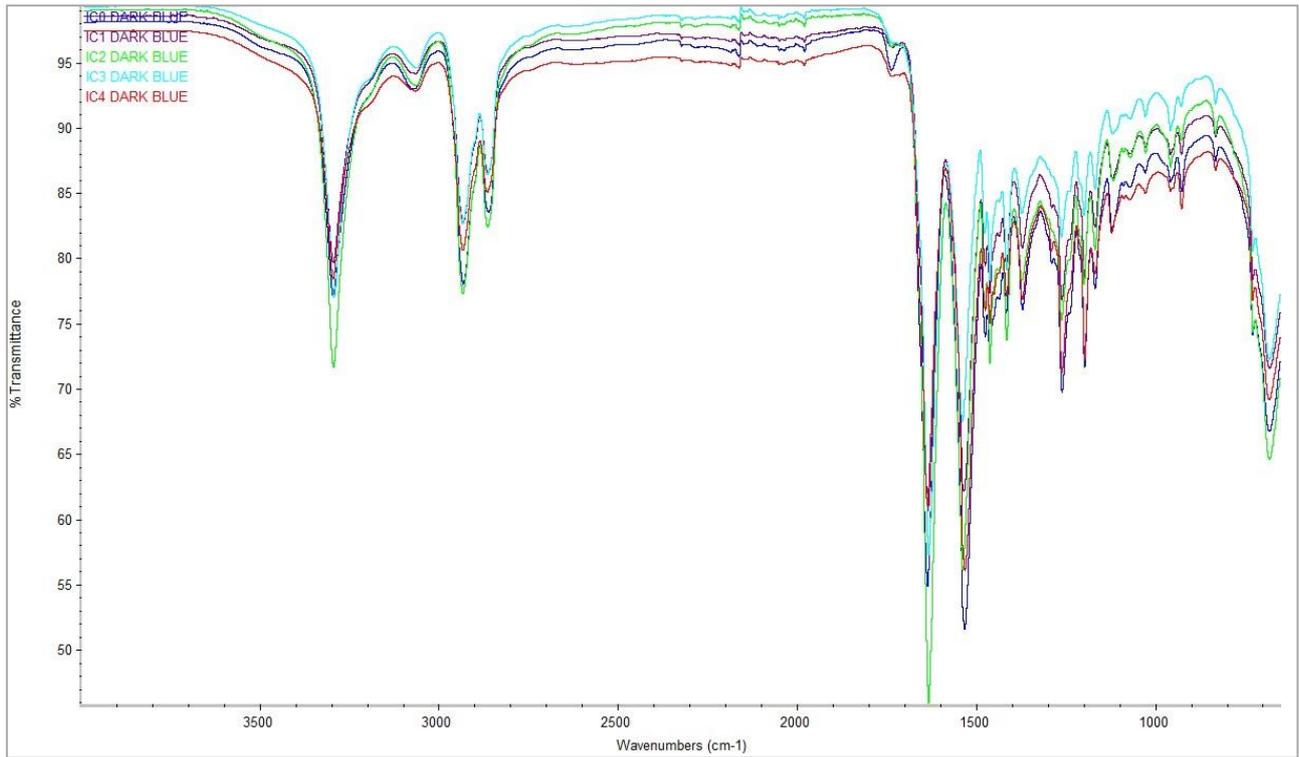


Figura 61 Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

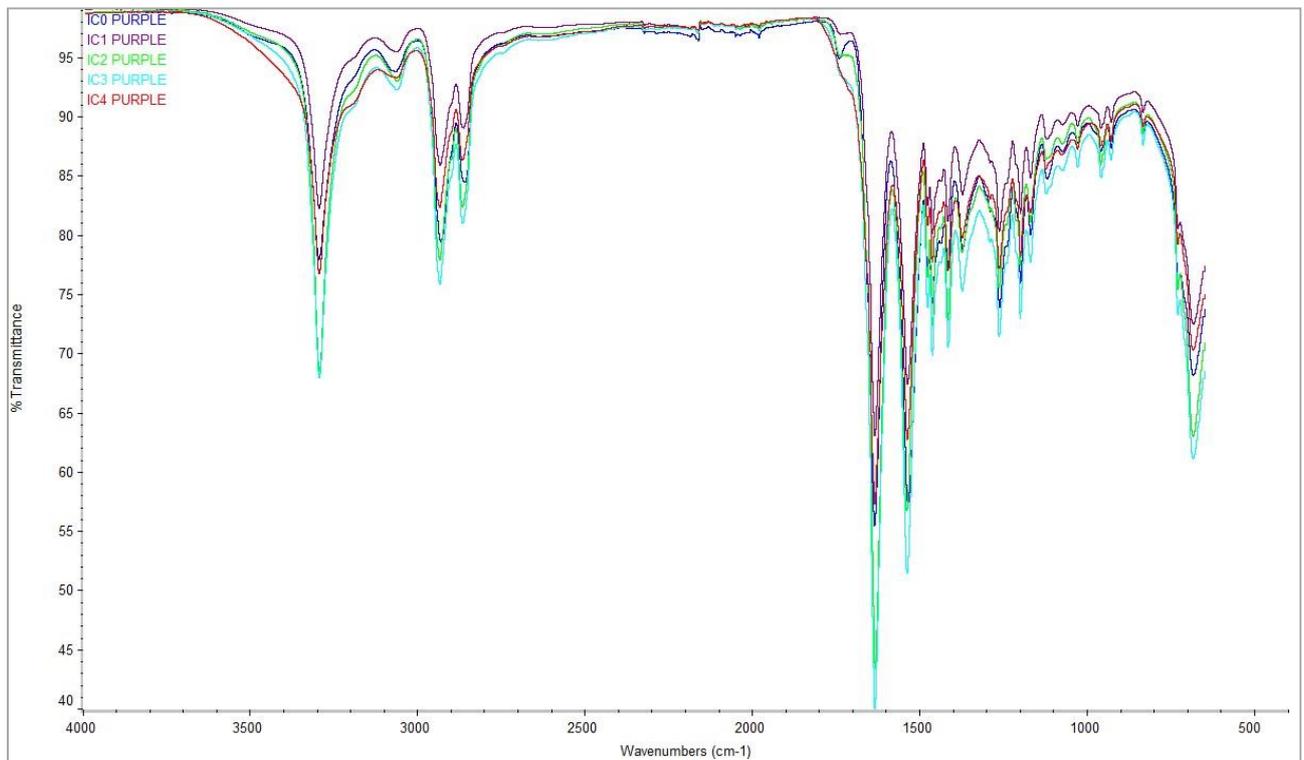


Abbildung 62 Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

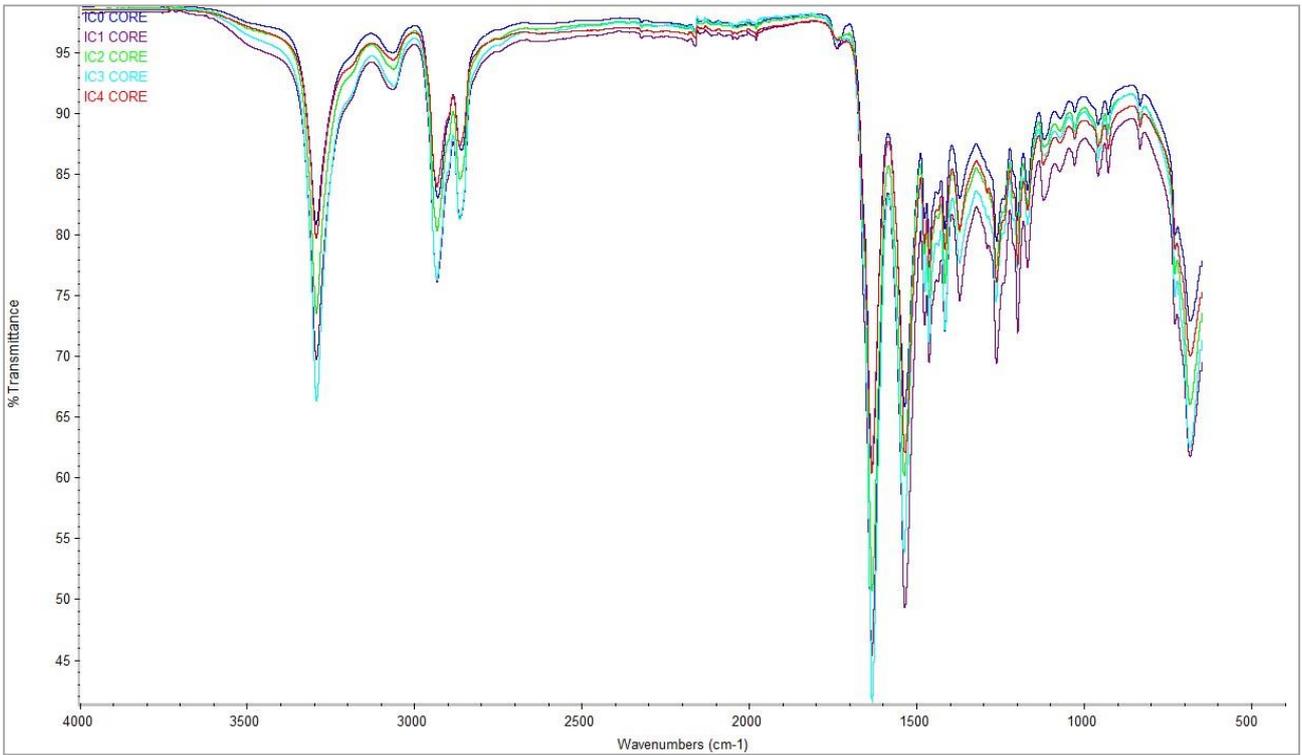


Figura 63 Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

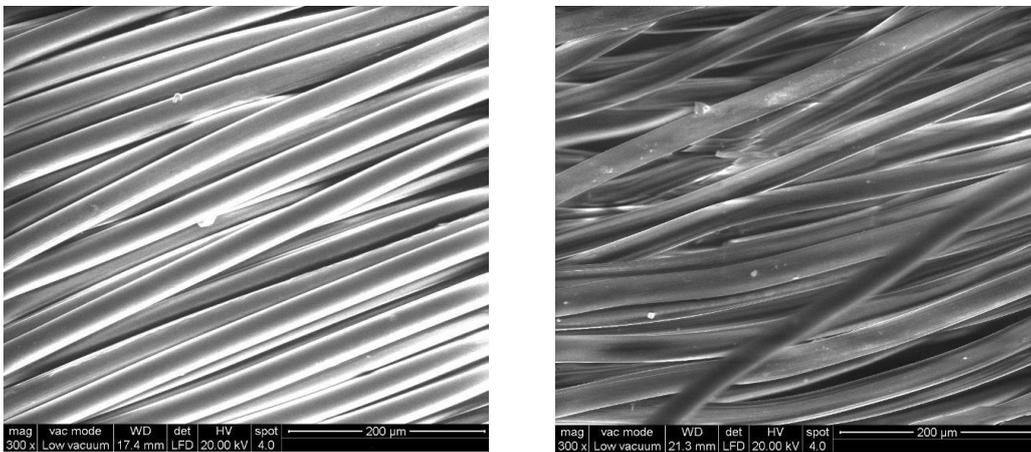


Abbildung 64: ESEM image (300x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

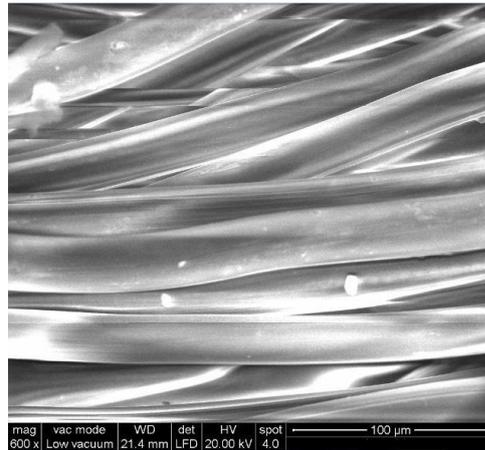
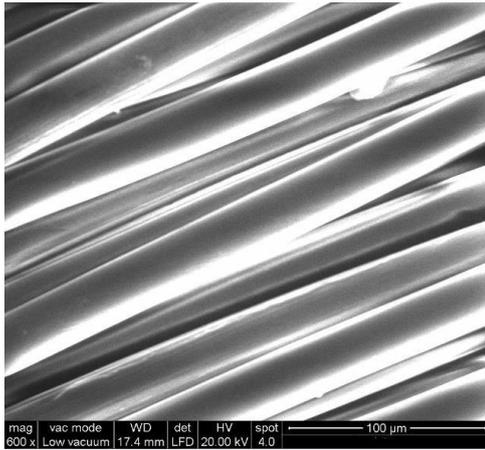


Abbildung 65: ESEM image (600x) on Classic white yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

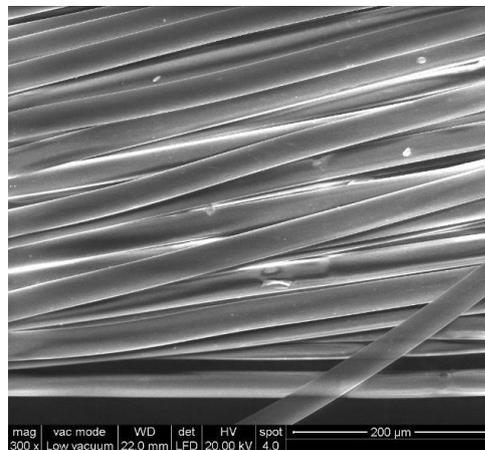
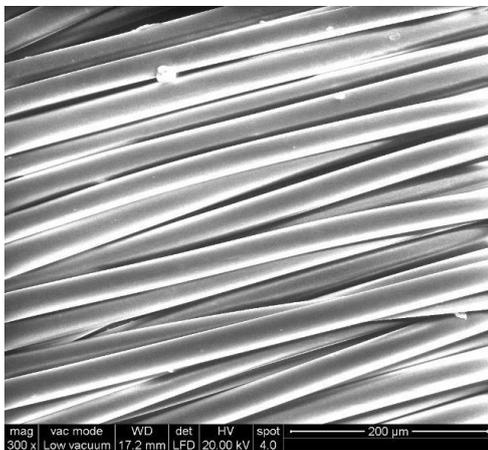


Abbildung 66: ESEM image (300x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

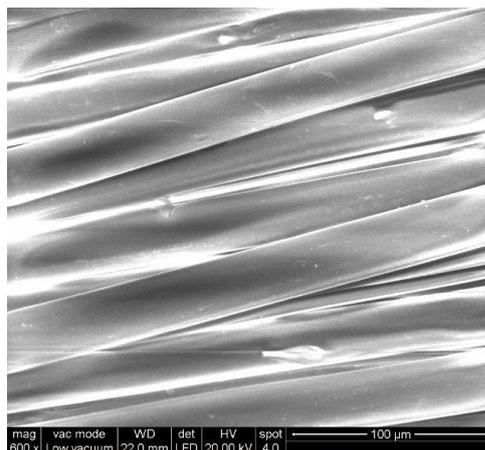
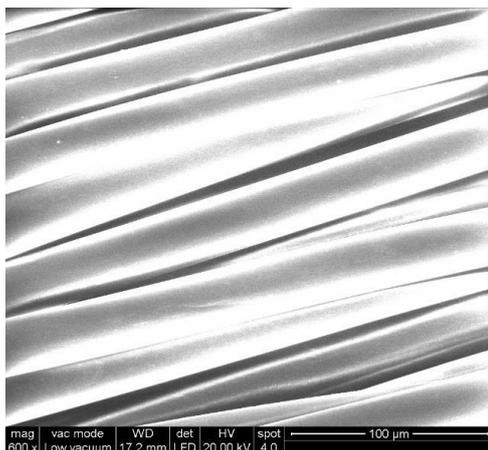


Abbildung 67: ESEM image (600x) on Classic light blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

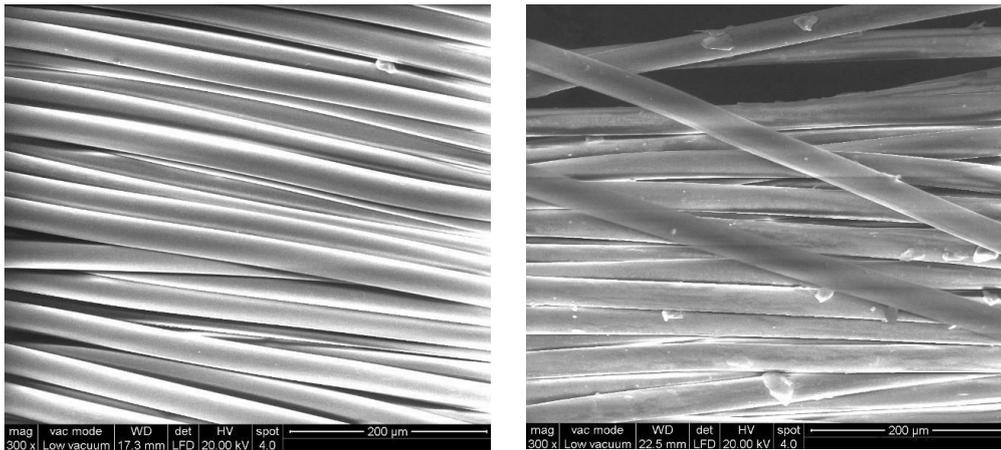


Figure 68: ESEM image (300x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

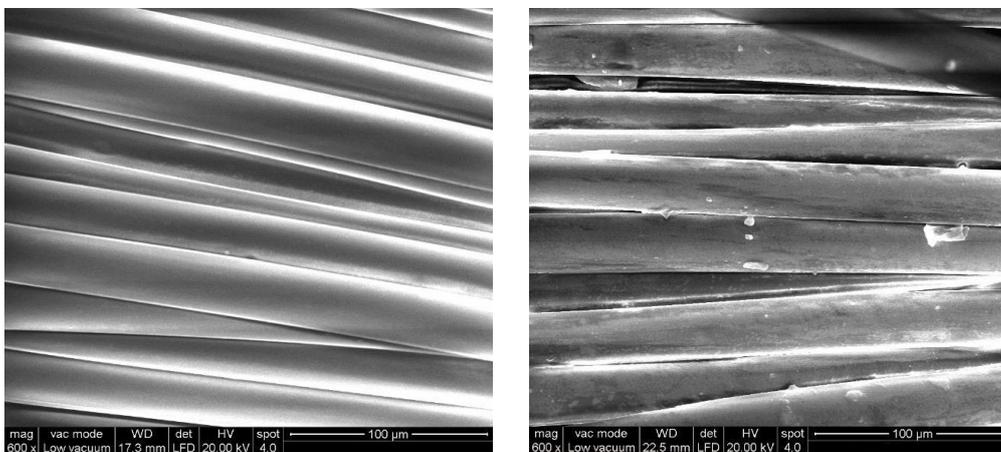


Abbildung 69: ESEM image (600x) on Classic dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

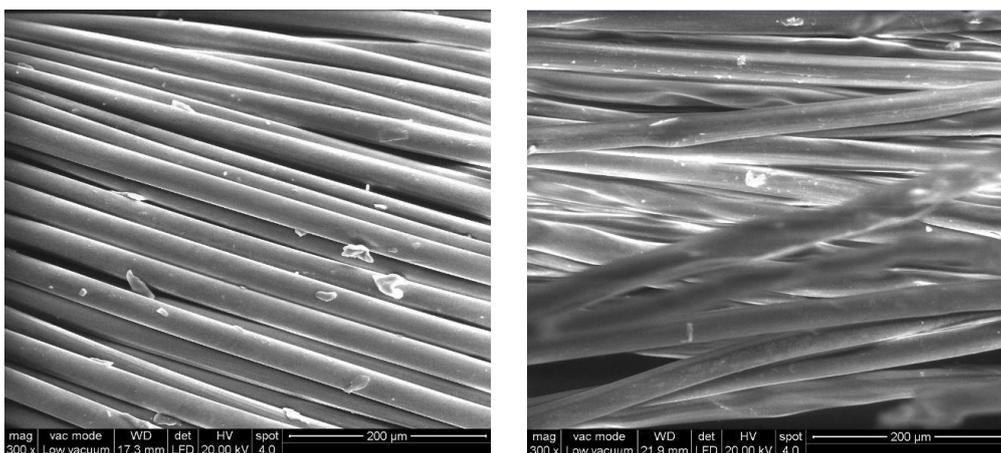


Abbildung 70: ESEM image (300x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

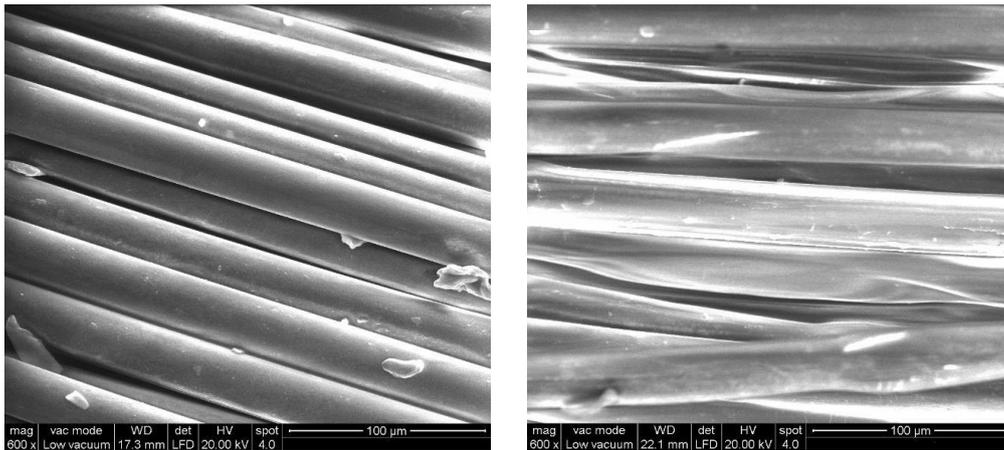


Abbildung 71: ESEM image (600x) on Classic purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

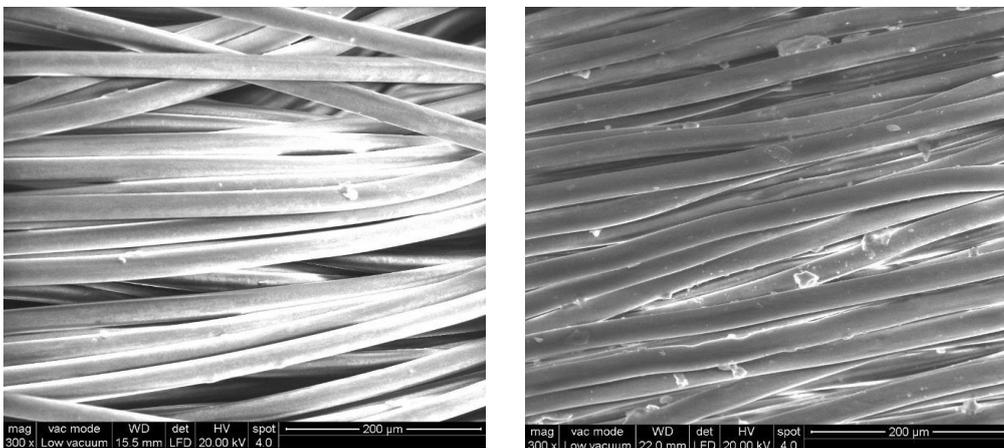


Abbildung 72: ESEM image (300x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

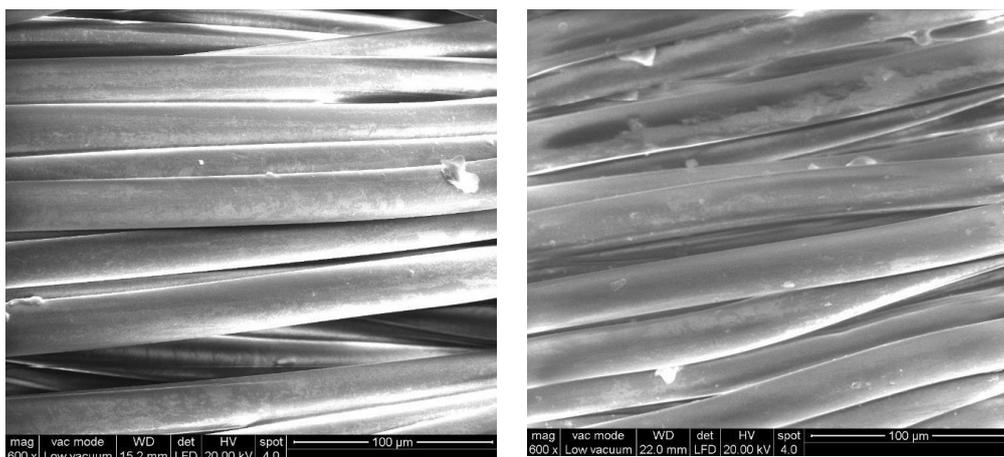


Abbildung 73: ESEM image (600x) on Classic core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Dynamic Rope Dry

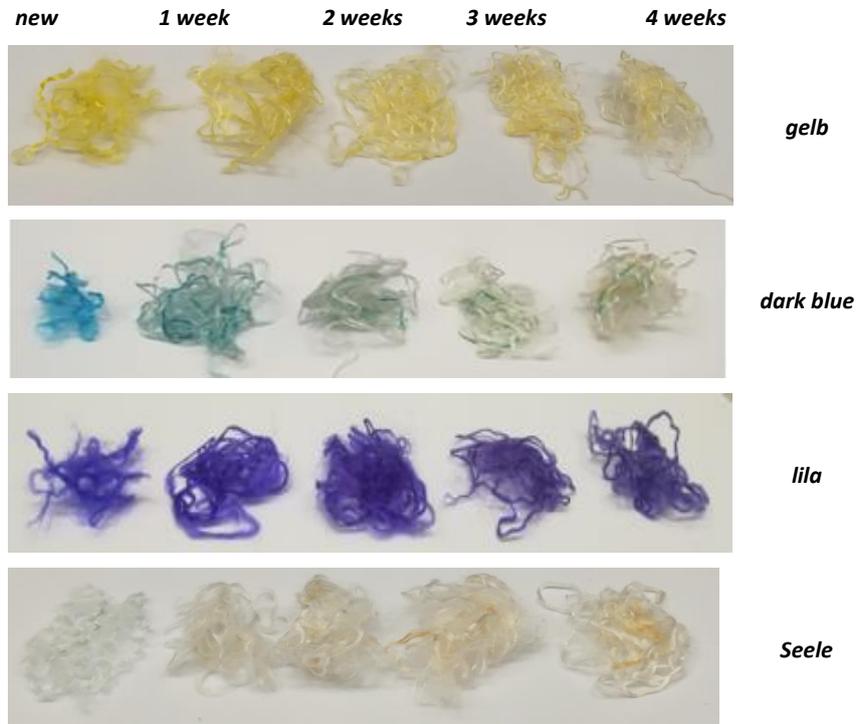


Abbildung 74: Dry yarns new and after UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

