

**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI TORINO**  
**Facoltà di Scienze M.F.N.**  
**Corso di Laurea Magistrale in Chimica Clinica, Forense e dello Sport**



**Anno Accademico 2011/2012**  
**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

**STUDIO DEL FENOMENO DI ROTTURA DELLE CORDE DA**  
**ARRAMPICATA**

**Relatore:**

Prof.ssa M.P. Luda

**Correlatori:**

Prof. L. Costa

Prof.ssa D. Marabello

**Controrelatore:**

Prof. M. Baricco

**Candidata:**

Elisa Ambrogio

## Indice

1.	SCOPO DEL LAVORO .....	3
2.	INTRODUZIONE.....	4
2.1.	LE CORDE DA ARRAMPICATA .....	4
2.1.1.	PRODUZIONE DELLE CORDE .....	4
2.1.2.	TEST ESEGUITI SULLE CORDE DA ARRAMPICATA.....	6
2.1.3.	NORMATIVA UIAA.....	11
2.1.4.	INFLUENZA DELL'UMIDITÀ SULLE CORDE DA ARRAMPICATA .....	12
2.2.	ALTRE FIBRE UTILIZZATE PER LA PRODUZIONE DI CORDE .....	13
2.2.1.	POLIAMMIDE 6,6 (PA6,6).....	13
2.2.2.	DYNEEMA .....	14
3.	STATO DELL'ARTE.....	16
3.1.	POLIAMMIDE 6: FORME CRISTALLINE .....	16
3.1.1.	POLIAMMIDE 6: PROPRIETÀ MECCANICHE .....	17
3.2.	PROPRIETÀ MECCANICHE DELLE FIBRE .....	20
4.	MATERIALI.....	22
4.1.	POLIAMMIDE 6.....	23
4.2.	POLIAMMIDE 6,6.....	25
4.3.	DYNEEMA .....	27
5.	METODI DI ANALISI .....	29
5.1.	SPETTROSCOPIA IR.....	29
	RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA.....	29
5.2.	DINAMOMETRO .....	30
5.2.1.	PROVE ESEGUITE.....	32
5.3.	DIFFRAZIONE DEI RAGGI X.....	33
5.4.	CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC).....	35
5.5.	MICROSCOPIO OTTICO .....	37
5.6.	MACCHINA FOTOGRAFICA.....	37
6.	RISULTATI .....	39

6.1.	DINAMOMETRO .....	39
6.1.1.	INTRODUZIONE: OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO OTTICO.	39
6.1.2.	CURVE SFORZO-DEFORMAZIONE .....	40
6.1.3.	MODULO ELASTICO .....	49
6.1.4.	RECUPERO ELASTICO .....	51
6.2.	IMMAGINI FOTOGRAFICHE .....	53
6.2.1.	TREFOLO RITORTO IN PA6 .....	53
6.2.2.	TREFOLO INTRECCIATO IN PA6 .....	55
6.2.3.	TREFOLO IN PA6,6: FILAMENTI PARALLELI .....	58
6.2.4.	TREFOLO IN DYNEEMA .....	60
6.2.5.	TREFOLO IN DYNEEMA: TRECCIA .....	61
6.3.	DIFFRAZIONE AI RAGGI X .....	62
6.4.	DSC .....	68
6.4.1.	CRISTALLINITÀ DEI CAMPIONI .....	68
6.4.2.	POLIAMMIDE 6 .....	70
6.4.3.	DYNEEMA .....	77
6.4.4.	POLIAMMIDE 6,6 .....	80
7.	CONCLUSIONI .....	83
7.1.	TRAZIONE E ROTTURA .....	83
7.2.	SVILUPPI FUTURI .....	84
	ALLEGATO A – Struttura dei campioni e relative curve sforzo-deformazione.....	86
	BIBLIOGRAFIA .....	98
	RINGRAZIAMENTI .....	100

# 1. SCOPO DEL LAVORO

La maggior parte degli incidenti durante le arrampicate in montagna avviene in fase di discesa, quando la corda è mantenuta in tensione dal peso dell'alpinista. In assenza di testimoni dell'evento, si può solamente supporre la causa della caduta; le condizioni che provocano l'incidente possono essere un cedimento della corda causato dalla perdita delle caratteristiche peculiari di resistenza ed elasticità, oppure la caduta di pietrisco dall'alto, che impatta sulla corda provocando un'incisione.