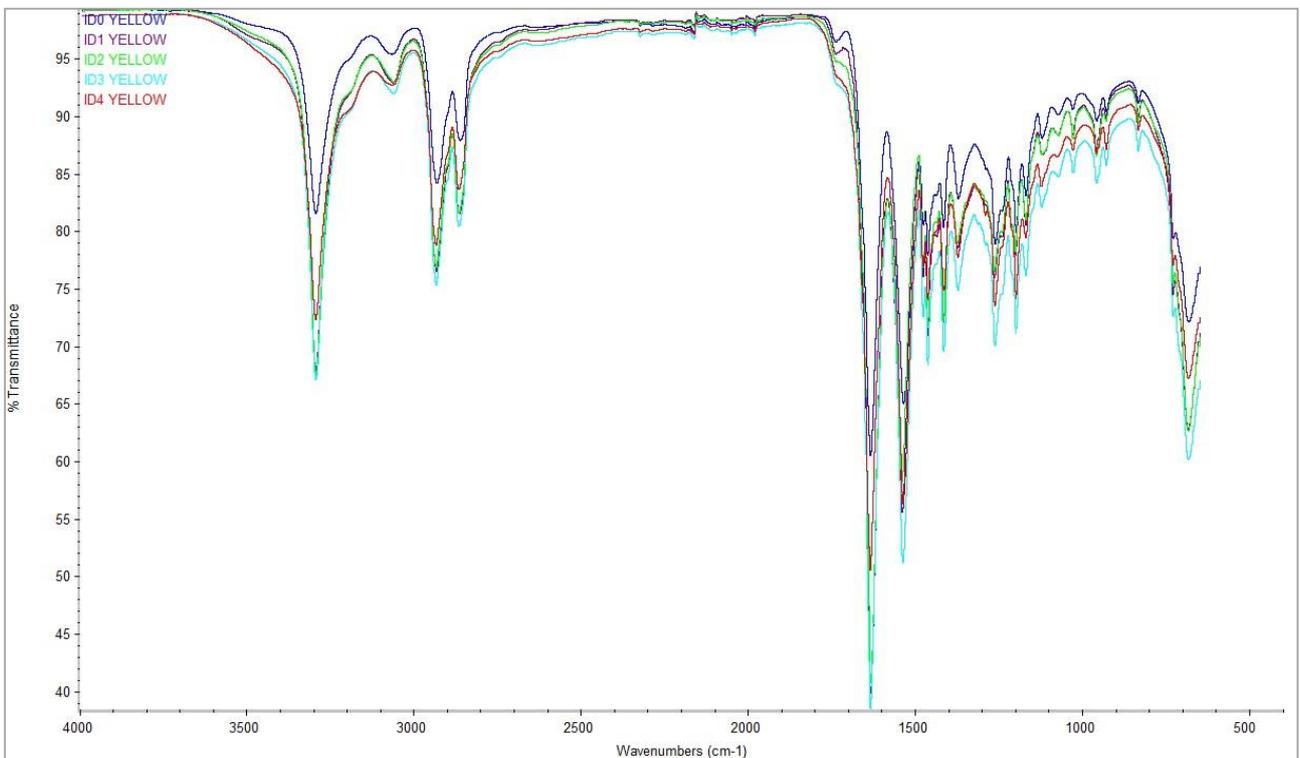


Abbildung 74: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

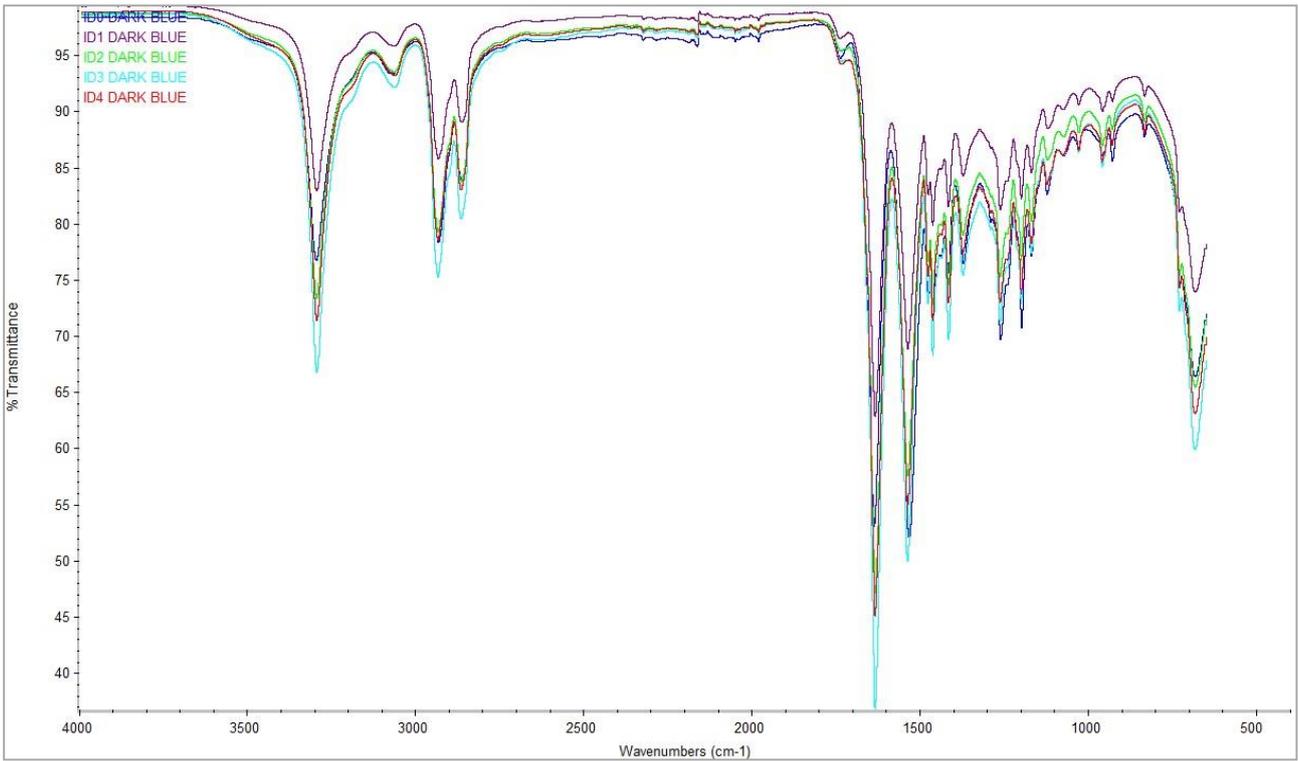


Abbildung 75: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

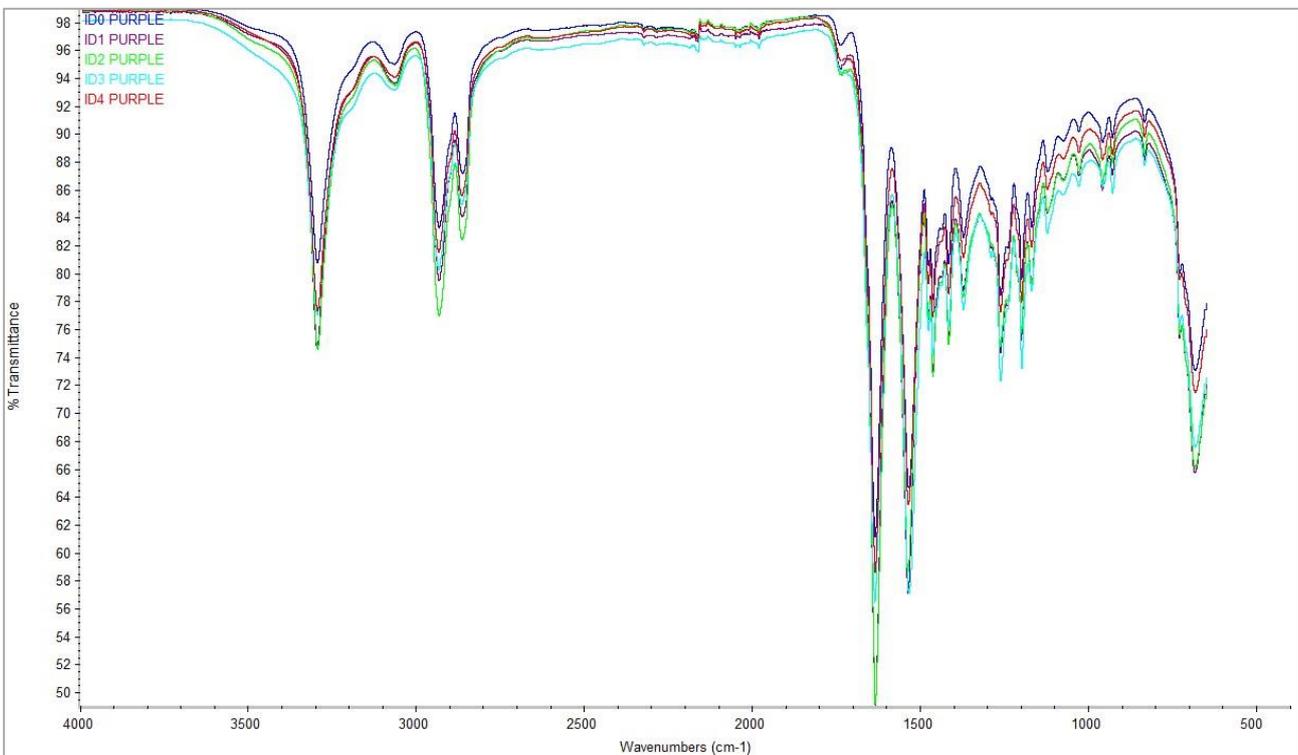


Abbildung 76: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

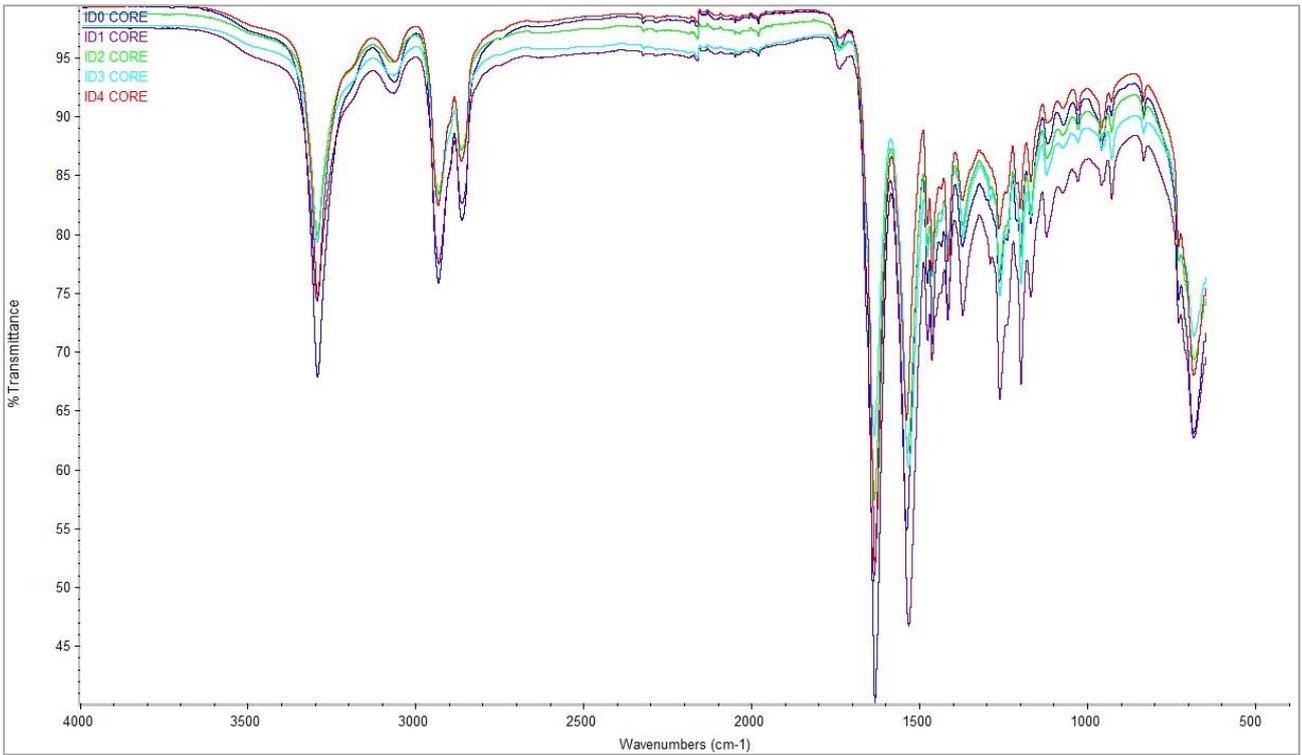


Abbildung 77: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (1, 2, 3 and 4 weeks).

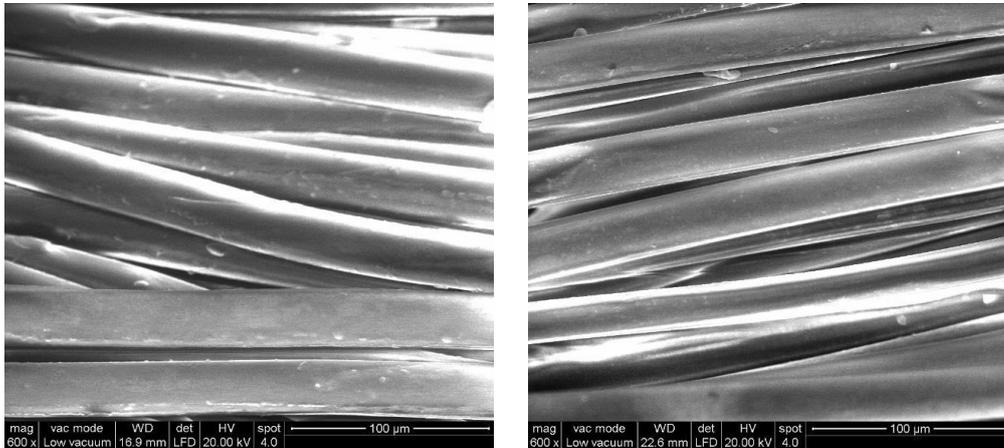


Abbildung 78: ESEM image (600x) on Dry yellow yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

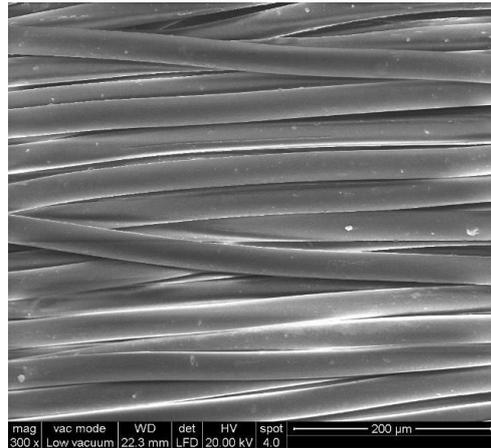
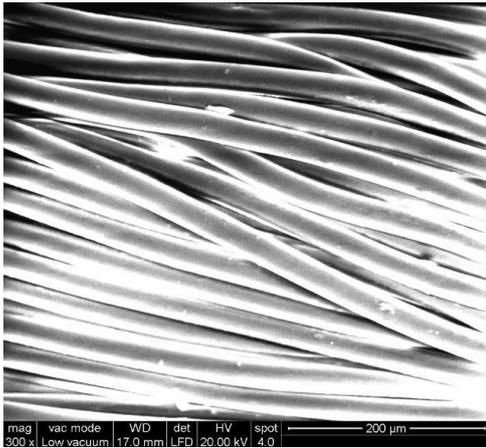


Abbildung 79: ESEM image (300x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

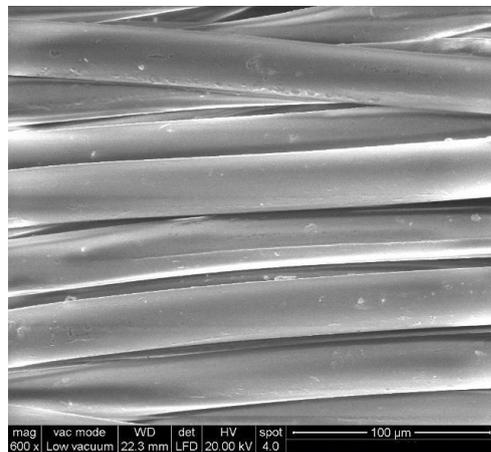
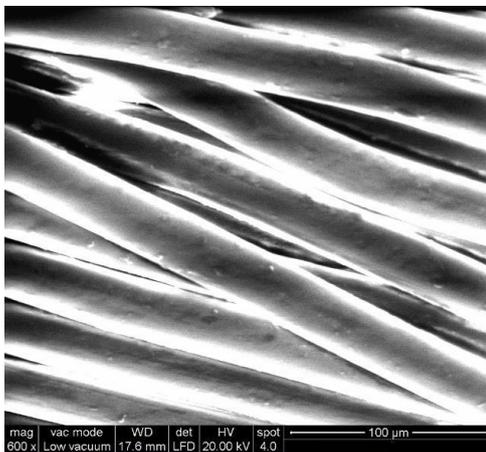


Abbildung 80: ESEM image (600x) on Dry dark blue yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

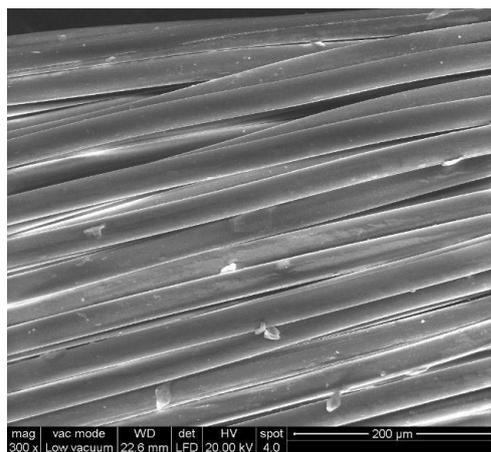
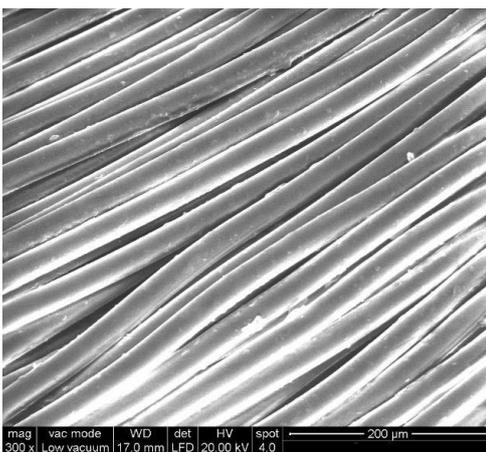


Abbildung 81: ESEM image (300x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

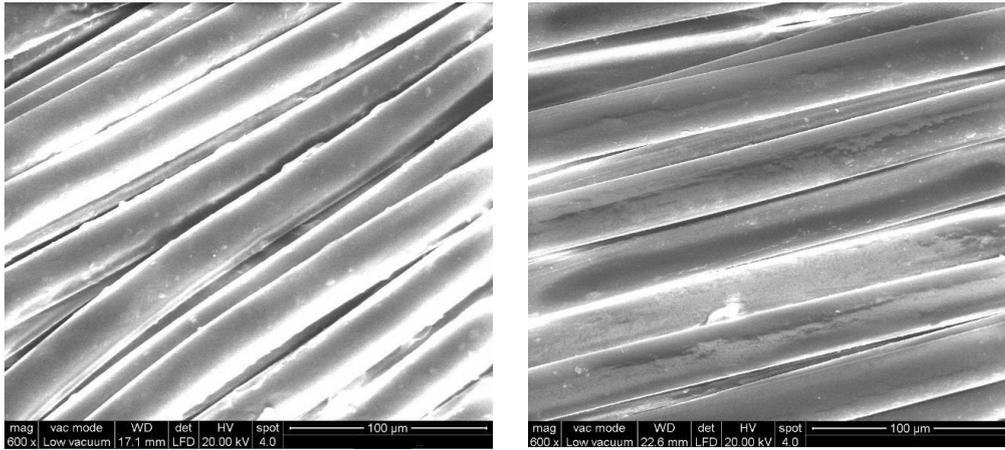


Abbildung 82: ESEM image (600x) on Dry purple yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

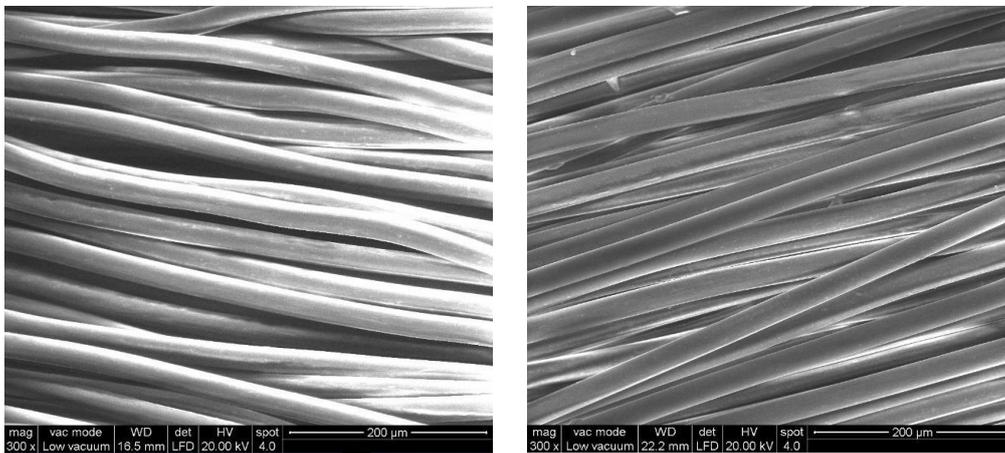


Abbildung 83: ESEM image (300x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

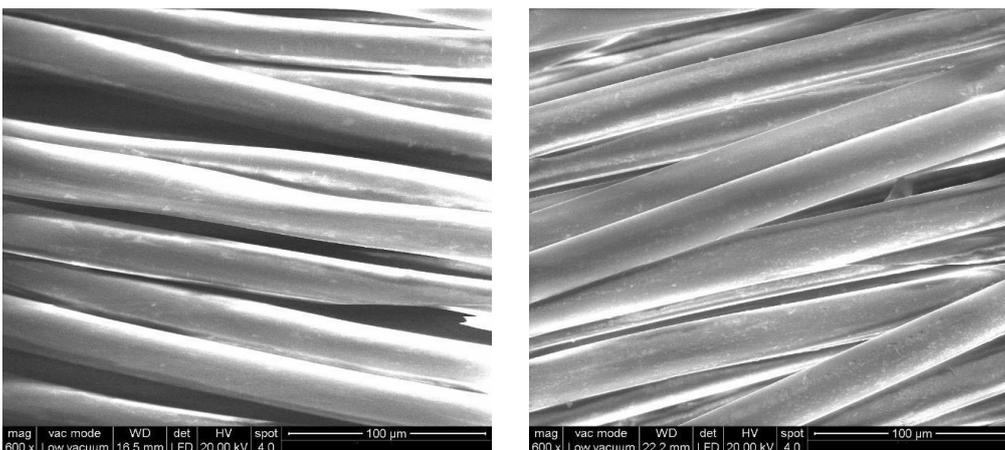


Abbildung 84: ESEM image (600x) on Dry core yard: new (left) and exposed one (4 weeks, right).

Untersuchungen in Padua

- ✓ **Dynamic Rope Classic** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Garne, aus denen das Seil besteht, in verschiedenen Farben (Weiß, Blau, Violett und Kern des Seils)
- ✓ **Dynamic Rope Dry** (nach UV-Alterung: 100-350 h): Seilgarne in verschiedenen Farben (Gelb, Blau, Violett und Kern)

Lampada: UVA 340

Bestrahlungsstärke: 0,76 W/m²

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

Dynamic Rope Classic

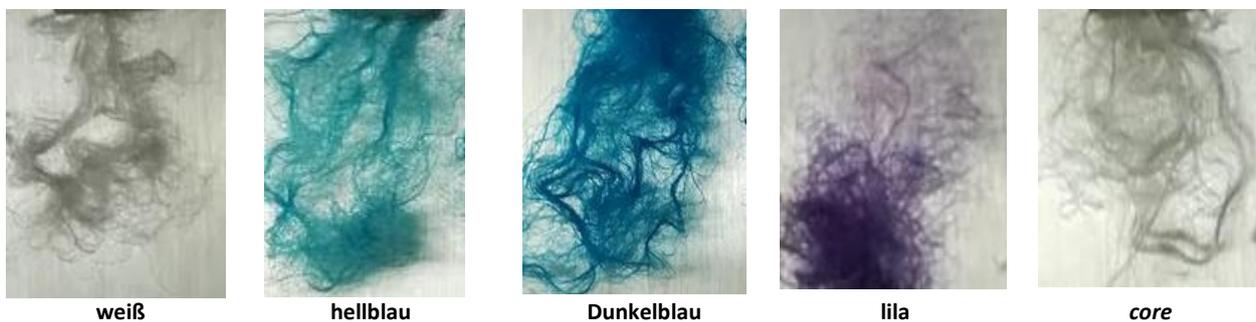


Abbildung 85: Classic yarns after UV exposure (350h)

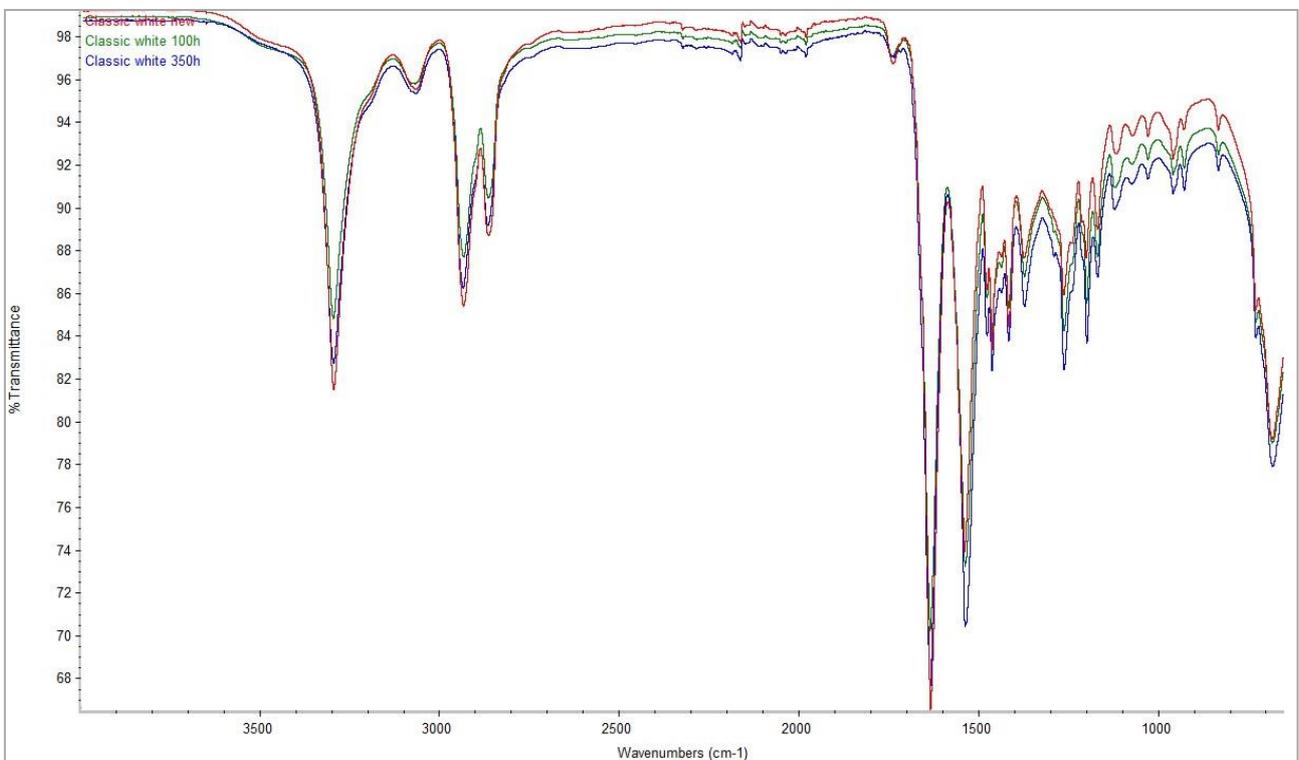


Abbildung 86: Comparison between FT-IR spectra of new Classic white yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

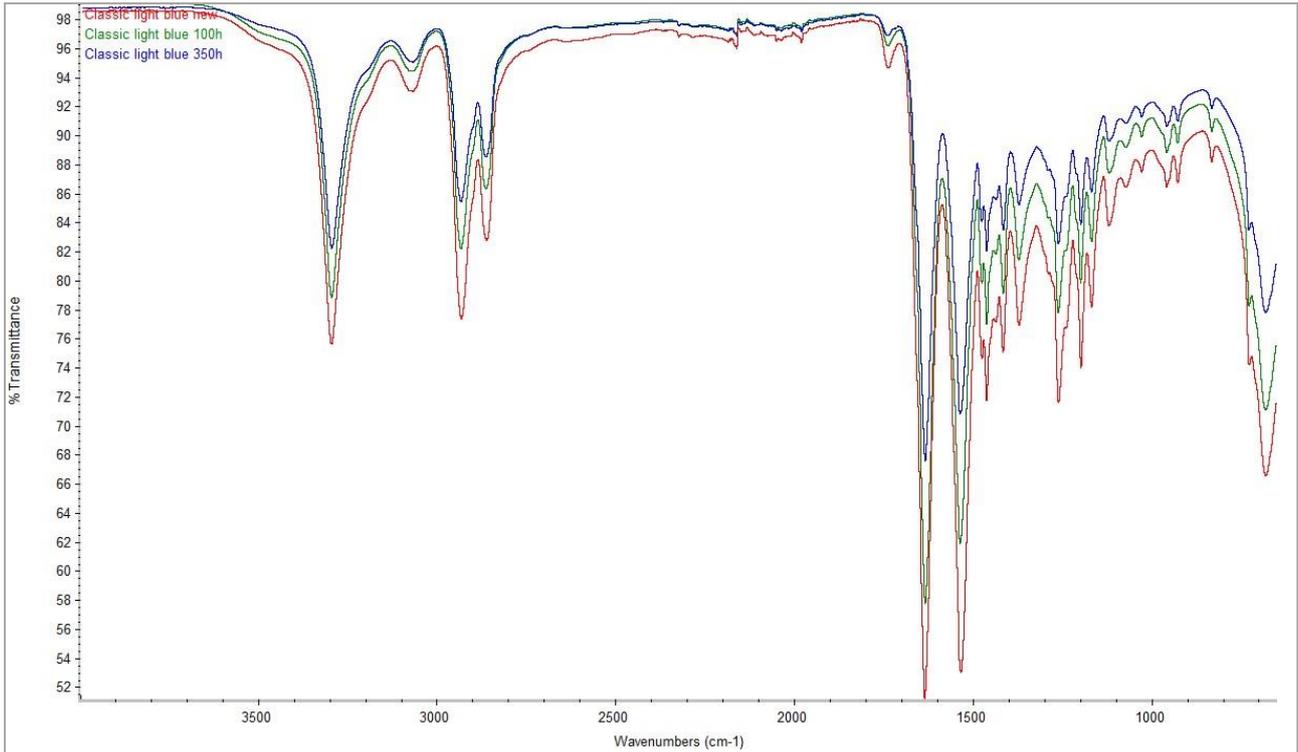


Abbildung 87: Comparison between FT-IR spectra of new Classic light blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

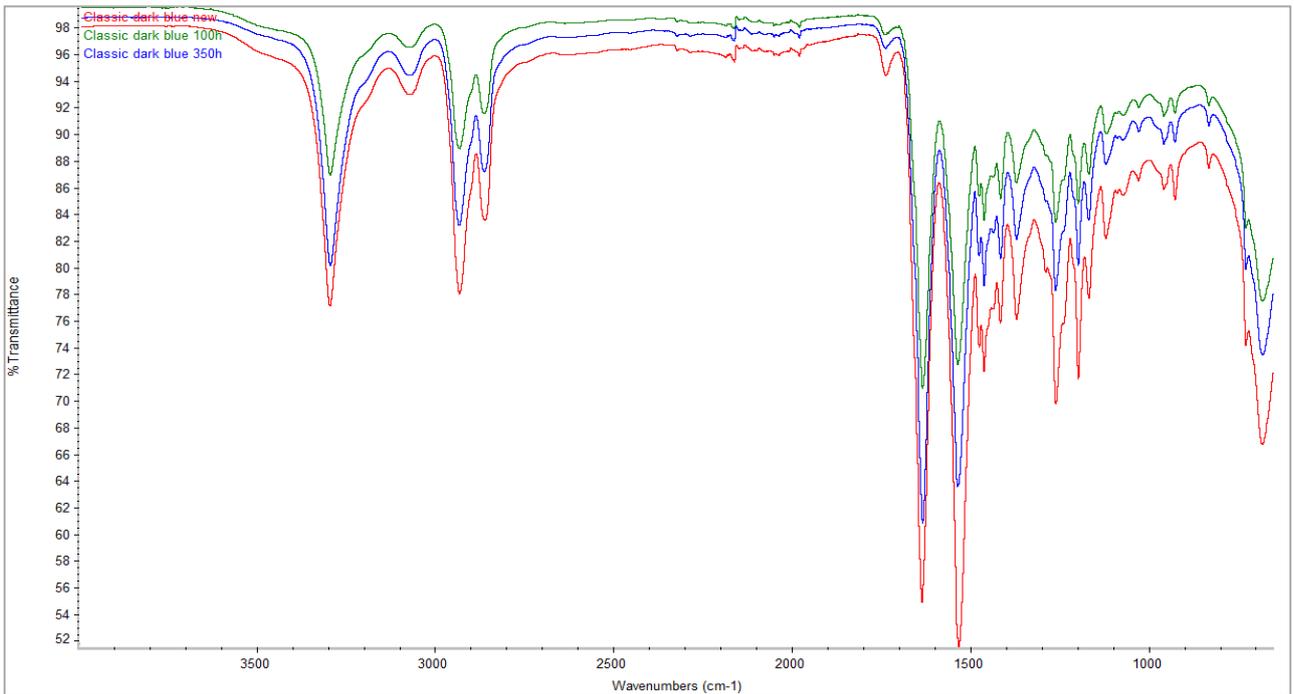


Abbildung 88: Comparison between FT-IR spectra of new Classic dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

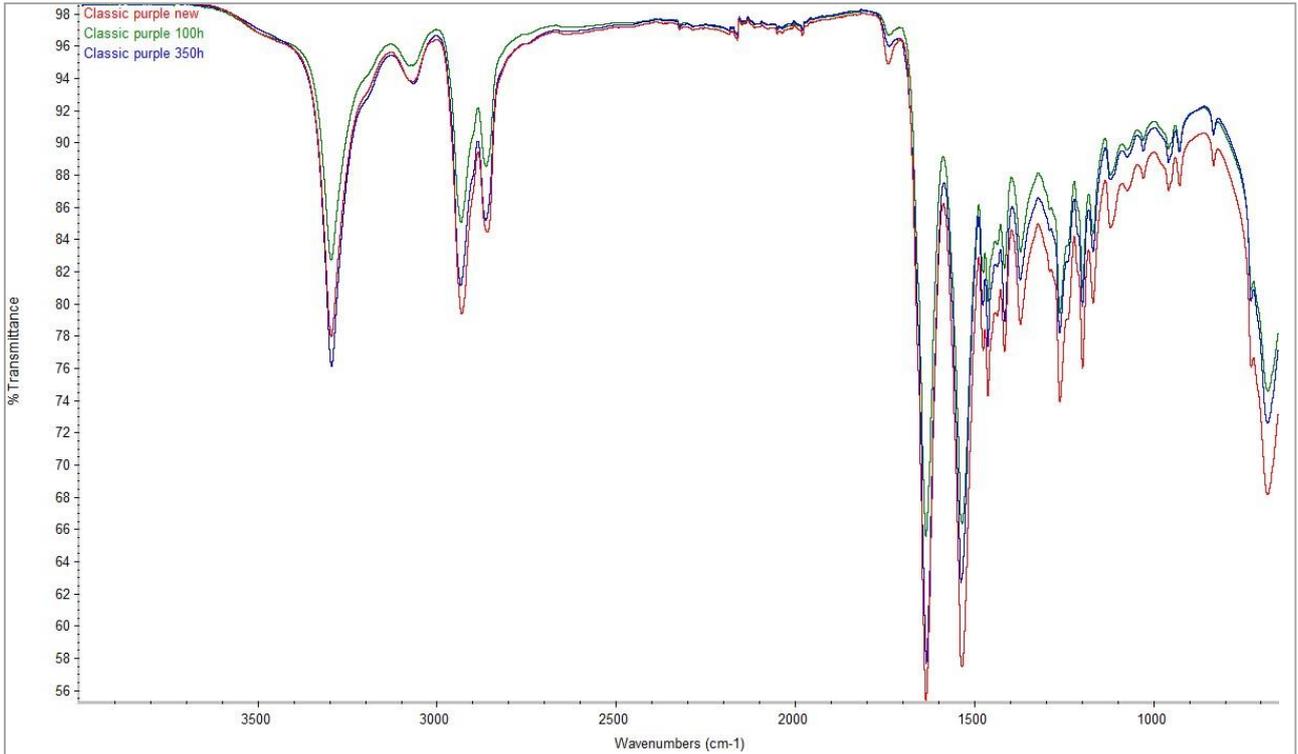


Abbildung 89: Comparison between FT-IR spectra of new Classic purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

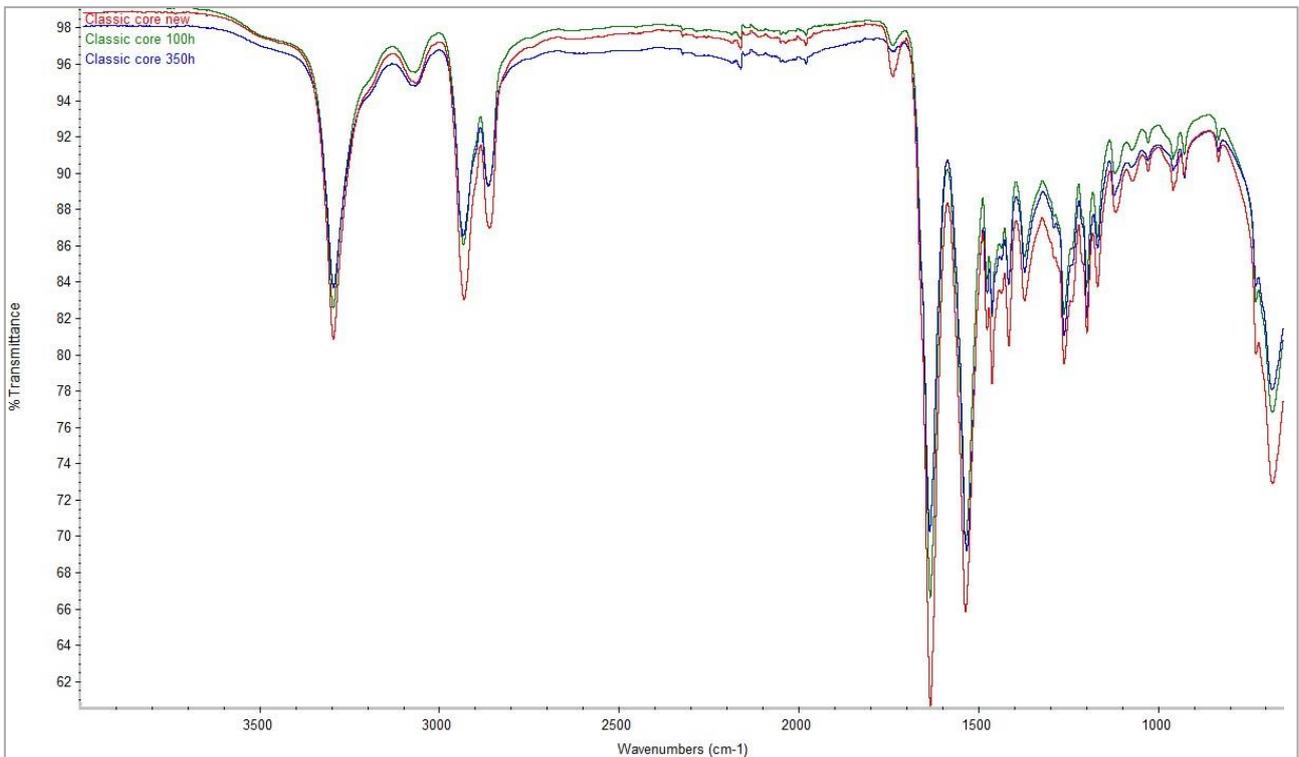


Abbildung 90: Comparison between FT-IR spectra of new Classic core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

Dynamic Rope Dry

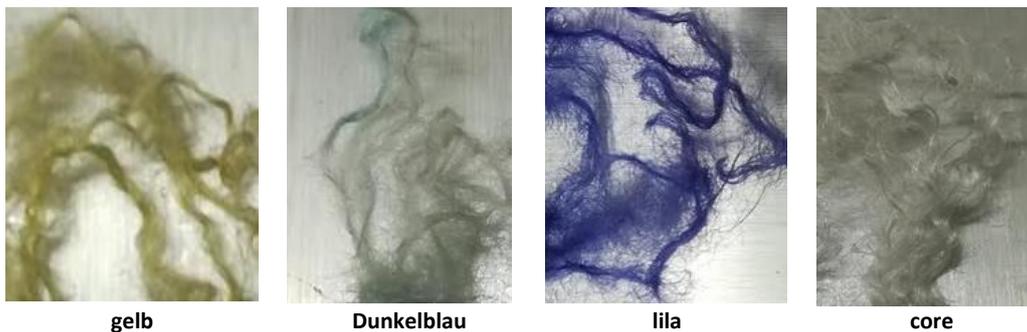


Abbildung 91: Dry yarns after UV exposure (350 h).

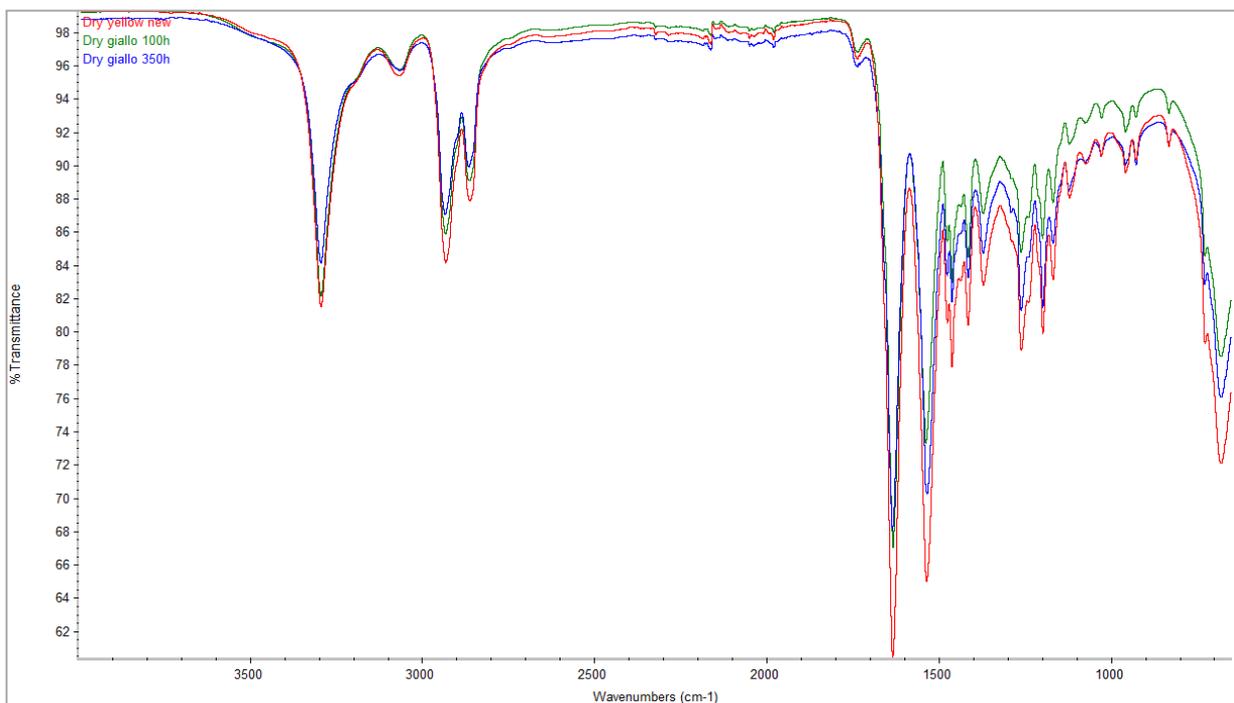


Abbildung 92: Comparison between FT-IR spectra of new dry yellow yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

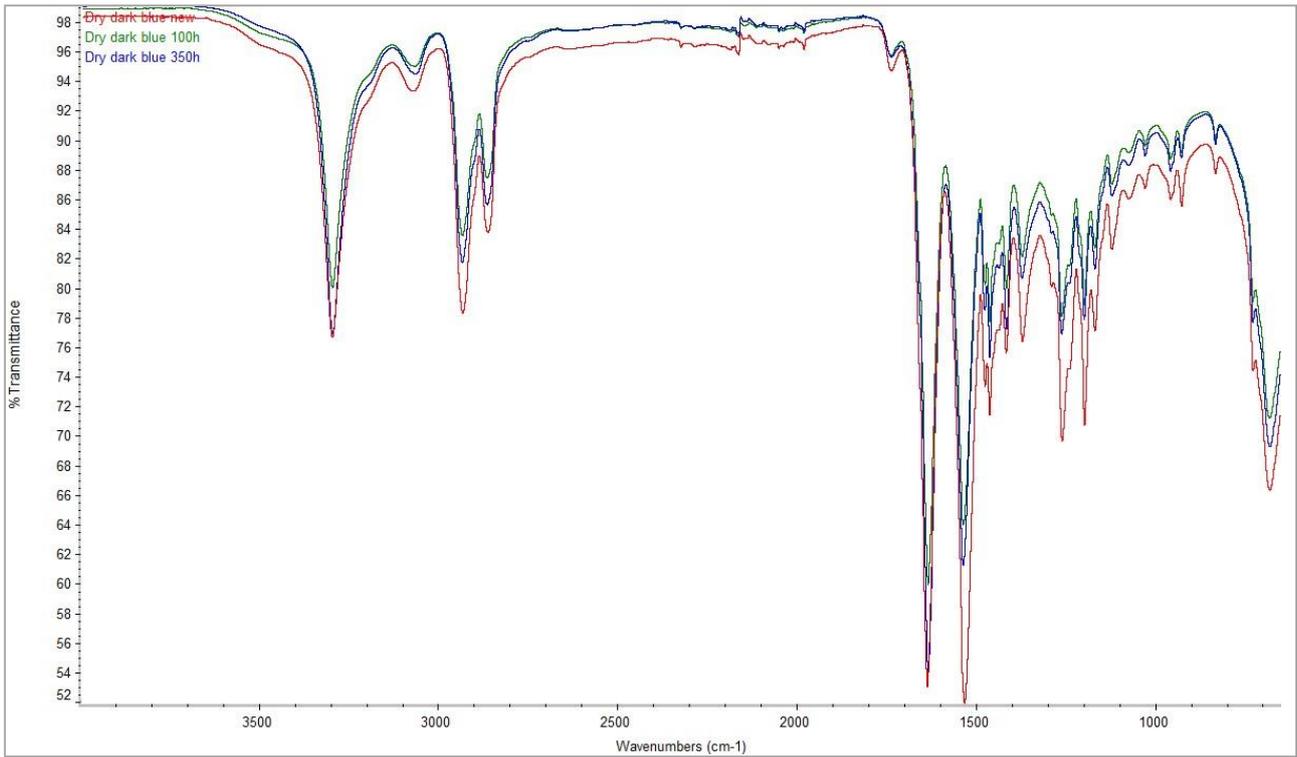


Abbildung 93: Comparison between FT-IR spectra of new dry dark blue yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

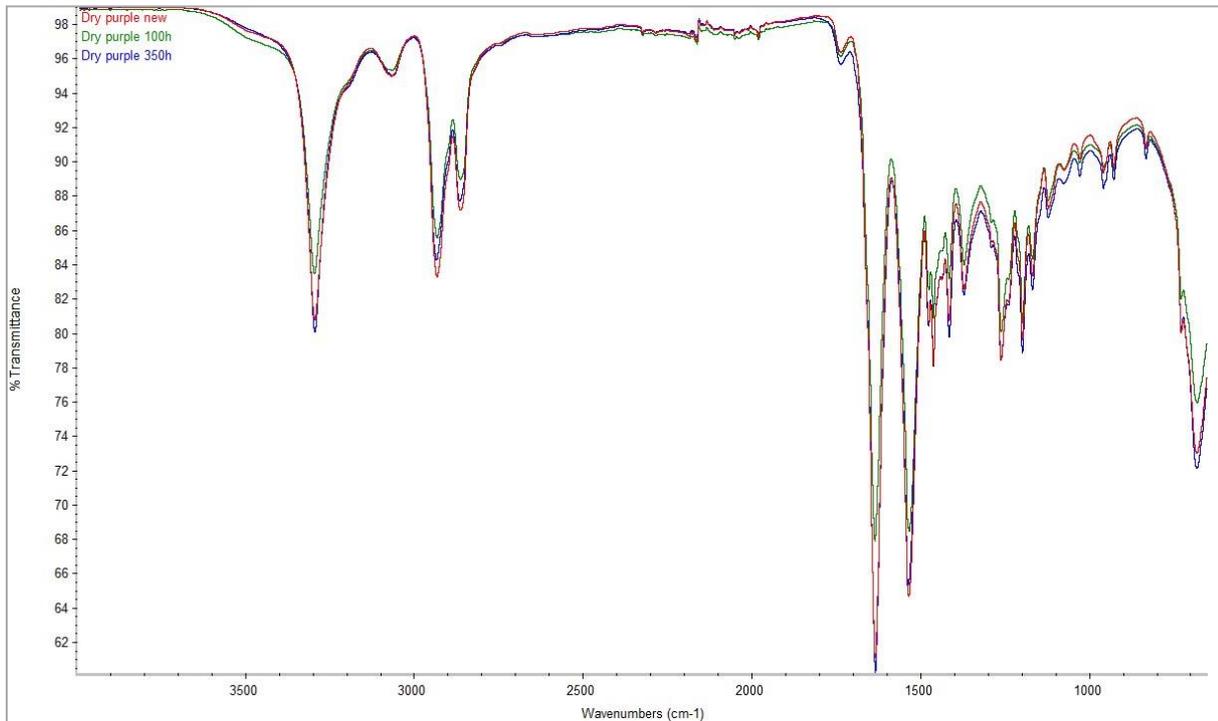


Abbildung 94: Comparison between FT-IR spectra of new dry purple yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

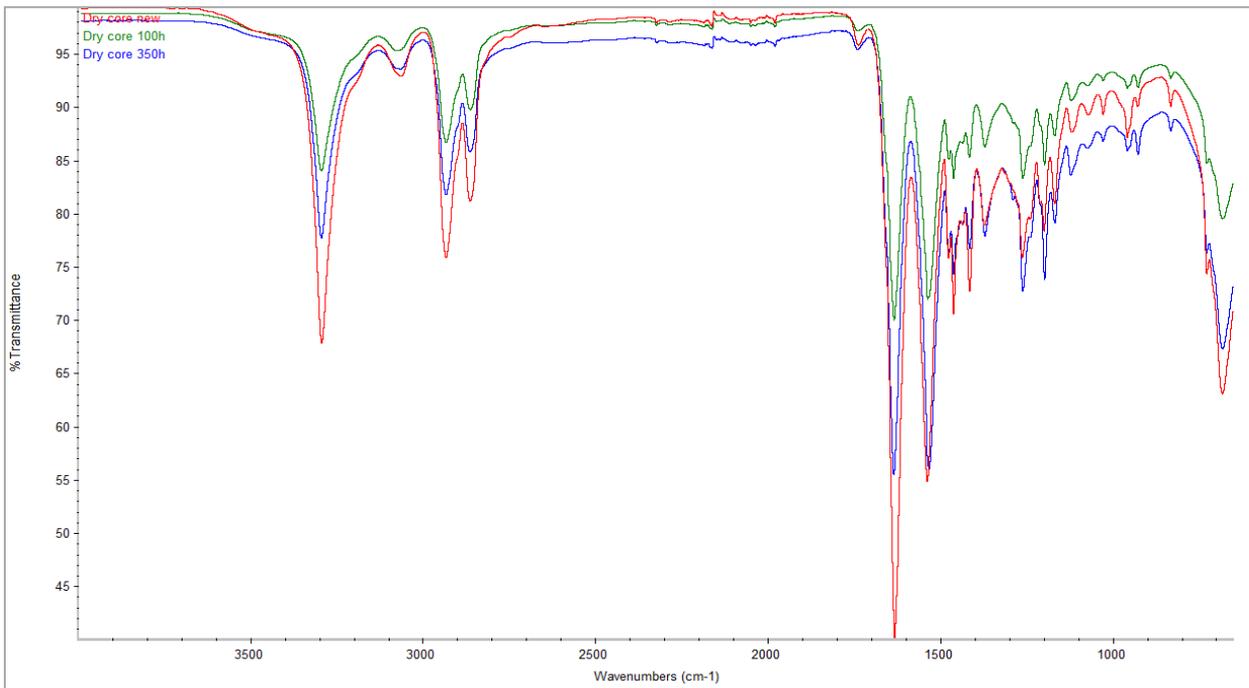


Abbildung 95: Comparison between FT-IR spectra of new dry core yarns and the same sample after different periods of UV exposure (100 – 350 h).