Questi fenomeni sono stati simulati in laboratorio ponendo in trazione al dinamometro i trefoli interni di diverse corde da arrampicata, tutti costituiti da poliammide 6 (PA6), ma con diversa struttura dovuta ad un diverso tipo di intreccio dei trefoli che compongono l'anima della corda. Si sono eseguiti due tipi di prova: la trazione fino al raggiungimento del carico di rottura e l'incisione del campione in tensione all'80% del carico precedentemente misurato. Quest'ultima prova ha il fine di simulare l'effetto della caduta di pietrisco sulla corda in tensione.

I campioni così ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi al microscopio ottico, con Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC), con la Diffrazione dei Raggi X (DRX) e mediante la spettroscopia IR.

Per evidenziare il meccanismo di rottura dei trefoli interni alla corda nel caso dell'incisione, si è seguito il fenomeno mediante macchina fotografica ad alta frequenza di scatto.

Infine sono state valutate le prestazioni di corde costituite da materiali diversi, in particolare poliammide 6,6 (PA6,6) e Dyneema, (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene –UHMWPE-). Queste corde non sono utilizzate per l'arrampicata, ma è stato possibile confrontare le prestazioni di questi materiali con la PA6, abitualmente utilizzata, valutando anche l'effetto del diverso intreccio dei trefoli.

## 2. INTRODUZIONE

### 2.1. LE CORDE DA ARRAMPICATA

Le corde da arrampicata sono corde dinamiche che possiedono una certa elasticità; in questo modo, in caso di caduta, il loro allungamento permette di assorbire una parte dell'energia prodotta diminuendo l'impatto sul corpo dell'alpinista. Esse sono costruite con materiali sintetici, generalmente poliammide 6, e sono composte da un'anima ed una camicia (o calza) (Figura 1).

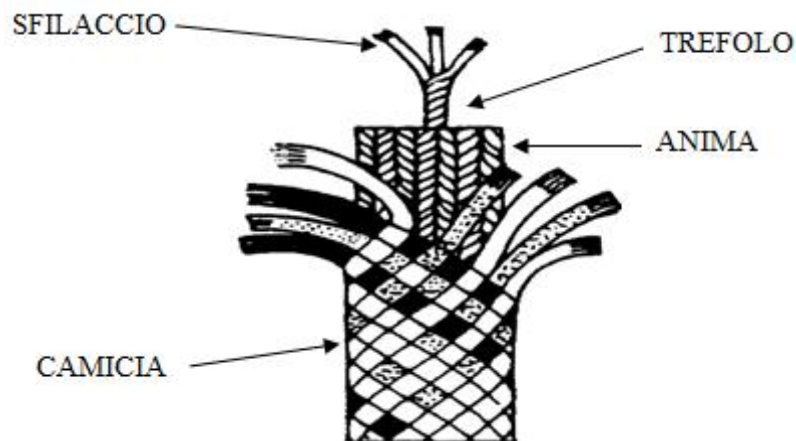


Figura 1: Struttura di una corda da arrampicata.

L'anima è la parte interna, composta da fili sottilissimi attorcigliati tra loro a formare degli stoppini a loro volta attorcigliati a formare gli sfilacci i quali infine formano i trefoli. La camicia è il rivestimento esterno ed è costituita da un intreccio di fili formanti un tessuto tubolare colorato, avente lo scopo di proteggere l'anima dai raggi del sole e dalle abrasioni. Nel complesso la resistenza alla rottura di una corda dipende per il 70% dall'anima e per il 30% dalla calza. [Fermeglia, 1995].

#### 2.1.1. PRODUZIONE DELLE CORDE

Le fibre in poliammide 6 (PA6) utilizzate per la costruzione delle corde, seguono il processo di preparazione indicato nel paragrafo 2.2.1 relativo alla sintesi delle fibre in poliammide 6,6.

Il prodotto ottenuto dalla reazione di polimerizzazione della PA6 è caratterizzato dalla presenza di cristalliti con orientazione casuale immersi in una matrice amorfa. L'estrusione del polimero avviene da fuso ed è seguita dalla stiratura del monofilamento. Durante

questa fase si induce nel filamento l'orientazione delle molecole, in modo da migliorare le proprietà meccaniche del polimero ed ottenere, in particolare, alti carichi di rottura (1 GPa) ed elevati moduli elastici (circa 6 GPa).

Dal punto di vista strutturale si ottiene un allineamento delle catene nella direzione dell'estrusione con formazione di legami idrogeno tra le stesse.

Le caratteristiche della corda non dipendono soltanto dalla lavorazione delle fibre, ma anche dall'angolo di attorcigliamento che i monofilamenti subiscono durante la costruzione; infatti, maggiore è l'angolo e minore risulta essere la resistenza a trazione della corda, sebbene aumenti invece la capacità di assorbire energia. [Fermeglia, 1995]

### SCELTA DELLA POLIAMMIDE 6

La poliammide 6 fu scoperta nel 1938 per polimerizzazione dell' $\epsilon$ -caprolattame e prese il nome di Perlon (Figura 2):

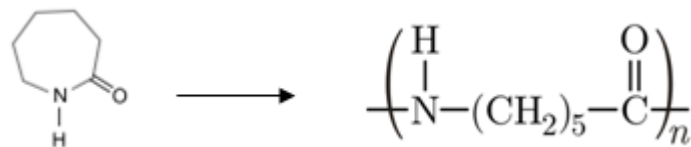


Figura 2: precursore e monomero della poliammide 6.

Questo polimero fu di importanza strategica in Europa durante la seconda guerra mondiale per la produzione di paracaduti e corde, e venne poi introdotto nella vita quotidiana con la produzione di calze, spazzolini da denti e tende. La scelta della poliammide 6 per la costruzione delle corde da alpinismo deriva dall'uso tradizionale di questo materiale per la produzione dei cordami, in ragione delle eccellenti proprietà tensili di questa fibra sintetica: notevole resistenza alla trazione abbinata ad un elevato allungamento a rottura e ad un buon recupero elastico. In campo alpinistico però, tali proprietà decadono notevolmente quando la corda è sottoposta a sfregamento contro la roccia o per interazione con la radiazione ultravioletta e con l'acqua. [Signoretto, 2002]

## 2.1.2. TEST ESEGUITI SULLE CORDE DA ARRAMPICATA

### DODERO

- DESCRIZIONE DELLA PROVA

Per facilitare la commercializzazione delle corde da arrampicata nel mondo (fuori dall'Europa) esse devono ottenere l'approvazione ed il marchio dell'UIAA (Unione Internazionale Associazioni Alpinistiche). La normativa UIAA prevede che le corde siano sottoposte a prove standardizzate, come, ad esempio, la prova al Dodero.

Questo strumento prende il nome dal suo inventore, il professor Dodero dell'Università di Grenoble in Francia, e fornisce i valori della forza d'arresto, o sforzo massimo, della corda ed il numero di cadute sostenute dalla stessa prima di rompersi. L'intervallo temporale che deve intercorrere tra 2 cadute consecutive è di 5 minuti, in modo da permettere il recupero elastico della corda.

Se il fattore di caduta, ovvero il rapporto tra l'altezza di caduta e la lunghezza della corda, rimane costante, all'arresto tutta l'energia di caduta è assorbita dalla corda e lo sforzo massimo è indipendente dall'altezza di caduta (Figura 3).

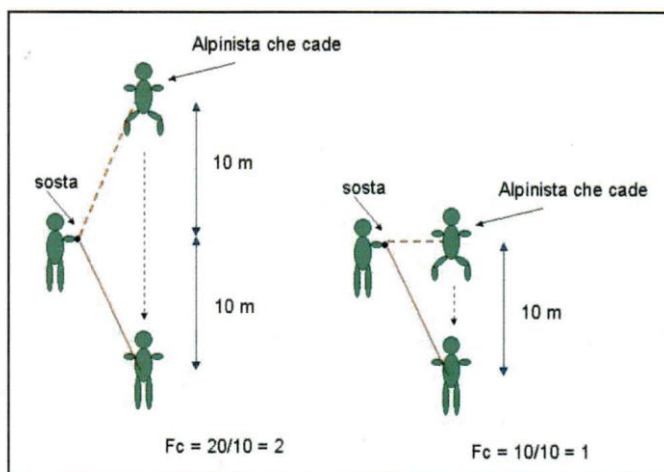


Figura 3: Esempi di diverso fattore di caduta.

Nel caso delle prove al Dodero il fattore di caduta è 2 e l'altezza di caduta è fissata a circa 5 m.

Il fattore di caduta 2 è il massimo possibile, e corrisponde al caso in cui si cada direttamente sul punto di assicurazione della sosta senza rinvii intermedi. [Pellizzari,1995]

Lo strumento prevede che ad un estremo della corda sia fissata una massa costituita da una struttura rigida d'acciaio, il cui baricentro deve trovarsi sulla verticale per il punto di sospensione della corda. La massa è di  $80 \text{ kg} \pm 0.1 \text{ kg}$  per le prove sulle corde singole e di  $55 \text{ kg} \pm 0.1 \text{ kg}$  per le mezze corde. L'altro capo della corda è bloccato ad un punto fisso di

una struttura molto rigida e passa, a 30 cm dal punto di blocco, per un orifizio il cui bordo è arrotondato con un diametro di curvatura di 10 mm per simulare un moschettone (Figura 4).