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 CIE L*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.

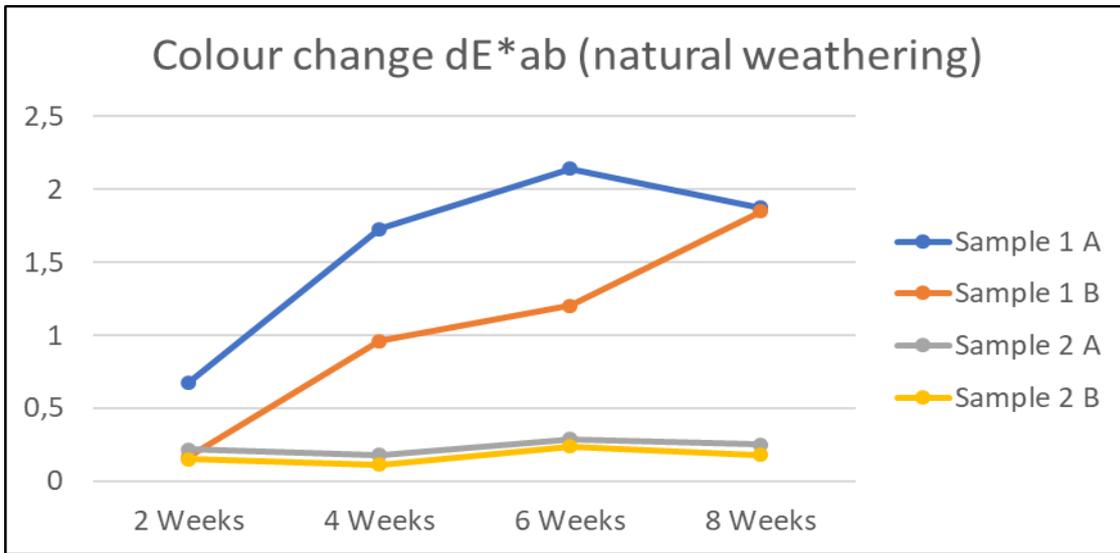


Abbildung 96

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.

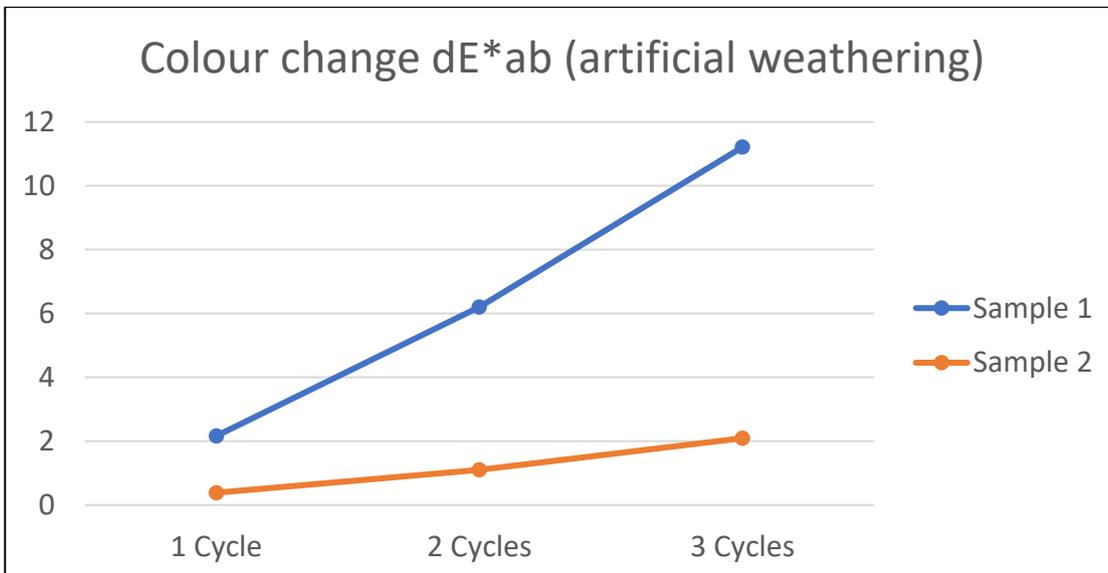


Abbildung 97

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: Reibung von Textilien

2.1 Einleitung und Stand der Forschung

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 , F_N 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 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 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.

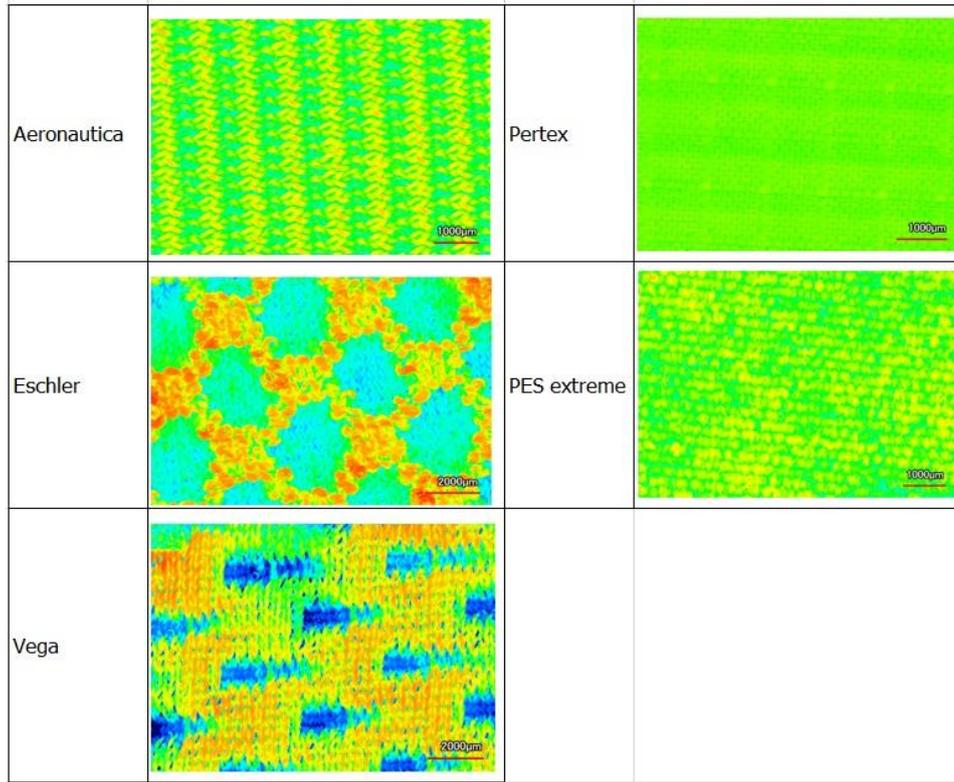


Abbildung 98. Bezeichnung und 3D-Bilder der untersuchten Stoffe.

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).

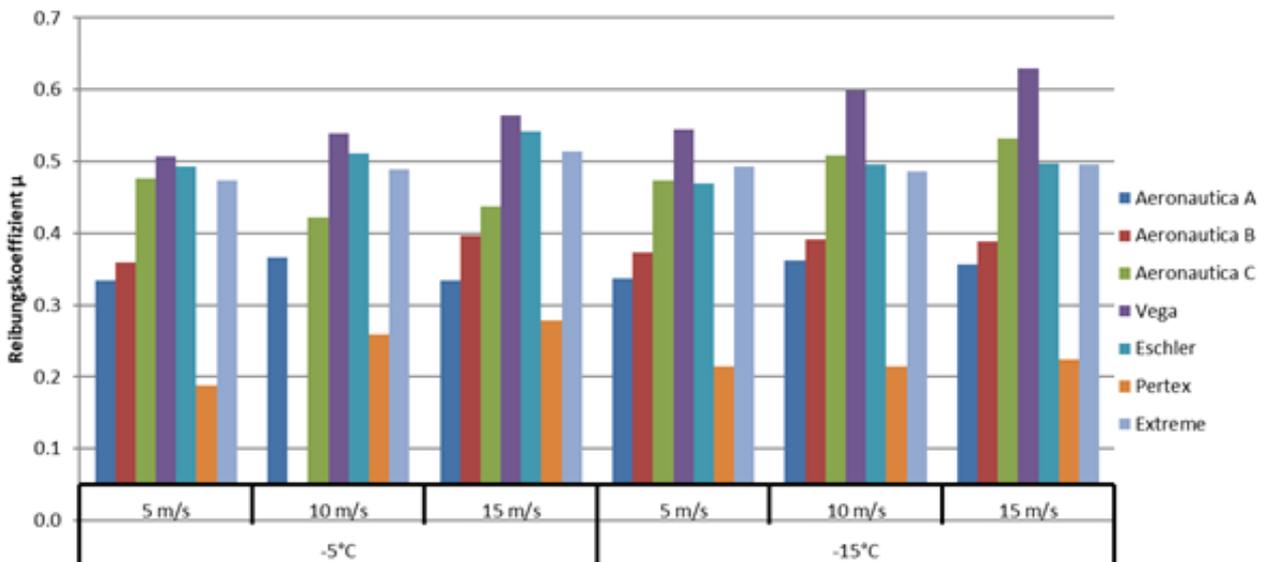


Abbildung 101 Ergebnisse der Gewebereibung mit einer Normalkraft von 92N

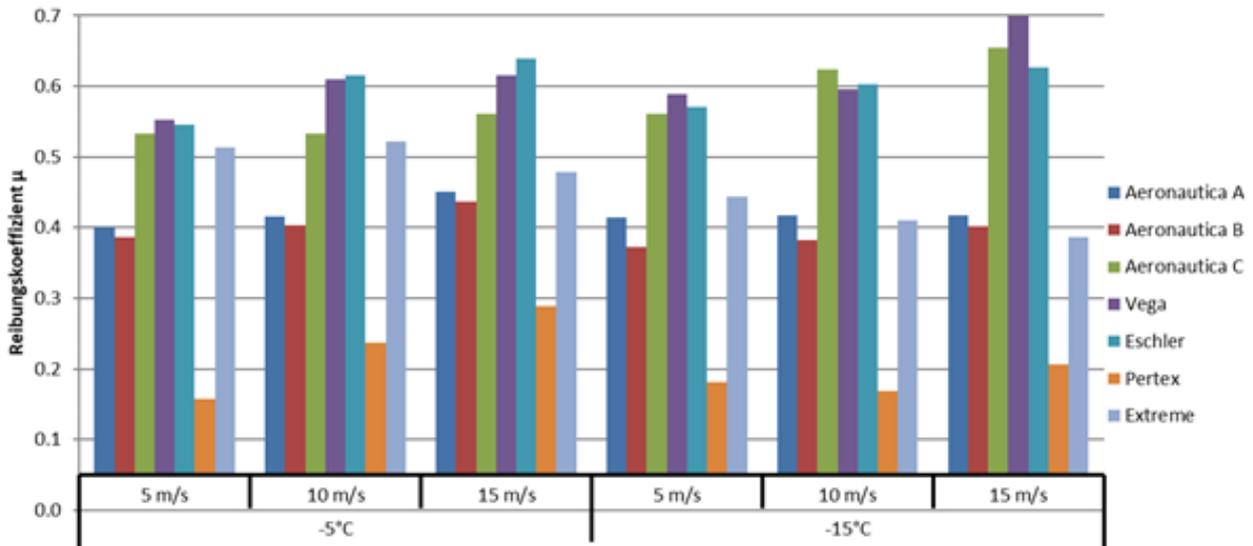


Abbildung 102 Ergebnisse der Gewebereibung mit einer Normalkraft von 182N

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.

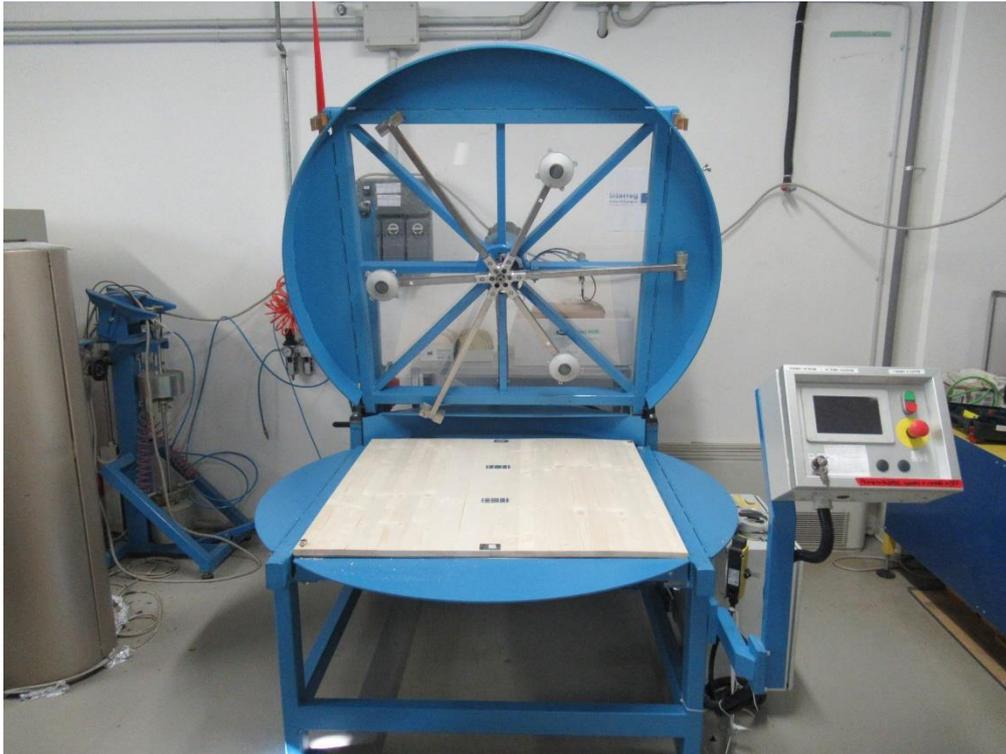


Abbildung 103 Attrezzatura per la determinazione coefficient d'attrito in laboratorio



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: Textilergonomie

3.1 Zielsetzungen

Ziel des Arbeitspakets 5 ist es, durch die Entwicklung und Erforschung innovativer textiler Materialien mit günstigen temperaturregulierenden Eigenschaften den Tragekomfort von Bergbekleidung 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 Textilien entstand im Zusammenhang mit dem Problem der Schweißbildung und der hohen Luftfeuchtigkeit unter der Winterkleidung, die eine der Hauptursachen für Unbehagen bei aktivem 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 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.

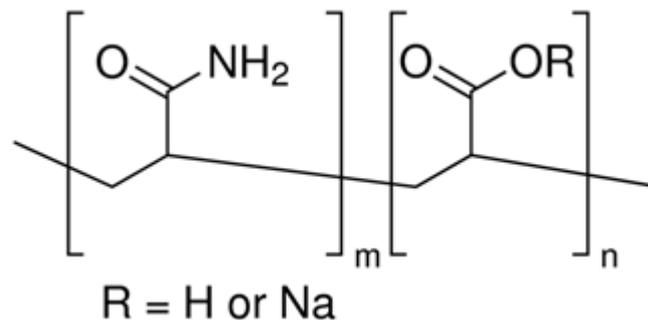
Die zur Herstellung der Membranen verwendete Technologie war das Elektrosponnen, ein elektrisch angetriebenes Verfahren, das die Herstellung von Nanofasern ermöglicht.

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 an ein nicht geerdetes Substrat angelegt wird. Beim Elektrospray spielen mehrere Kräfte eine Rolle, nämlich die Coulomb-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 der Platte führen.

3.2 Entwicklung von Membranen auf 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. Mit 2 verschiedenen Methoden wurde versucht eine ausreichende Vernetzung des Materials zu erreichen.

- ✓ **Thermische Vernetzung zwischen** dem Acrylsäureanteil des Polymers und einer bestimmten Menge Polyvinylalkohol, der im richtigen Verhältnis 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-AA-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 elektrogenesponnene 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)

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

Erste Phase: Elektrosinnversuche

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

Geräteinstellungen:

- ✓ 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

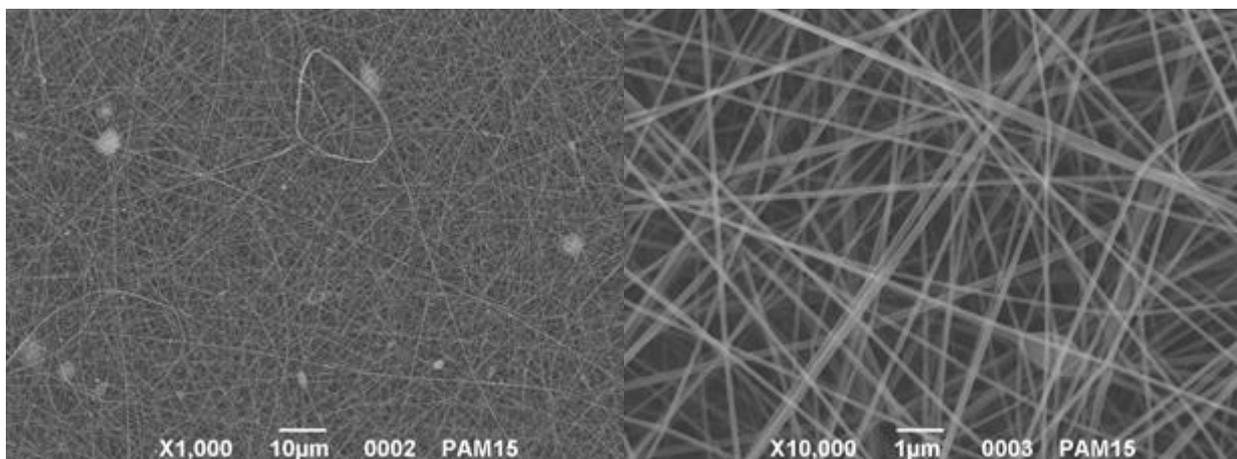


Abbildung 105. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 15% water

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

Geräteinstellungen:

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

Morphologie: Fasern und Partikel

Dimension: ~ 300 500 nm

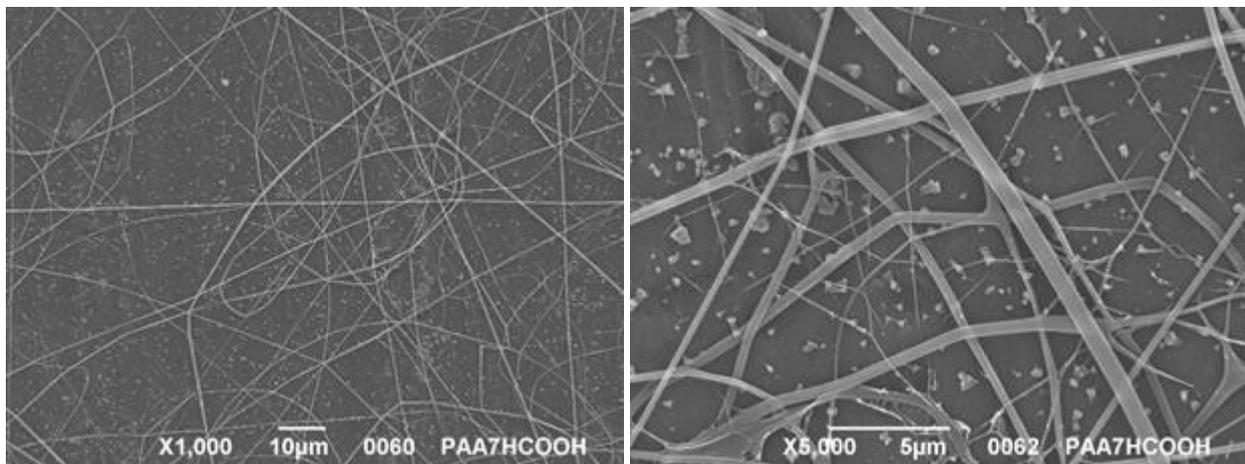


Abbildung 106. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% CH₃COOH /HCOOH (2:1 ratio)

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

Geräteinstellungen:

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

Morphologie: Fasern

Dimension: 150nm + 36

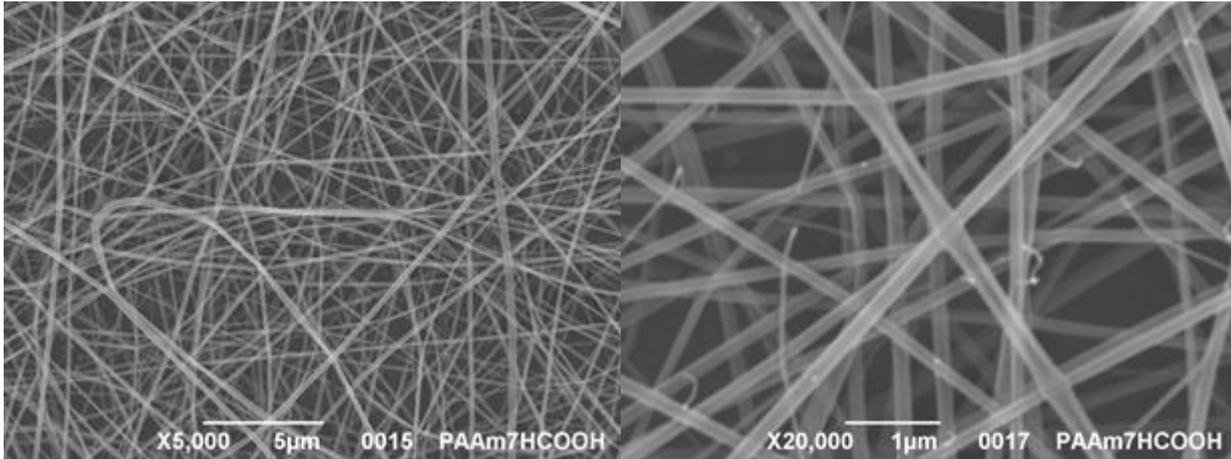


Abbildung 107. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 7% HCOOH

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

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

Geräteinstellungen:

- ✓ 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 dickeren Fasern

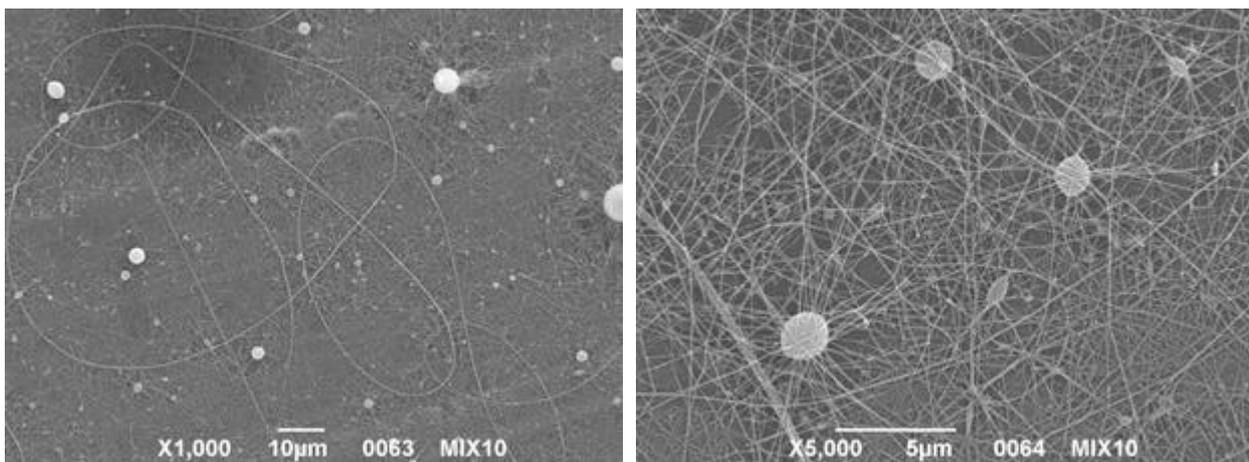


Abbildung 108. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA /PA6 (50-50) 10%wt in HCOOH

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

Geräteinstellungen:

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

Morphologie: homogene Fasern

Dimensions: 188 ± 22 nm

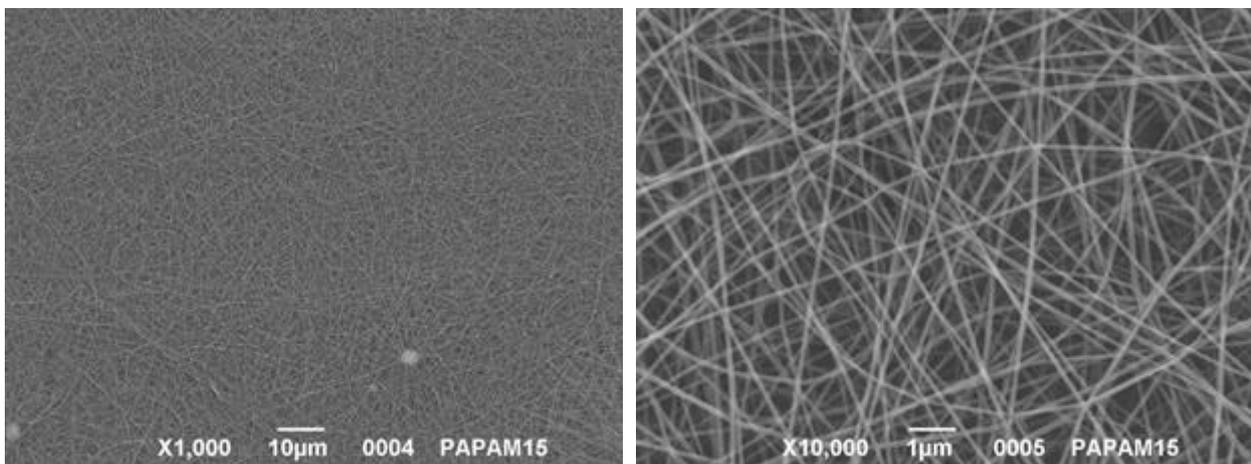


Abbildung 109. SEM micrographs of electrospun PAAM-co-AA 10/90 15% HCOOH

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

Geräteinstellungen:

- ✓ 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

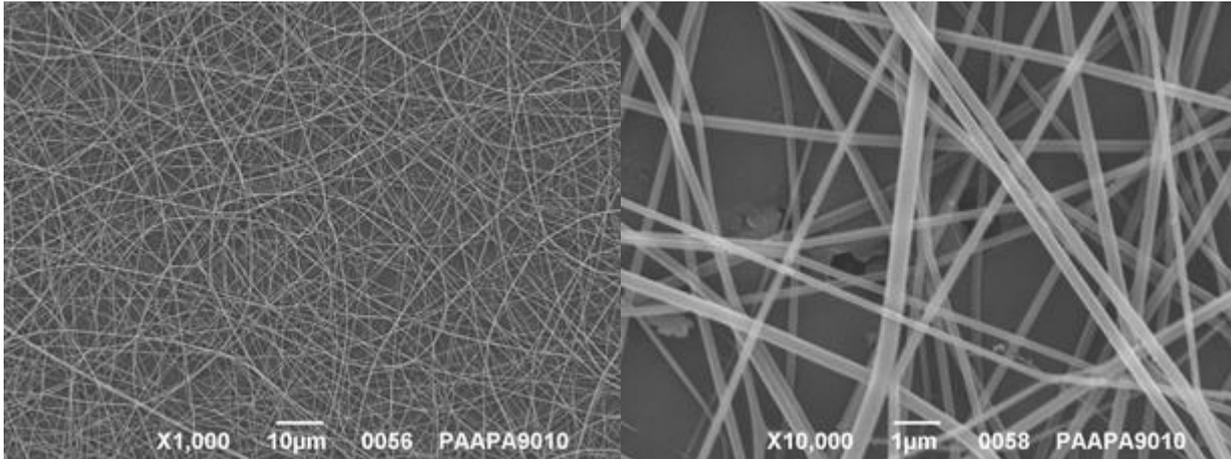


Abbildung 110. SEM micrographs of electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

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).

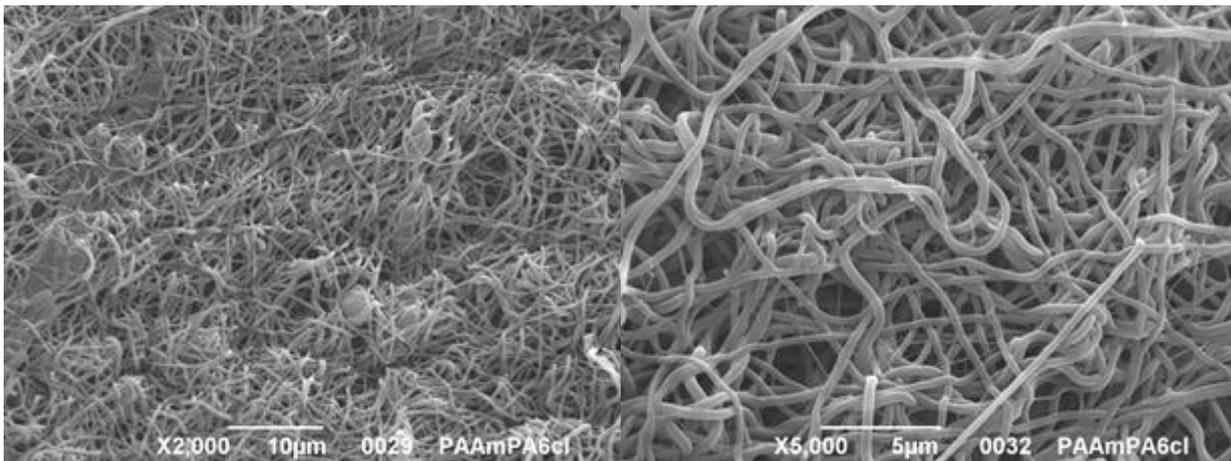


Abbildung 111. SEM micrographs of *CROSSLINKED* electrospun PAAm-co-AA 90/10 7% HCOOH

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

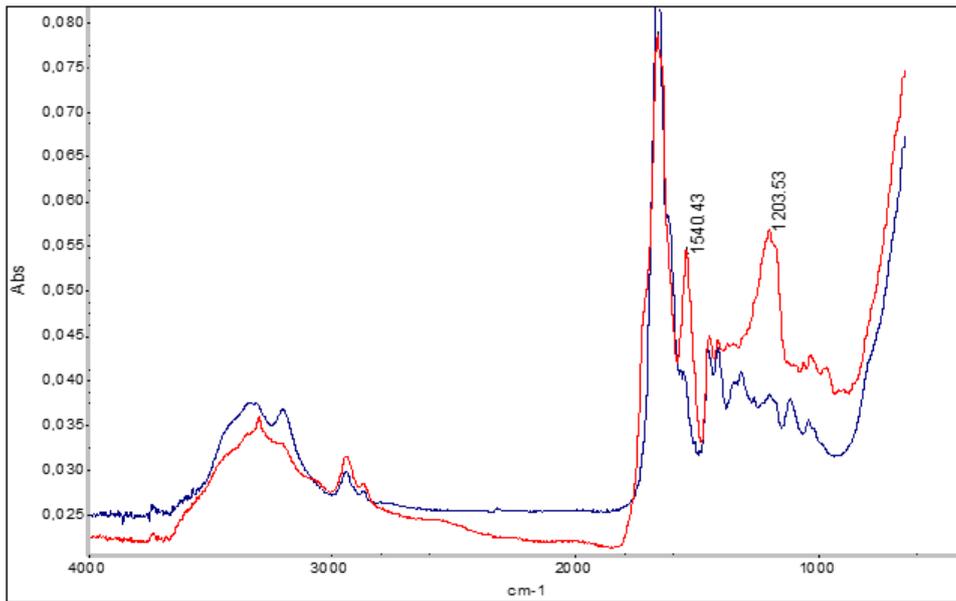


Abbildung 112. FT-IR-Spektren von PAAm-co-AA/PA6-Membranen, die mit Glutaraldehyd vernetzt sind. Rote Kurve PAAm-co-AA/PA6-1h120°C-3h140°C; Blaue Kurve PAAm-co-AA/PA6 ohne Glutaraldehyd

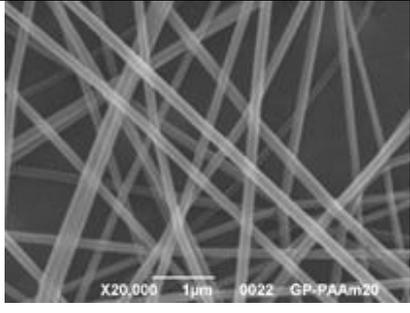
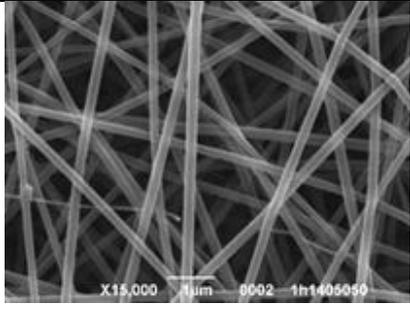
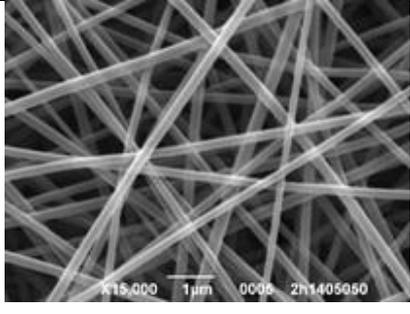
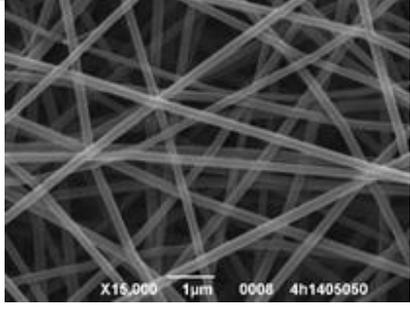
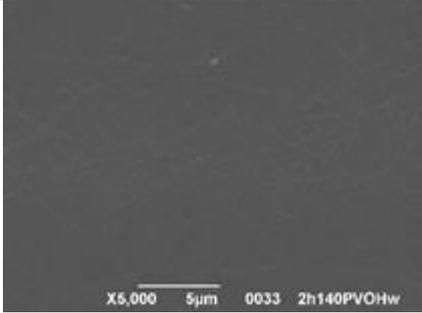
Zweiter Schritt: Elektrospleinversuche mit PAAM-co-AAc und Polyvinylalkohol (PVOH) L6sungen

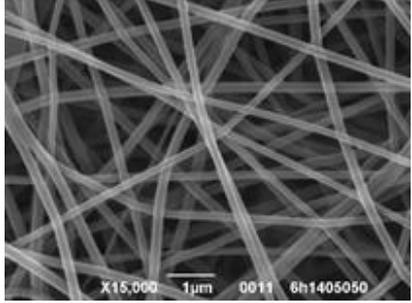
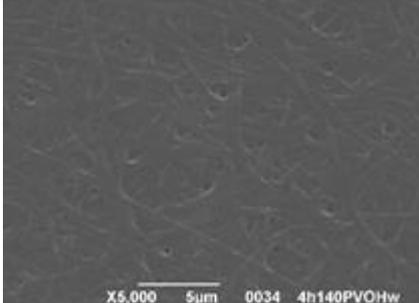
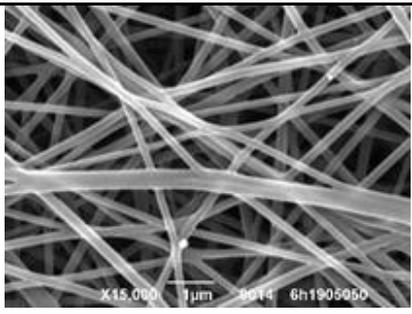
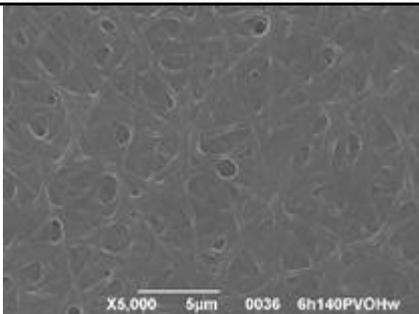
Wie bereits in der Einf6hrungsphase erw6hnt, bedeutete die Notwendigkeit, "gr6ne" und nachhaltige Prozesse/Materialien zu verwenden, dass sich die Aktivit6ten auf PAAm-co-AAc/Polyvinylalkohol (PVOH)-Gemische mit 16 % Gewicht/Gewicht in Wasser in verschiedenen Komponentenverh6ltnissen (50:50, 75:25, 90:10) konzentrierten, die thermisch vernetzt wurden, um den Einsatz von Chemikalien zu begrenzen.

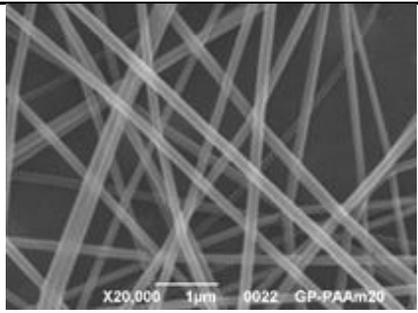
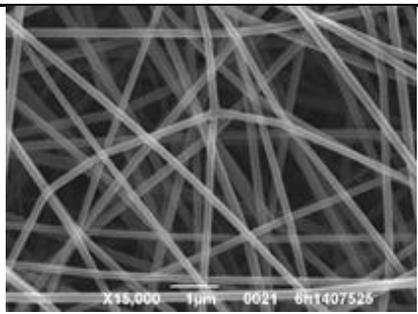
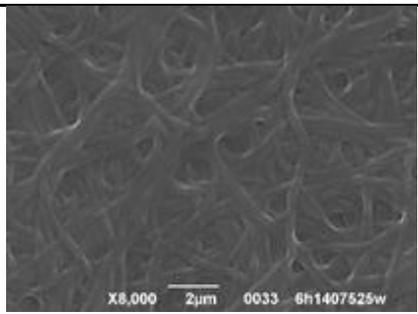
Die erste Screening-Phase war n6tig, um das am besten geeignete PAAm-co-AAc/Polyvinylalkohol (PVOH)-Verh6ltnis (bei gleicher L6sungskonzentration), die W6rmebehandlung und die Membranmorphologie nach dem Eintauchen und Trocknen zu ermitteln.

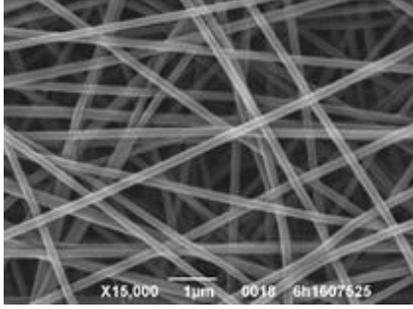
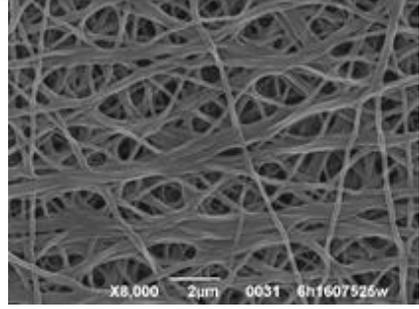
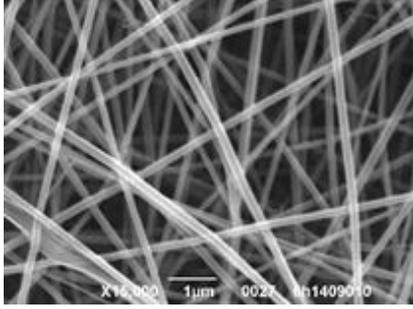
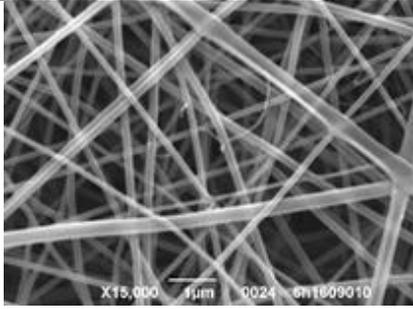
Die Bedingungen, unter denen die L6sungen elektrospleinnetzt wurden, waren:

- ✓ Spannung: 20 kV
- ✓ Nadelst6rke: 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		löslich
1h 140°C		löslich
2h 140°C		löslich
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)
keine		löslich
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 % Gewichtsanteil 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 elektrogesponnen, in denen das Polymersystem PAAm-co-AAc/PVOH immer im Verhältnis 75:25 bei 16% Gewichtanteil 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 elektrogesponnen 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 zwischen 1640-1720 cm^{-1} zu erkennen.

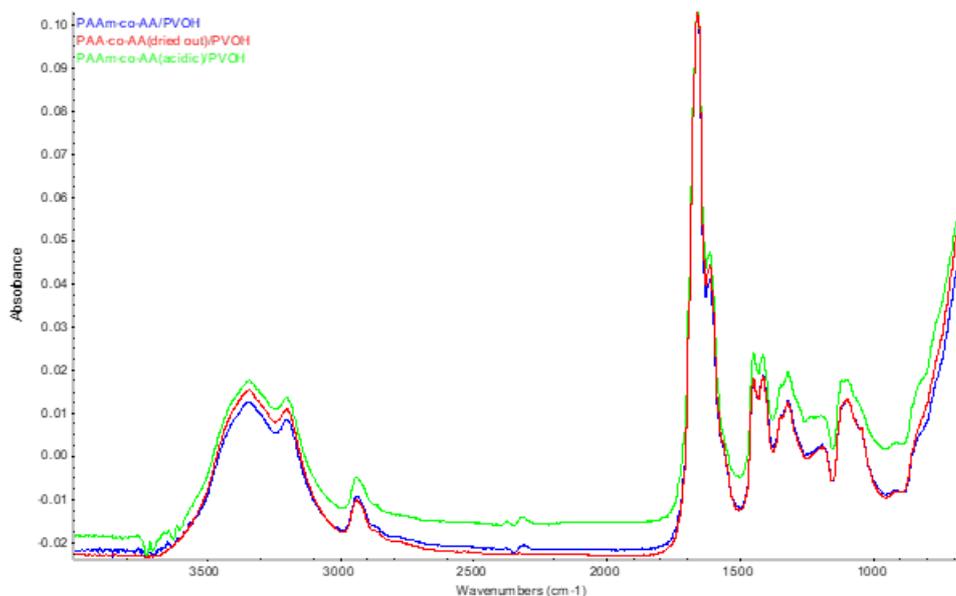


Abbildung 113: FT-IR von nicht wärmebehandelten Membranen

Nach dem Elektrospinnen 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 würden 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 musste 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:

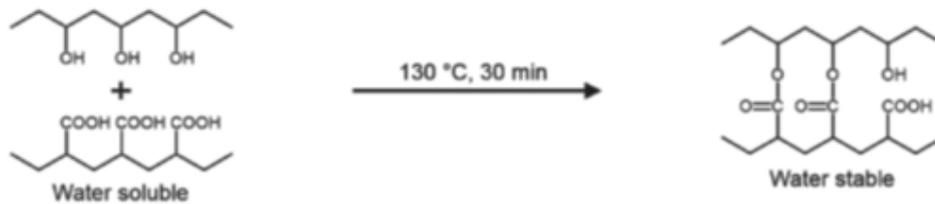


Abbildung 114

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 115 und Abbildung 116 hervorgeht, ist die Streckschwingung des C=O wird nach der thermischen Vernetzung stärker, was bedeutet, dass die Absorptionsbande 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.

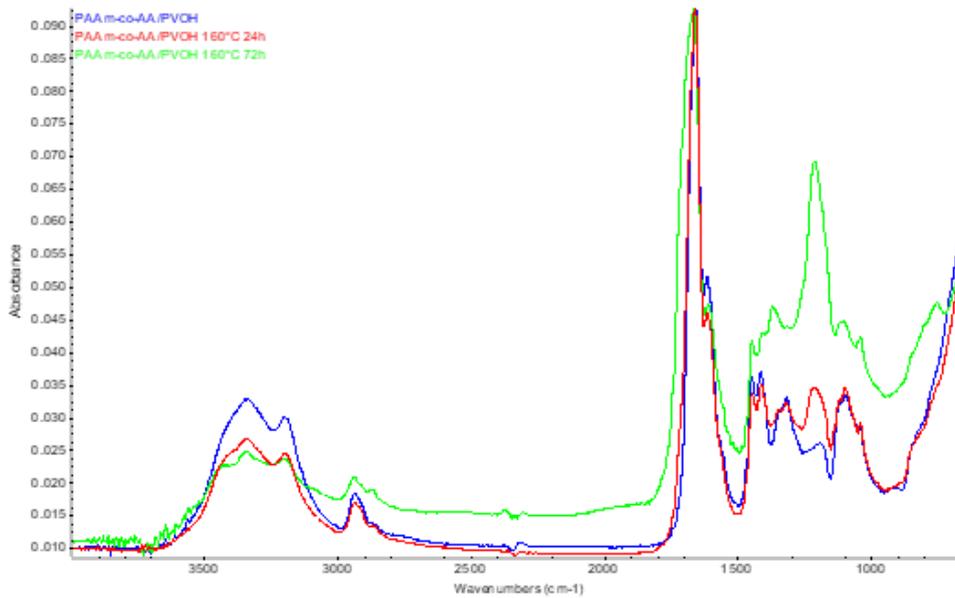


Abbildung 115: FT-IR von luftbehandelten Membranen

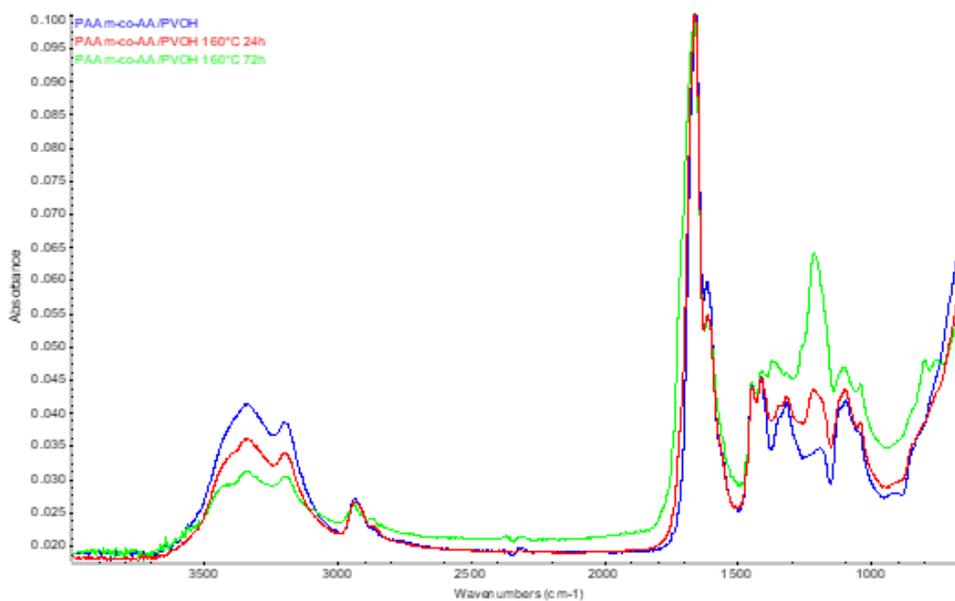


Abbildung 116: FT-IR von vakuumbehandelten Membranen

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), während er bei den 72 Stunden lang behandelten Membranen zunimmt. Die Verschiebung des Peaks bei den luftbehandelten Membranen scheint ausgeprägter zu sein, wie der Vergleich der Spektren in Abbildung 117 bestätigt. Angesichts dieser Ergebnisse scheint die Wärmebehandlung an der Luft effizienter zu sein.

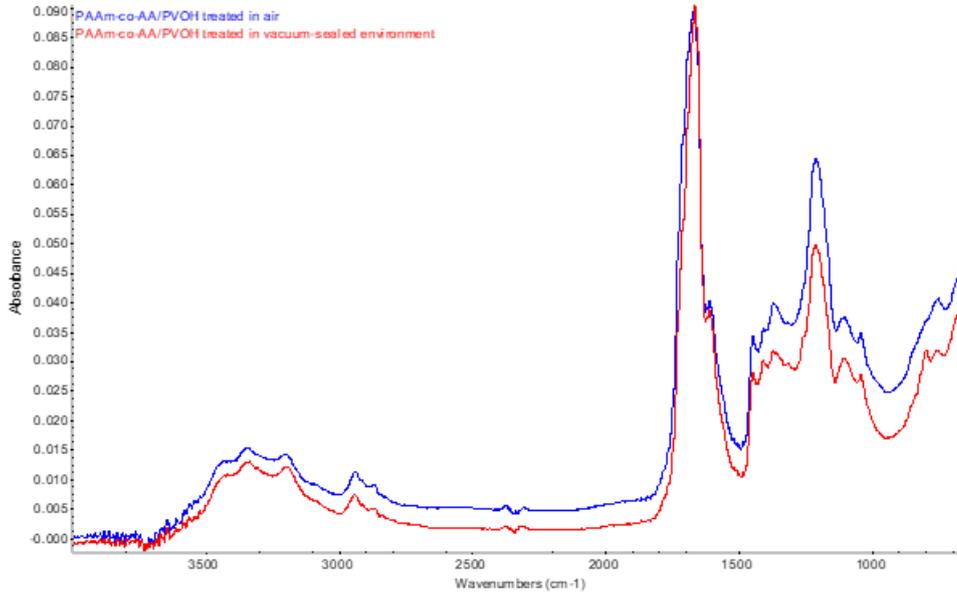
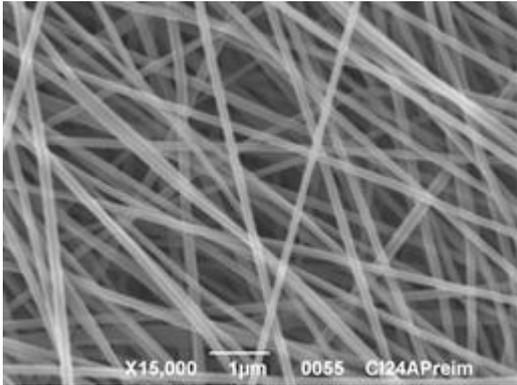
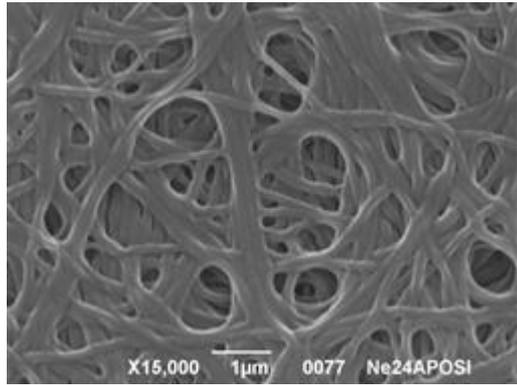
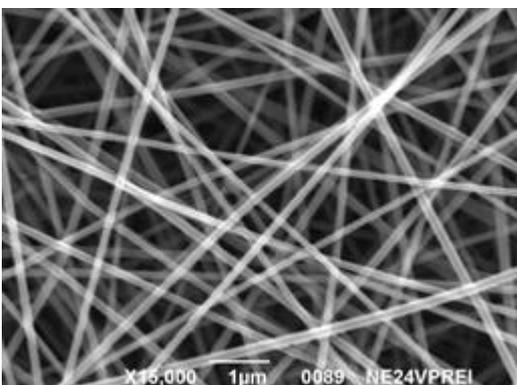
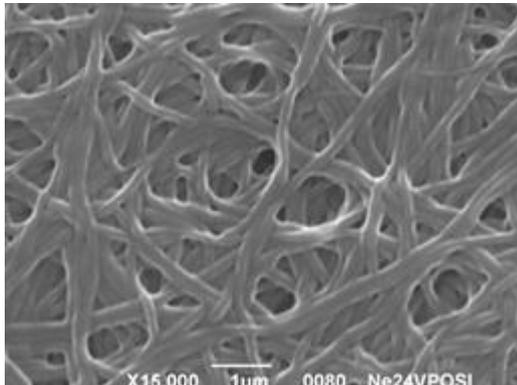
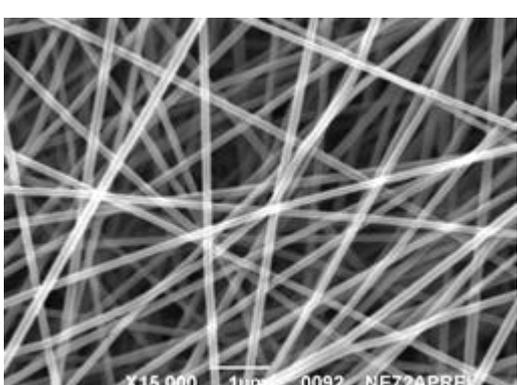
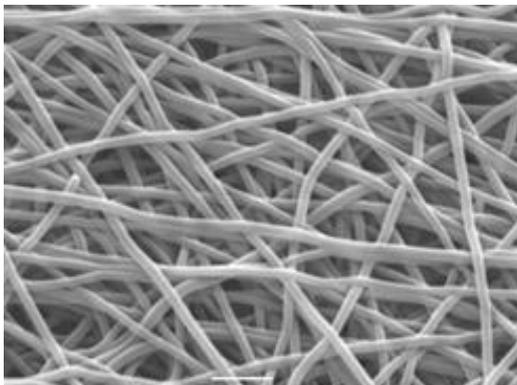


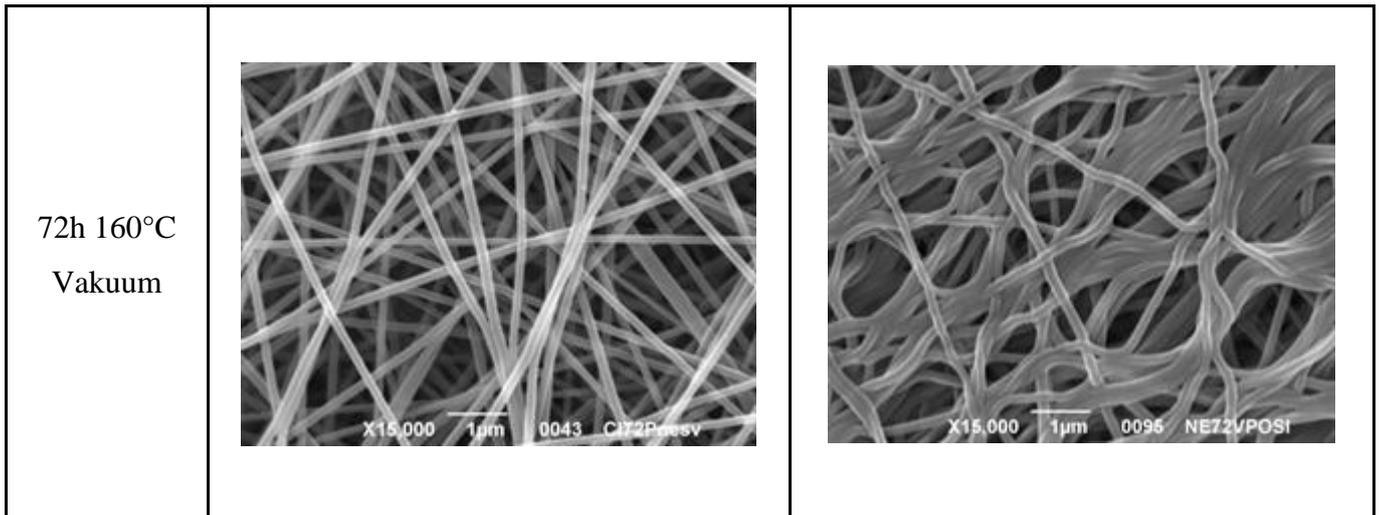
Abbildung 117: FT-IR delle membrane trattate a 160°C per 72 ore

MORPHOLOGISCHE 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 CI24APreim</p>	 <p>X15,000 1µm 0077 Ne24APOS</p>
<p>24h 160°C Vakuum</p>	 <p>X15,000 1µm 0089 NE24VPREI</p>	 <p>X15,000 1µm 0080 Ne24VPOS</p>
<p>72h 160°C In der Luft</p>	 <p>X15,000 1µm 0092 NE72APREI</p>	 <p>X15,000 1µm 0052 CI72PnoAP</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.

BENETZBARKEIT

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, 24 Stunden lang bei 160° behandelten, Membran absorbiert, und unter der benetzten Fläche ist die Grundplatte 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 klarer 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 besonders groß. Aus der Analyse von Abbildung 118 und Abbildung 119 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.

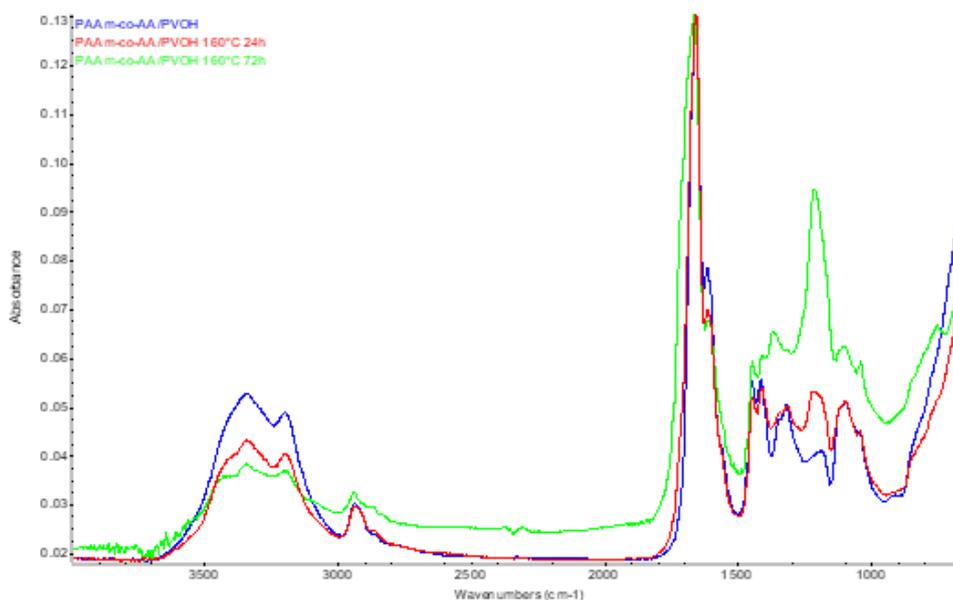


Abbildung 118: FT-IR von luftbehandelten Membranen

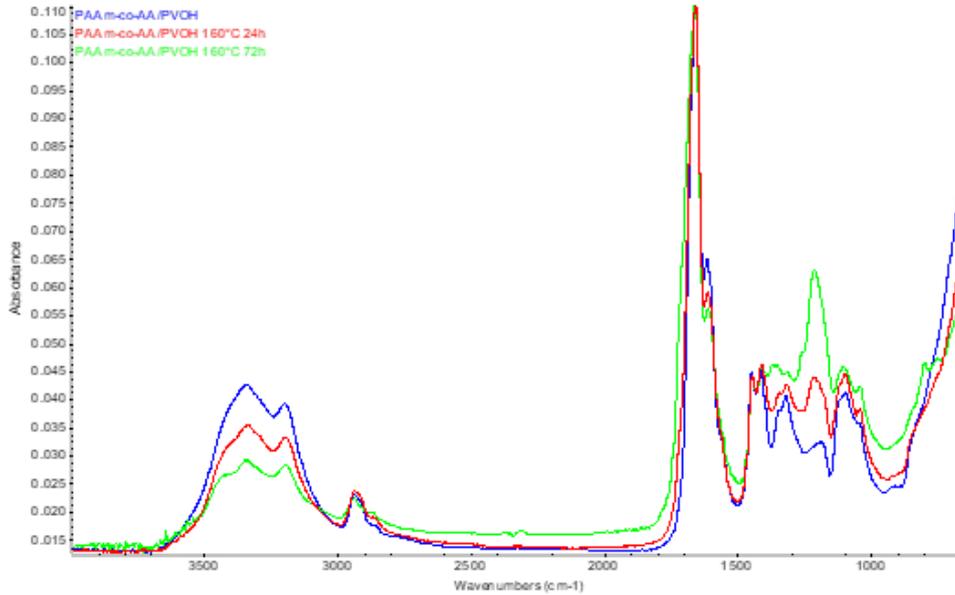


Abbildung 119: FT-IR von vakuumbehandelten Membranen

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 120 hervorgeht.

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

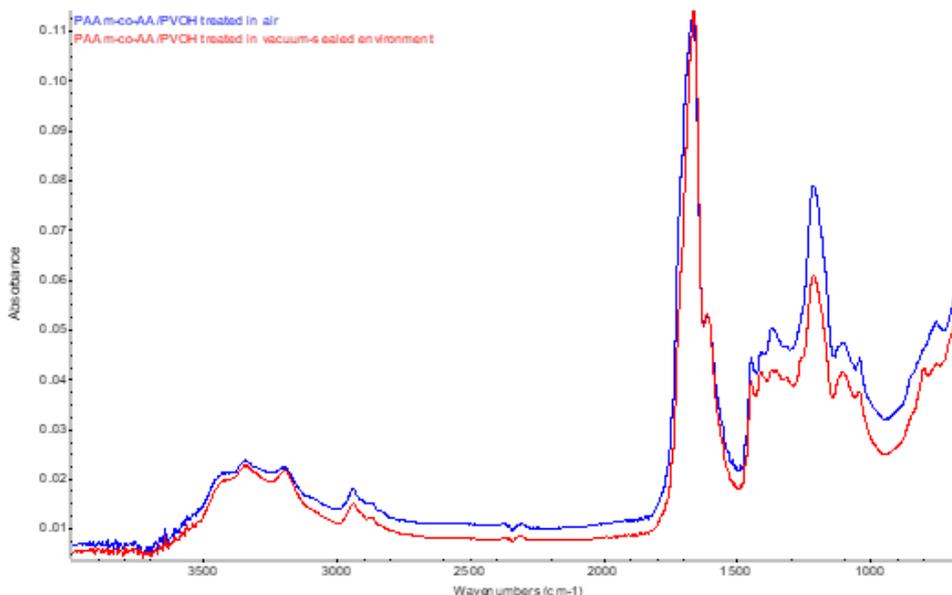
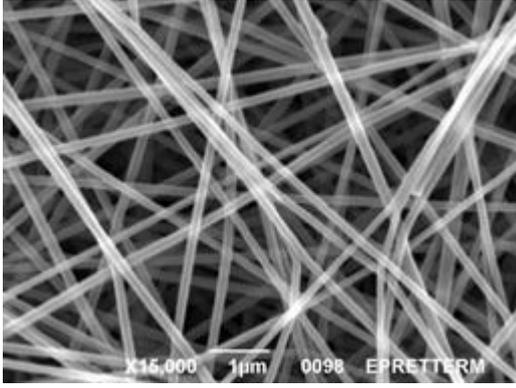
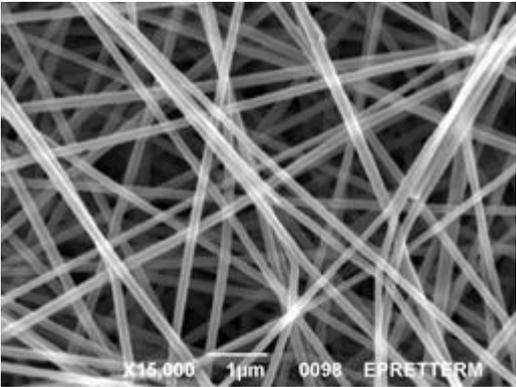
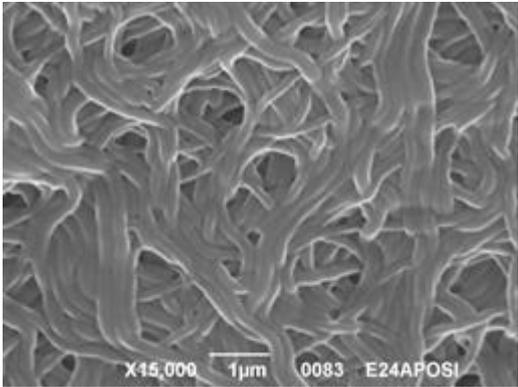
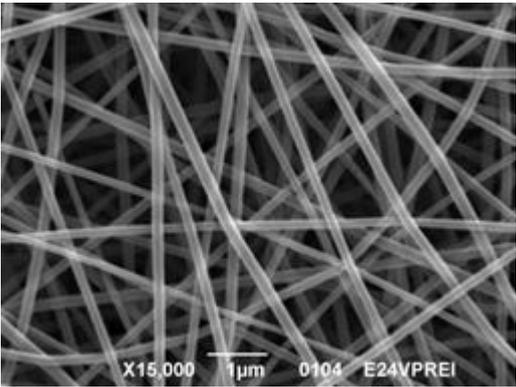
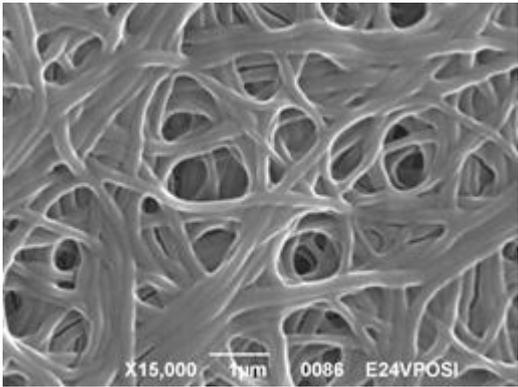


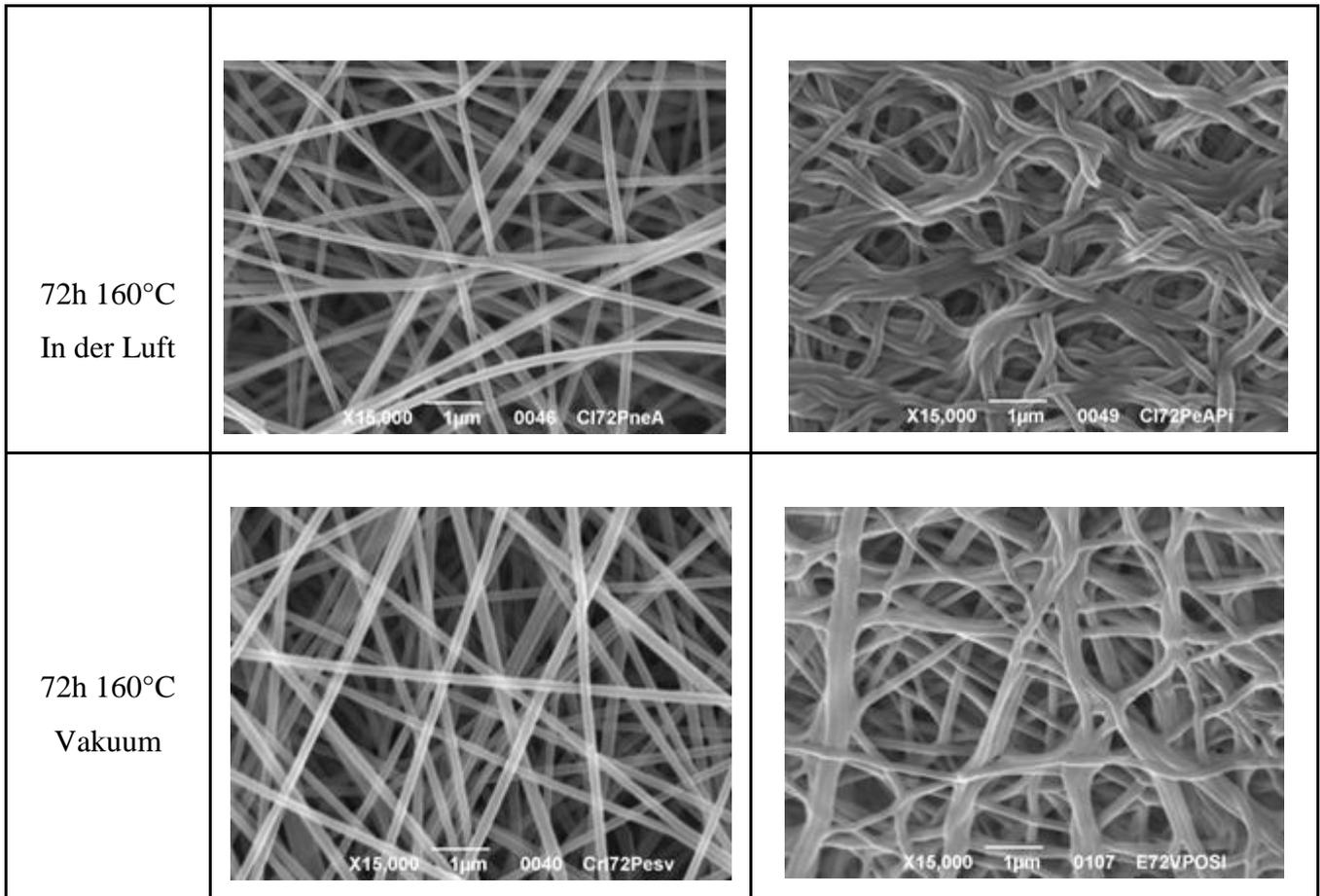
Abbildung 120: FT-IR von Membranen, die 72 Stunden lang bei 160°C behandelt wurden

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 weisen diese Membranen, wie die mit unbehandeltem PAAm-co-AA hergestellten Proben, eine weiße Farbe auf, 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.

BENETZBARKEIT

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 wurde der auf die 24 Stunden lang bei 160 °C erhitzten Membranen aufgebrauchte Tropfen sofort absorbiert, und die Aluminiumfolie, auf der er sich abgesetzt hatte, war im nassen Bereich sichtbar. Dies geschah unabhängig davon, ob der Tropfen an der Luft oder im Vakuum auf die vernetzte Probe gesetzt wurde.

Andererseits wurde ein Tropfen, der auf die Oberfläche der 72 Stunden lang bei 160 °C in Luft behandelten Membran fiel, nach wenigen Sekunden absorbiert, im Gegensatz zu dem Tropfen auf der vakuumbeheizten Probe, der etwa zwei Stunden lang auf der Oberfläche blieb und dann sehr langsam absorbiert wurde, bis er vier Stunden später verschwand. In beiden Fällen wurden 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 elektrogewoben. 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, muss 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% Gewichtsanteil in H₂O herzustellen.

Anschließend wird die Säurelösung über eine Bürette 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. Es wird in einem Ofen bei etwa 70 °C gelagert, bis sich sein Gewicht stabilisiert.

Das Endprodukt ist das, was zur Herstellung der Lösung für das Elektrosplennen 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, es gab 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 122 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 eine asymmetrische Schwingung, in jedem Fall aber auf die Bildung der neuen Bindungen zurückzuführen ist, die während der Vernetzung entstanden.

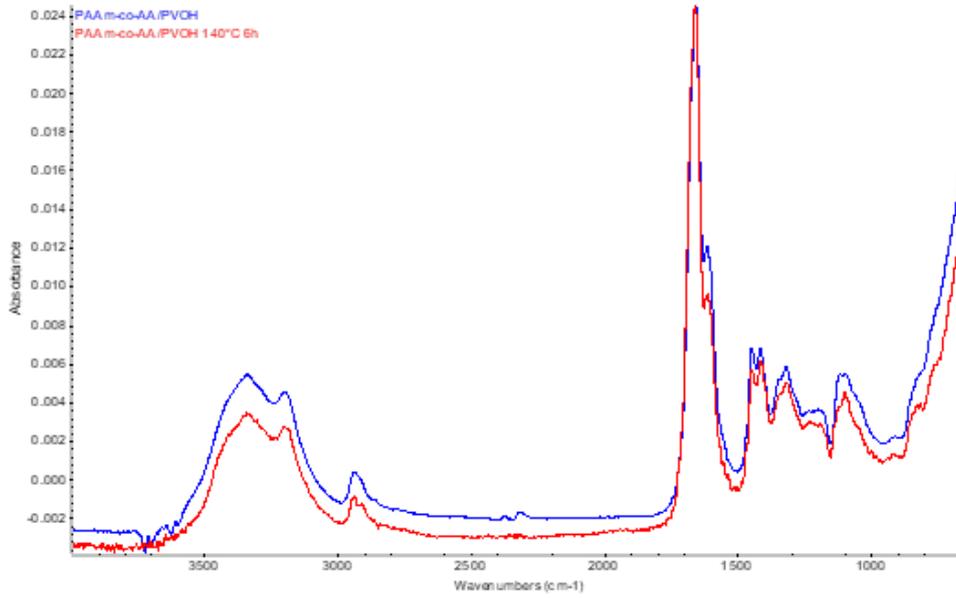


Abbildung 121: FT-IR einer unbehandelten und einer behandelten Membran für 6 Stunden bei 140 °C in Luft

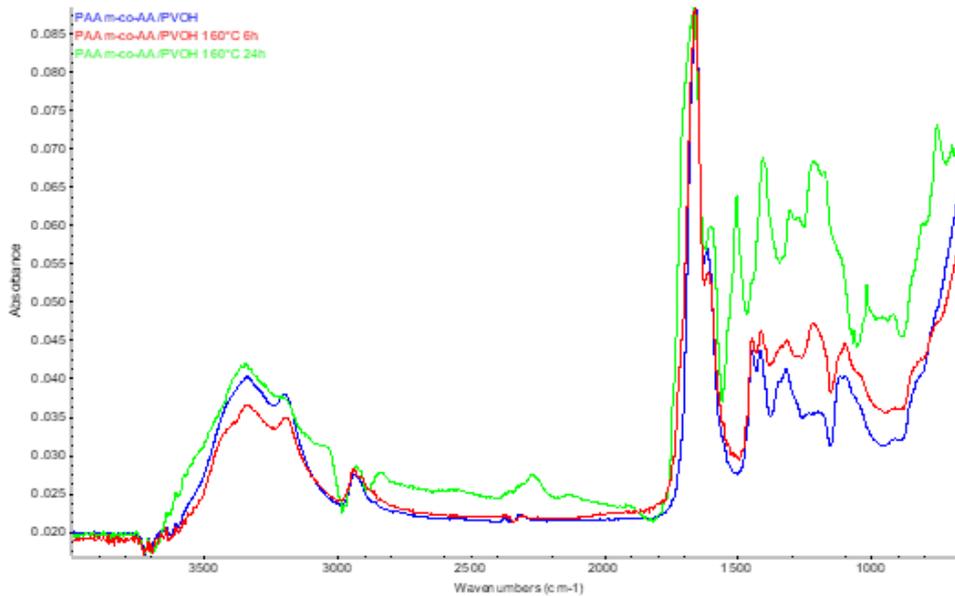


Abbildung 122: FT-IR von luftbehandelten Membranen

Wie aus Abbildung 123 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.

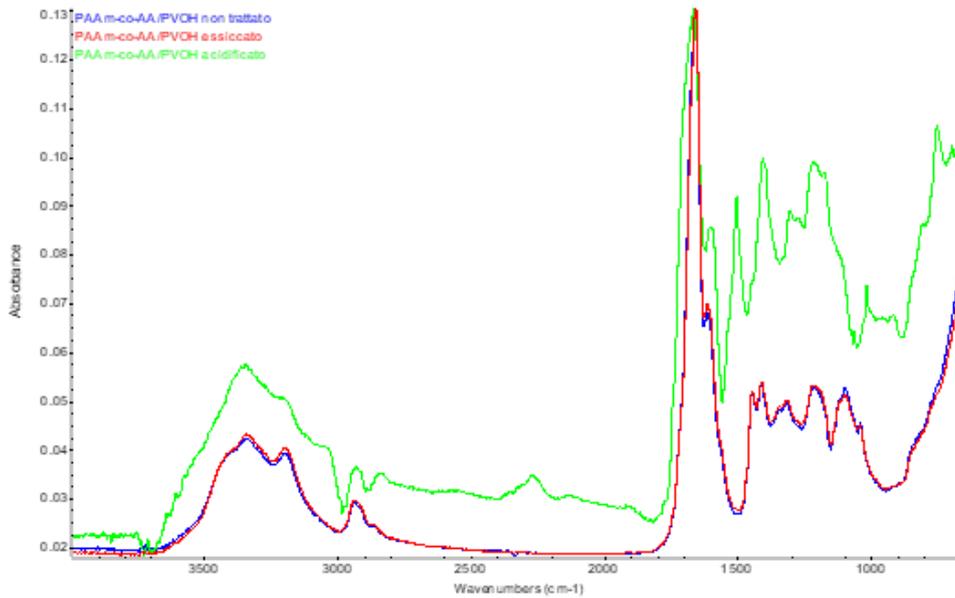


Abbildung 123: FT-IR von Membranen, die 24 Stunden lang bei 160°C behandelt wurden

Wie in Abbildung 124 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.

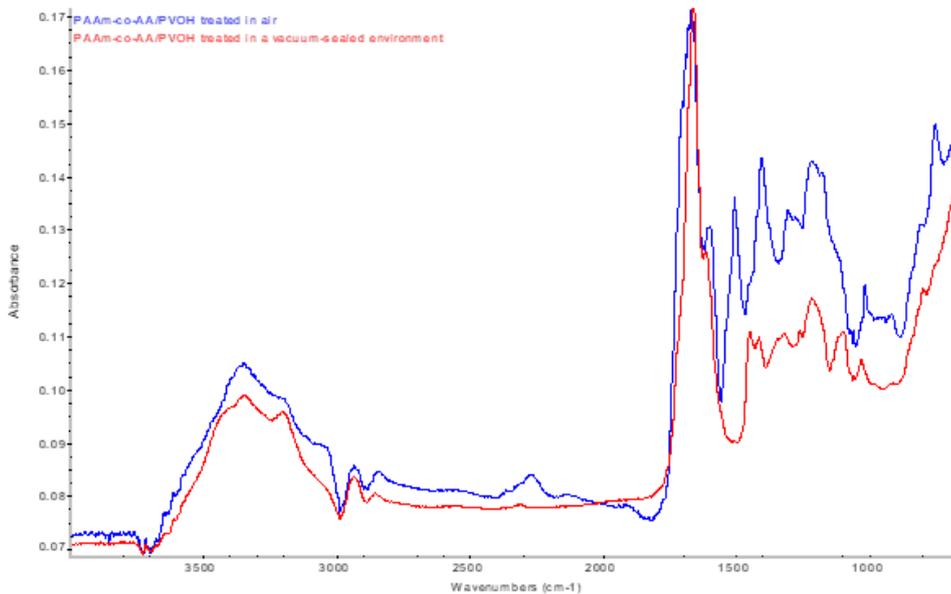
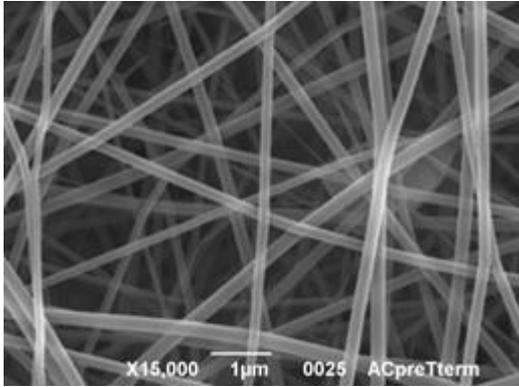
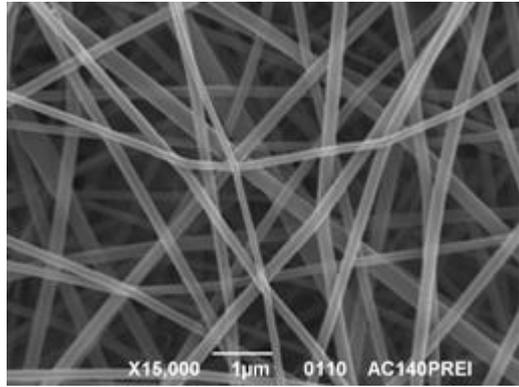
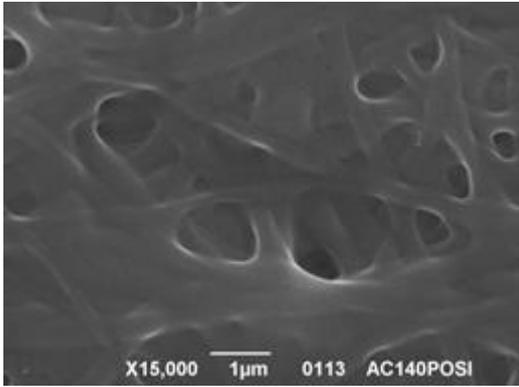
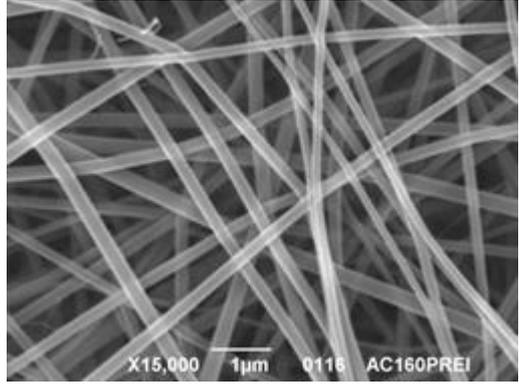
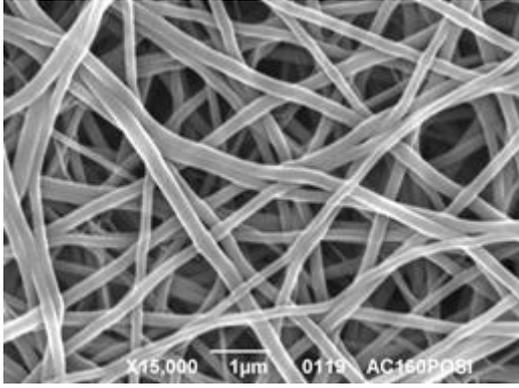
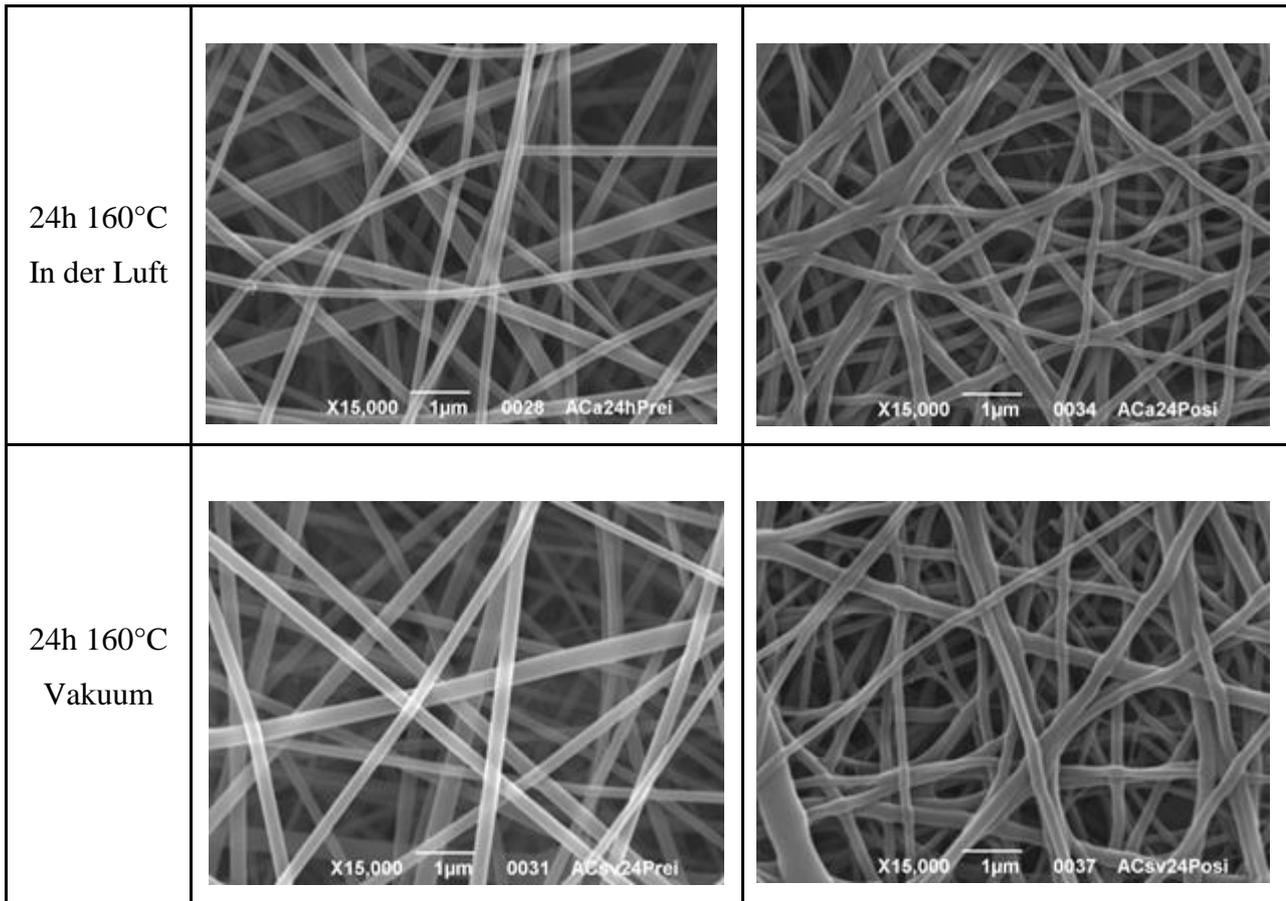


Abbildung 124: FT-IR von Membranen, die 24 Stunden lang bei 160 °C behandelt wurden

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.

BENETZBARKEIT

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 auf die, bei 140 °C an der Luft 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 Oberfläche 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, 6 Stunden bei 160° in Luft vernetzten, Probe während 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 erhitze 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 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 elektrogewebenen Membran nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser, trocken gepuffert, und W_d das Gewicht der ursprünglichen trockenen elektrogewebenen 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.

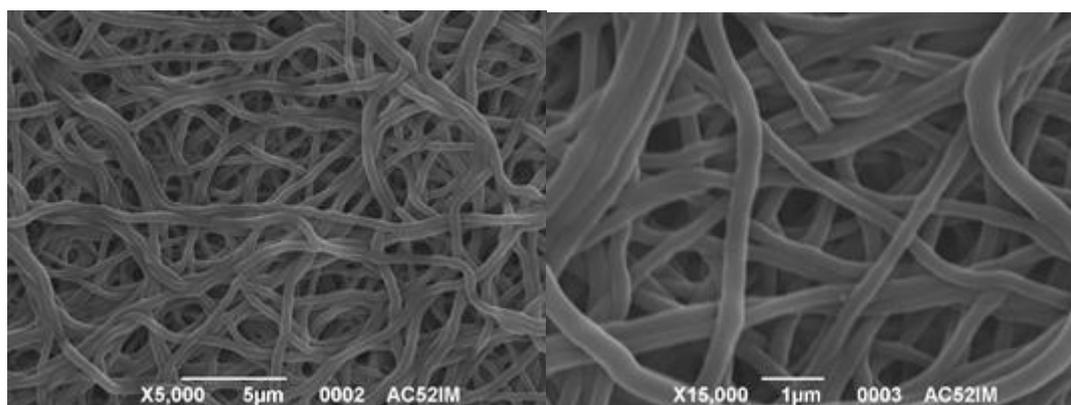


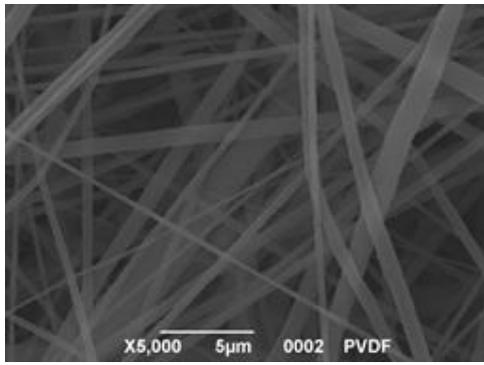
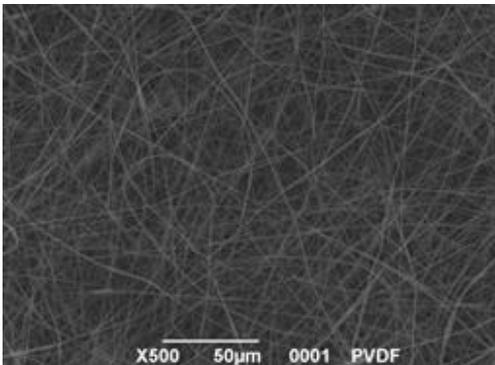
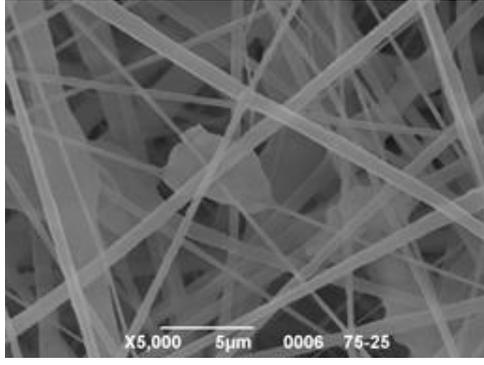
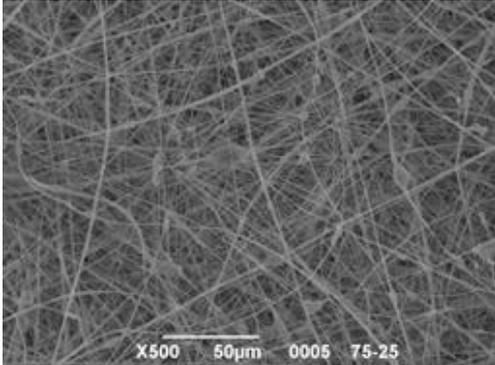
Abbildung 125. Mikroskopische Aufnahmen der getrockneten Membran nach der Immersion

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:

- ✓ Spannung: 12 kV;
- ✓ Spitzendicke: 22G o 18G;
- ✓ Abstand der Elektroden: 20 cm;
- ✓ Flussmenge: 1,2 ml/h;
- ✓ UR%: > 75%;
- ✓ Temperatur: 23°C;

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

PVDF:PTFE	Immagini SEM	
Nur PVDF		
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]
100% 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

Unsere Forschung verfolgt an diesem Punkt 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 Elektros핀verfahren getestet, nämlich:

1. getrennte Suspensionen/Lösungen (PVDF:PTFE=35:65 / TPU gleichzeitig)
2. vor dem Elektrosπinnen gemischte Suspensionen/Lösungen (PVDF:PTFE=35:65 / TPU gemischt)
3. Koaxiales Elektrosπinnen (PVDF:PTFE=35:65 und TPU)

Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt.

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 Aluminiumfolie 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 126), was zeigte, dass das meiste Fluor in der Nähe der größeren, mikronisierten PTFE-Agglomerate konzentriert ist, die die Fasern umgeben.

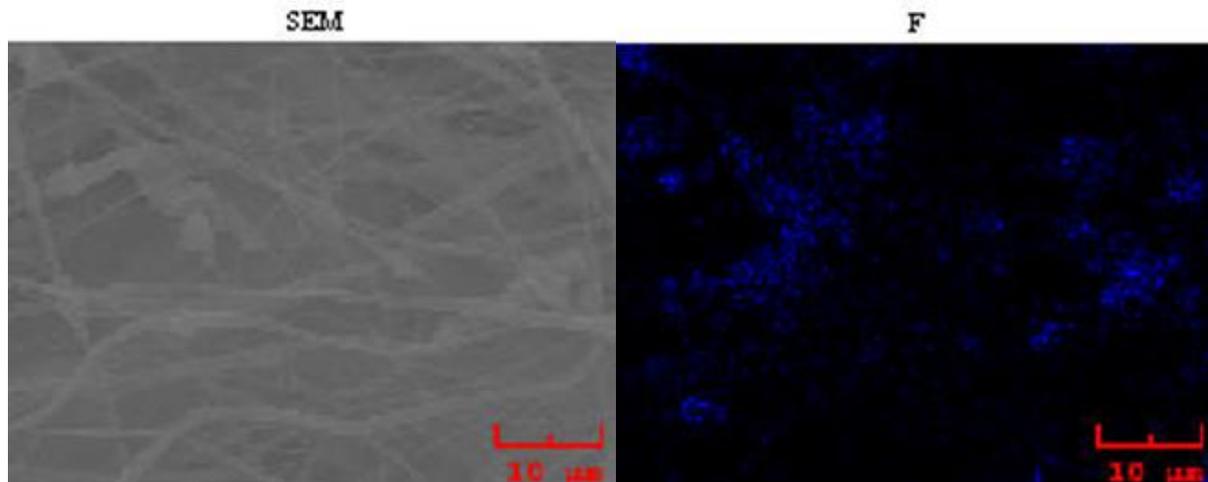


Abbildung 126. Links: REM-Aufnahme mit SE-Detektor; Rechts: Fluorkarte (blaue Zonen) der gleichen Probe

Eintauchen in fluorierten Zusatzstoff

Die erhaltenen 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 Additiv getaucht, um sie zu stützen und sicherzustellen, dass sie gleichmäßig beschichtet wurde. Vom Netz wurde es auf einen 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 die Membran trocken war, blieb sie relativ weich.

✓ HEXAFOR 6242

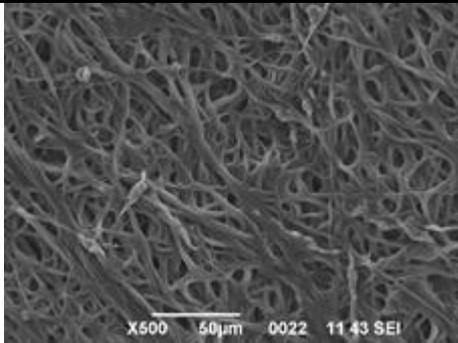
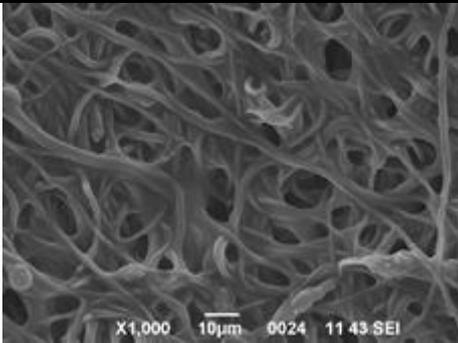
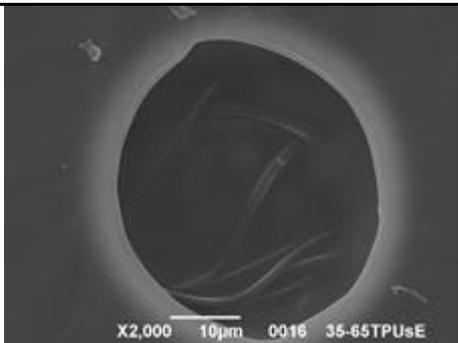
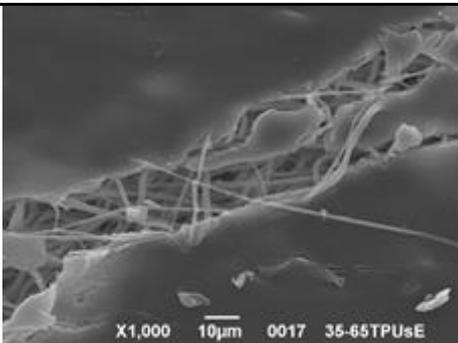
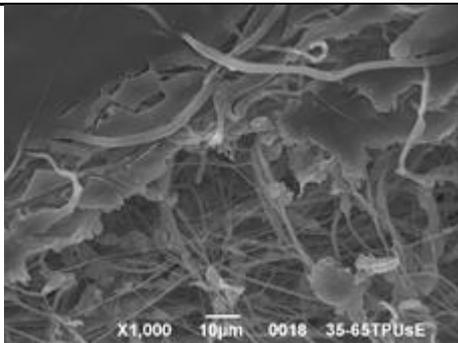
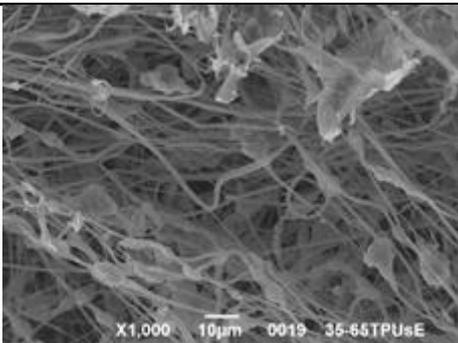
Die gleiche Membran, die durch gleichzeitiges Elektrosplennen der beiden Materialien hergestellt wurde, wurde in den Wasser-Isopropanol-Zusatz getaucht. Diesmal war es nicht möglich, das Sieb als Träger zu verwenden, da das Additiv nur oberflächlich wirkt. Wenn die Membran mit der Flüssigkeit in Berührung 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.

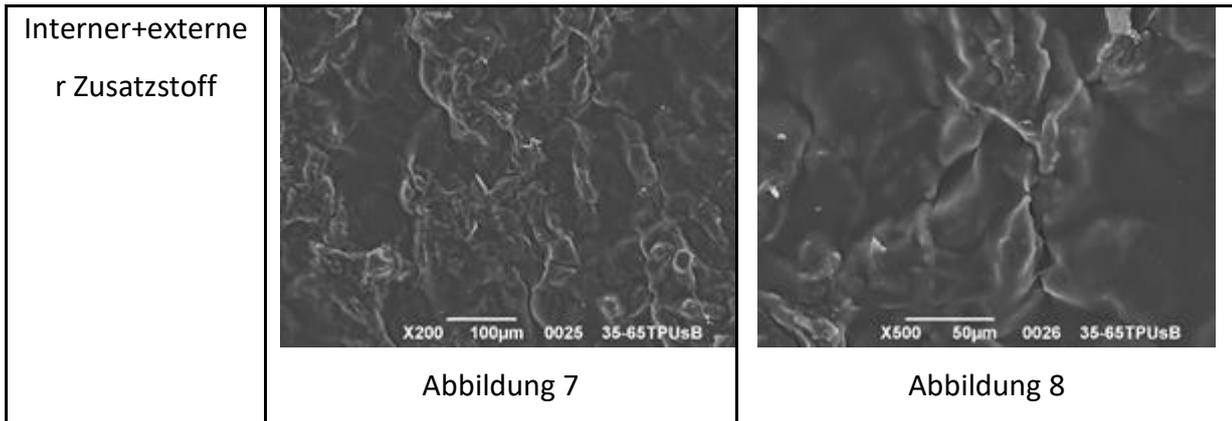
✓ **Doppelte Behandlung**

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>X500 50µm 0022 11 43 SEI</p> <p>Abbildung 1</p>	 <p>X1,000 10µm 0024 11 43 SEI</p> <p>Abbildung 2</p>
<p>Externer Zusatzstoff</p>	 <p>X2,000 10µm 0016 35-65TPUsE</p> <p>Abbildung 3</p>	 <p>X1,000 10µm 0017 35-65TPUsE</p> <p>Abbildung 4</p>
	 <p>X1,000 10µm 0018 35-65TPUsE</p> <p>Abbildung 5</p>	 <p>X1,000 10µm 0019 35-65TPUsE</p> <p>Abbildung 6</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 untersucht, 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.

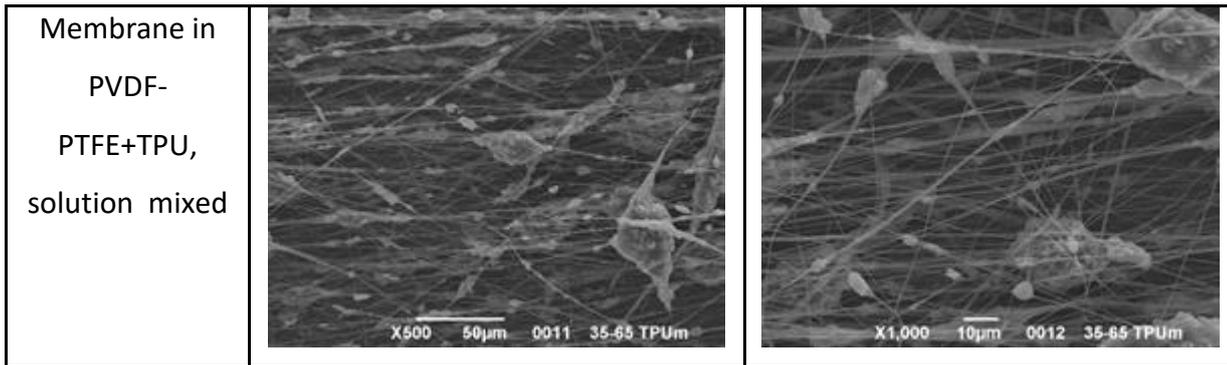


Abbildung 127 Mikroskopische Aufnahmen der PVDF-PTFE+TPU-Mischmembran

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 Elektrospinnen 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 gesucht werden mussten.

Abschließend wurde beschlossen, zwei verschiedene Konfigurationen zu untersuchen, die die besten Ergebnisse zu liefern schienen:

- ✓ Koaxialmembran mit innerem TPU bei 0,1ml/h und äußerem PVDF-PTFE bei 0,5ml/h;
- ✓ Koaxialmembran mit innerem PVDF-PTFE bei 0,1ml/h und äußerem TPU bei 0,5ml/h

Bei beiden Konfigurationen wurde ein fester rechteckiger Kollektor verwendet, auf dem zwei Objektträger befestigt waren, mit denen die Analysen mit dem konfokalen Mikroskop durchgeführt werden.

Die Betriebsbedingungen für die beiden Konfigurationen sind nahezu identisch, abgesehen von einigen geringfügigen Temperaturkorrekturen beim Elektrospinnen:

- ✓ 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 Elektrosplennens; 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 elektrosplenn.

Den beiden Lösungen werden zwei Fluorophore zugesetzt, so dass die zugehörigen Fasern unter dem Konfokalmikroskop beobachtet werden können. Die Fluoreszenz der Fasern ist erforderlich, um nachzuweisen, dass beim Elektrosplenn 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 elektrosplenn wird, erhält die resultierende Membran ebenfalls einen leichten gelben Schimmer. Methoxycumarin hingegen färbte die TPU-Lösung nicht, da es sich um eine transparente Basislösung handelt.

Insgesamt ist die Membran gut gelungen und hat die Kollektoren gut abgedeckt. Das Elektrosplenn dauerte sogar ein wenig zu lange, so dass eine sehr dicke Membran entstand.

Die Membranproben wurden dann unter dem REM-Elektronenmikroskop analysiert.

Abbildung 128 und Abbildung 129 zeigen Bilder der Membran bei verschiedenen Vergrößerungen:

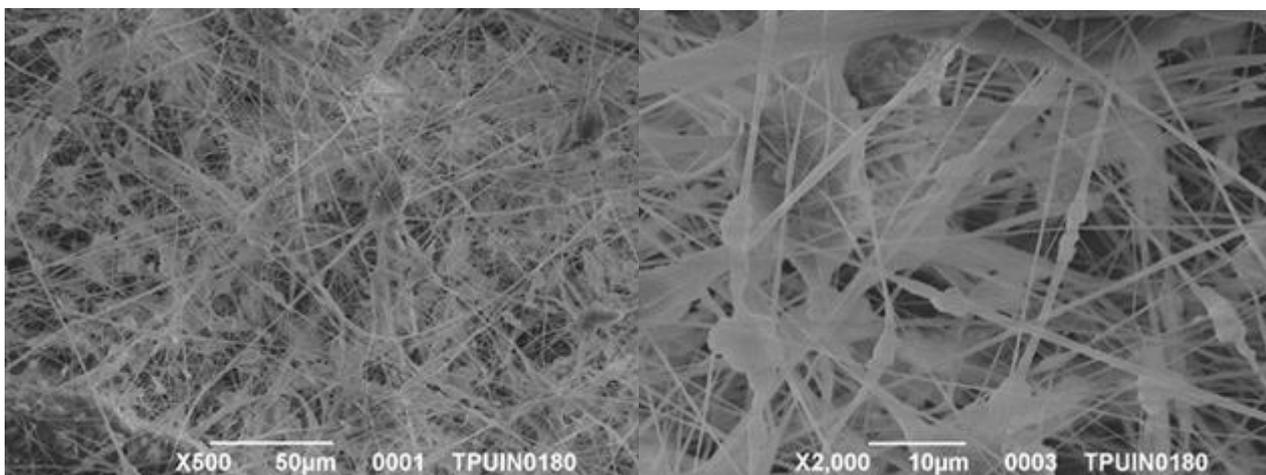
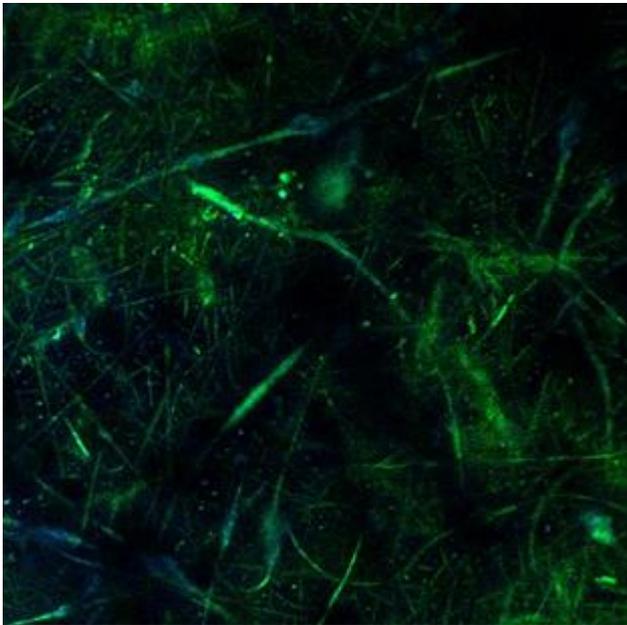


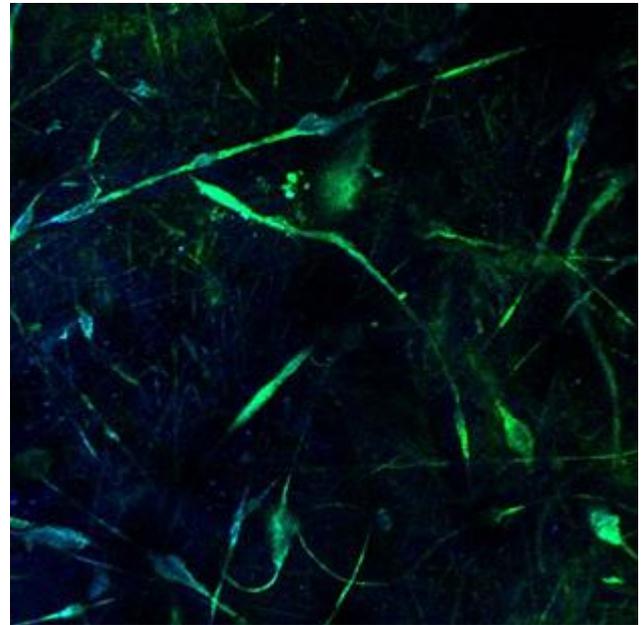
Abbildung 128 Koaxiale Membran TPU in, PVDF-PTFE out. X500. Abbildung 129 Koaxiale Membran TPU in, PVDF-PTFE out. X2000.

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 Elektrosplennen 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

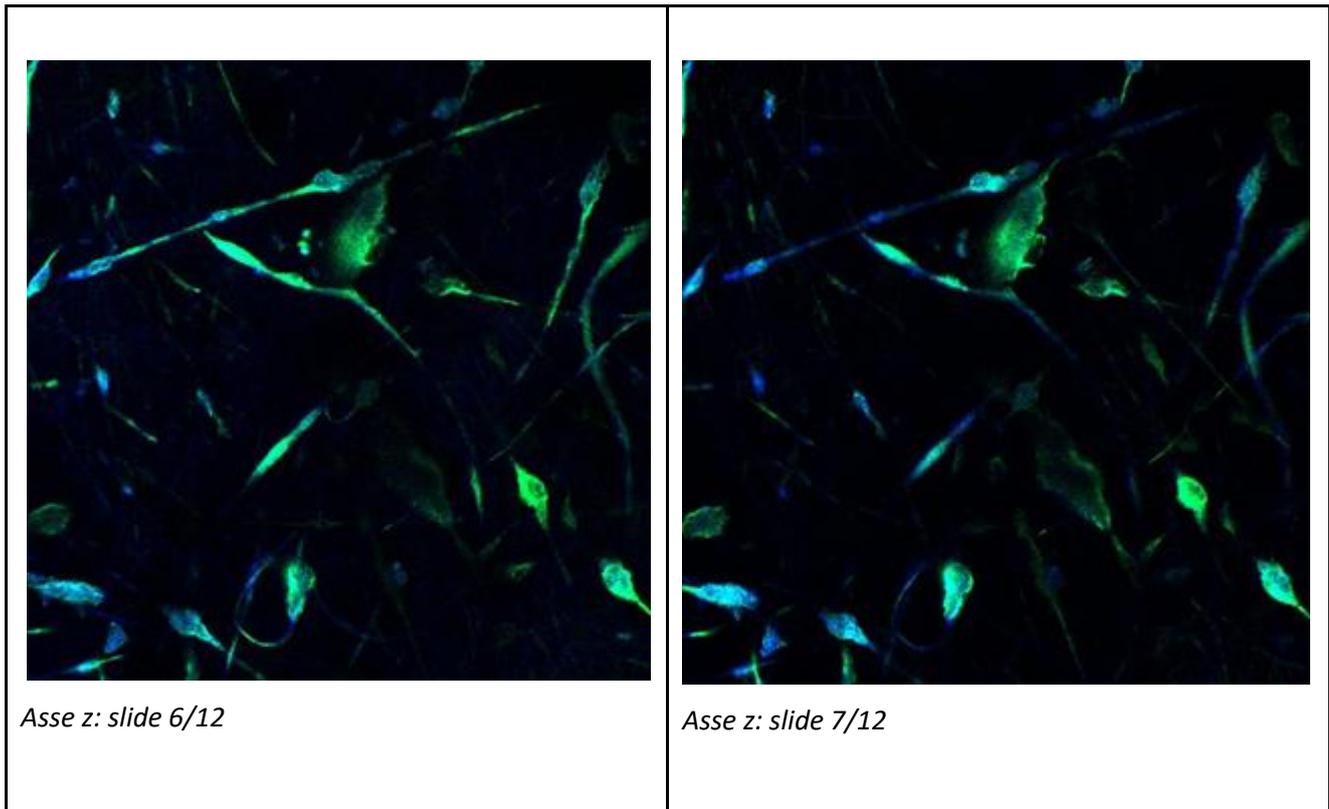


Tabelle 3.1

Die in Tabelle 3.1 gezeigten Bilder sind ein Teil von 12 Bildern, die mit 63-fachem Zoom von verschiedenen Ebenen der z-Achse aufgenommen wurden.

Jedes Bild 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 das Elastizitätsmodul dieser speziellen Membran abzuleiten.

Das DMA-Gerät wurde in den Modus "Controlled Force" geschaltet, und die Anbringung Clamp-Tension-Film montiert. Der Probekörper besteht aus einem Membranstreifen, dessen Abmessungen bekannt sind (die Länge wird von der Maschine berechnet, während die Breite und Dicke von uns berechnet werden müssen). Das verwendete Programm heißt „Force Ramp“ 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.

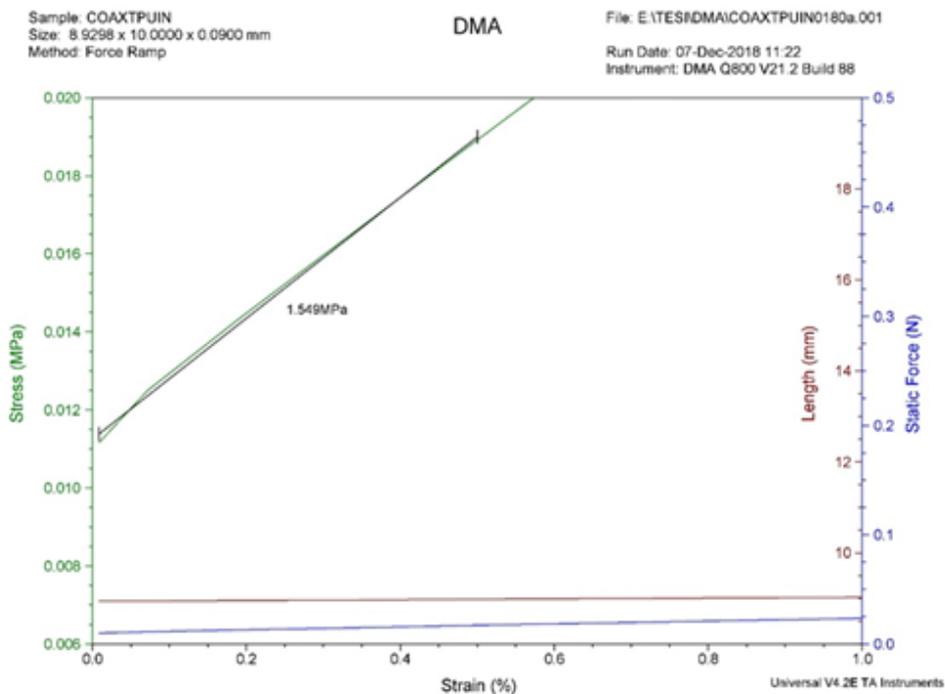


Abbildung 131 Analyse DMA-Membran Koaxial TPU innen, PVDF-PTFE außen

Das 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. Das berechnete Elastizitätsmodulwert ist sogar höher als das der, durch Doppелелектроспinnen hergestellten, Membran.

Koaxiale PVDF-PTFE-Membran innen, TPU außen

In diesem Fall beinhaltet die Membrankombination das Elektrosponnen des PVDF-PTFE intern mit einer Flussrate von 0,1 ml/h und das Elektrosponnen 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 CMTPX ersetzt wurde, der der 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 Kombination für das Elektrosponnen 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 Elektrosponnen der Membran in dieser Konfiguration 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:

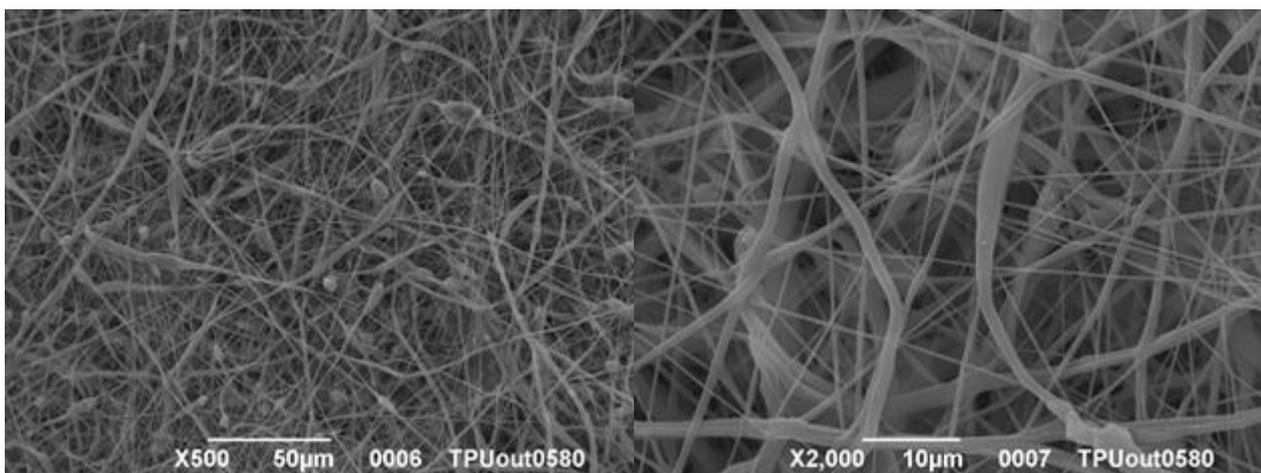


Abbildung 132 Koaxiale Membran PVDF-PTFE in, TPU out. X500. Abbildung 133 Koaxiale Membran PVDF-PTFE in, TPU out. X2000.

Anhand dieser REM-Bilder können wir bestätigen, dass diese Konfiguration mit dem externen TPU bei 0,5 ml/h die beste Kombination für das Elektrospinnen der Membran ist, nicht nur wegen der hervorragenden Faserbildung, sondern auch, weil der gesamte Elektrospinnprozess 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-Mikroanalysedetektor 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 134).

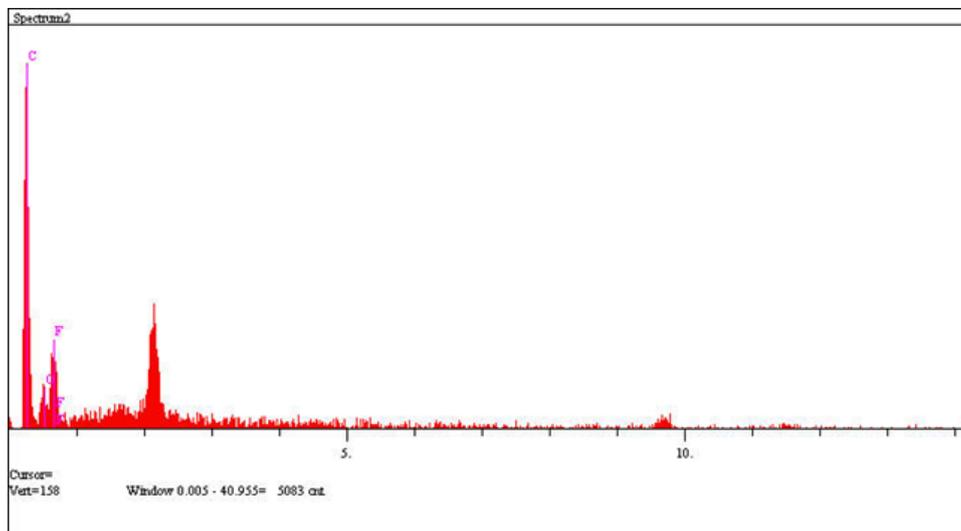


Abbildung 134 SEM: Spektraldetektor für die EDX-Mikroanalyse

Dieses Spektrum bestätigt das Vorhandensein von Fluor und damit von PVDF-PTFE-Fasern.

Die REM-Analysen bestätigten die zuvor gemachte Feststellung, dass diese Konfiguration die beste Art ist, die Membran zu spinnen. Daher wurden konfokale Mikroskop-Analysen dieser Membran mit dem RED CMTPIX-Fluorophor, der das TPU markiert, und mit Carboxy-Fluorescein, 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:

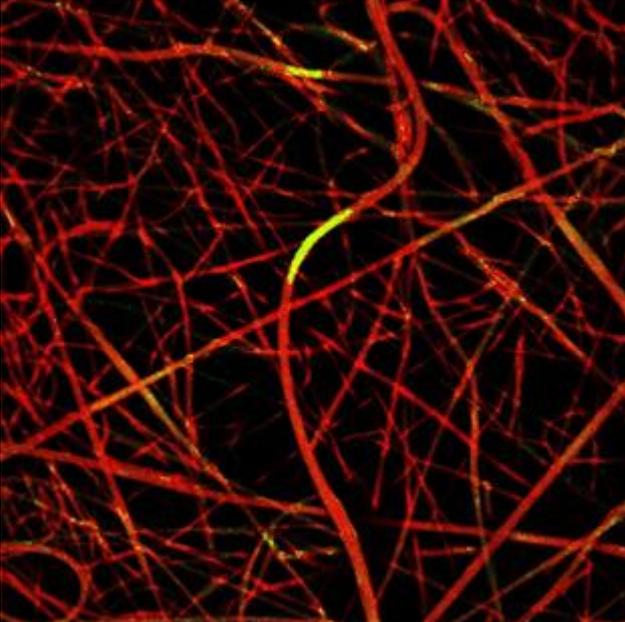
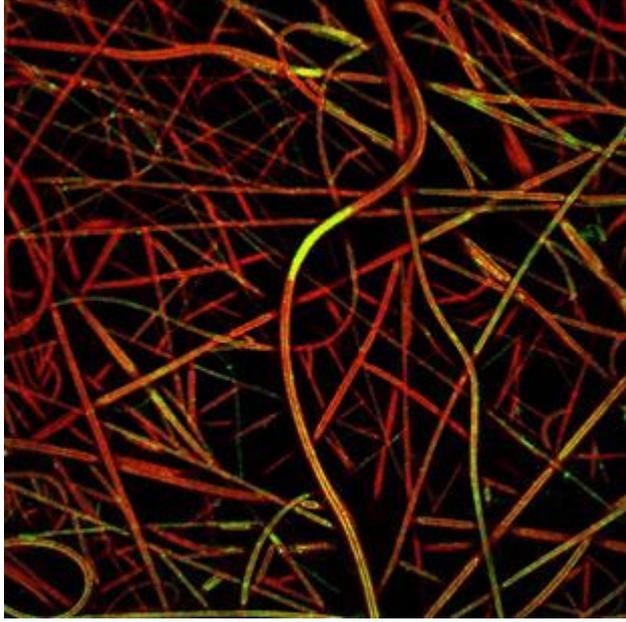
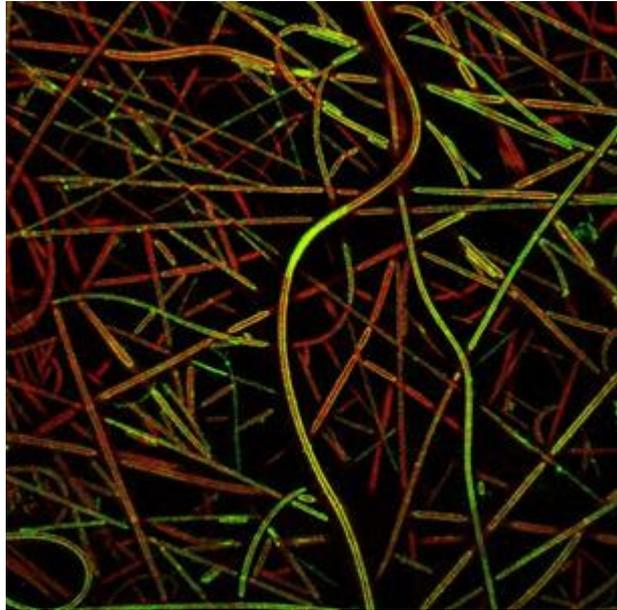
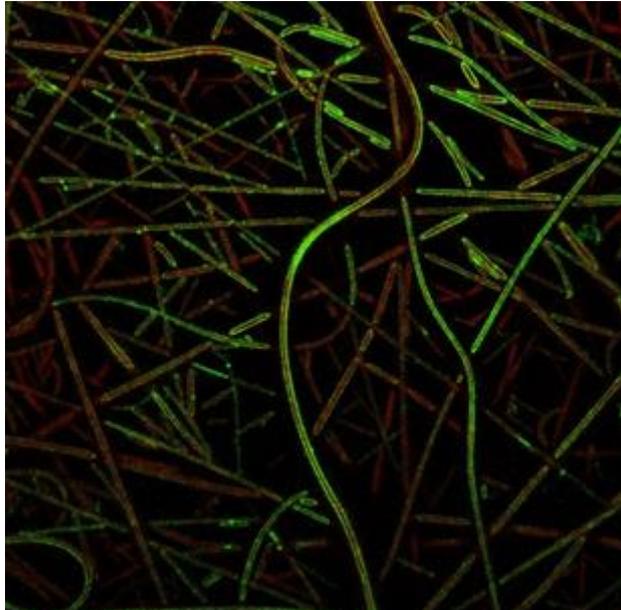
<p>Asse z: slide 19/26</p> 	<p>Asse z: slide 21/26</p> 
<p>Asse z: slide 22/26</p> 	<p>Asse z: slide 23/26</p> 

Tabella 3.2

Die in Tabelle 3.2 gezeigten Bilder wurden mit 40fachem Zoom aufgenommen. Jedes Bild entspricht einer Ebene von etwa 2 Mikrometern auf der z-Achse, so dass der gesamte Bestand von 26 Bildern einen Membranabschnitt von etwa 52 Mikrometern darstellt. Auf den vier Bildern ist zu erkennen, dass die Fasern anfangs überwiegend rot gefärbt sind, was auf das ROTE CMTPX 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 das Elastizitätsmodul dieser speziellen Membran abzuleiten.

Das erhaltene Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist unten dargestellt:

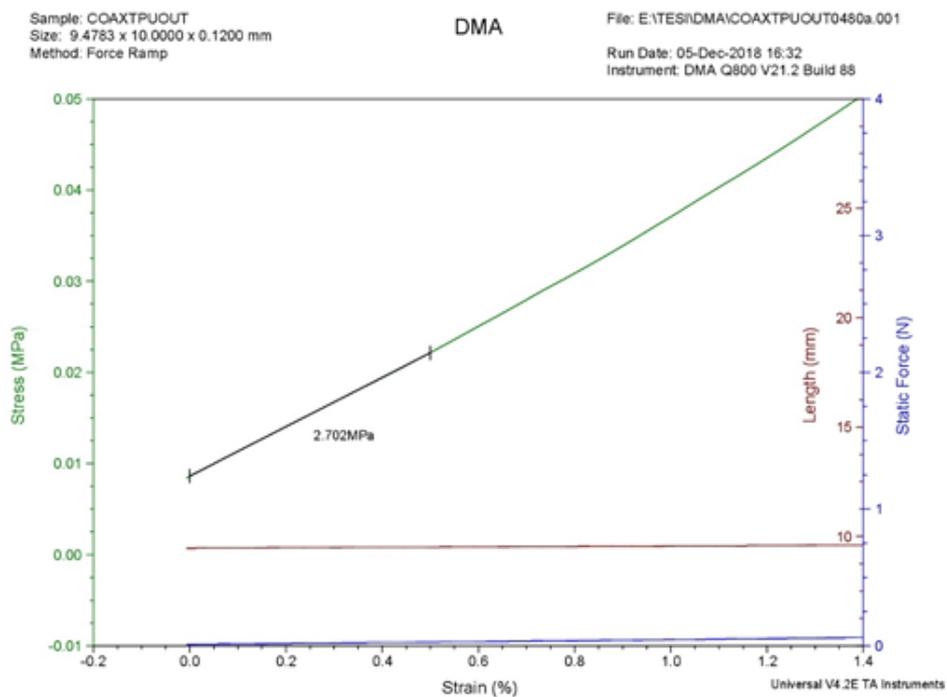


Abbildung 135 Analisi DMA membrana coassiale PVDF-PTFE in, TPU out

Das 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 das 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 Laminierung mit Stoffen und Charakterisierung durch Wassersäulentest

Die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 hergestellten Membranen wurden an die Projektpartner in Innsbruck geschickt, um die Laminierung der Membranen mit einigen Referenzgeweben zu bewerten. Sobald sie verbunden waren, wurden sie mit Wassersäulentests charakterisiert (Abbildung 136).



Abbildung 136. Wassersäulentest an laminierten Proben

Aus der untenstehenden Tabelle 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