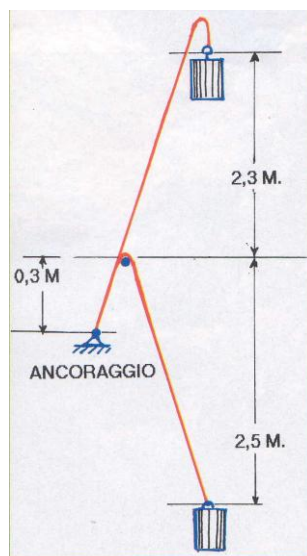


Figura 4: Schema di funzionamento del Dodero.

Per eseguire la prova la massa viene portata ad una certa altezza e poi lasciata cadere, per cui la sua energia potenziale si trasforma in energia cinetica. Quando la corda entra in tensione frena la massa fino a fermarne il volo, trasferendo sulla sosta e sul rinvio una forza uguale e contraria rispetto a quella a cui è sottoposta la massa. La forza d'arresto misurata dallo strumento è il valore massimo della forza in funzione del tempo; l'andamento della forza nel tempo viene misurato da una cella di carico come segnale elettrico e poi convertito in unità di forza mediante l'utilizzo di un trasduttore. È necessario questo passaggio intermedio per ottenere una misura con elevato grado di precisione.

L'energia cinetica della massa viene dissipata quasi esclusivamente dall'elasticità della corda, per cui la forza d'arresto sarà tanto minore quanto maggiore sarà l'elasticità della corda. Per meglio chiarire quest'aspetto si pensi all'uso di un elastico al posto della corda: esso renderebbe la decelerazione della massa molto graduale, alla quale corrisponderebbe una forza d'arresto molto bassa. Seguendo lo stesso ragionamento, che deriva dall'applicazione della seconda legge di Newton ( $F = m \cdot a$ ), è facilmente comprensibile come ci si troverebbe nella situazione opposta rispetto all'uso dell'elastico se la corda venisse sostituita da una fune d'acciaio.

L'energia cinetica è direttamente proporzionale all'altezza di caduta, con essa però aumenta proporzionalmente anche la quantità di corda che grazie alla propria elasticità si



deforma per allungamento: è corretto perciò asserire che la forza d'arresto sia indipendente dall'altezza di volo ma dipenda invece dal fattore di caduta.

Nei voli successivi la forza d'arresto misurata aumenta a causa del danneggiamento progressivo della corda. [Carboni, 2002]

La misura della forza d'arresto è di fondamentale importanza per stabilire gli sforzi a cui il corpo dell'alpinista è sottoposto in caso di caduta senza freni.

- LO STRUMENTO

La struttura di sostegno in cui è ricavato l'orifizio è costituita da una cella di carico che misura la forza d'arresto. La massa viene lasciata cadere lungo due colonne guida, in modo da ottenere una caduta perfettamente verticale, teoricamente senza attrito. [Melchiorri et al., 2001]

Ogni costruttore di corde possiede un Dodero per verificare la qualità della produzione e, a intervalli regolari di tempo, alcuni spezzoni provenienti dai vari lotti di produzione vengono inviati per controllo ad un laboratorio ufficiale. In passato si sono verificate incongruenze tra i risultati della prova svolta dalla casa produttrice e quella svolta dai laboratori di controllo. Quest'aspetto ha spinto l'UIAA a verificare con maggiore accuratezza i punti critici dello strumento Dodero.

Essi risultarono essere principalmente:

- La velocità di caduta della massa, che deve essere prossima alla caduta nel vuoto ed è influenzata nella prova dall'attrito lungo le colonne;
- La retta d'azione della forza esercitata dalla corda deve passare il più possibile vicino al baricentro della massa, per evitare sia spinte sulle colonne sia oscillazioni della massa durante la fase di frenata della caduta. In ambo i casi si potrebbero generare forze di attrito lungo le colonne;
- Si verifica assorbimento di energia sia da parte delle colonne sia da parte dell'orifizio. Tale fenomeno deve essere il più possibile standardizzato;
- Piccole differenze di rugosità dell'orifizio hanno grande influenza sul numero di cadute sostenute dalla corda. Per evitare questo fenomeno la rugosità media deve essere monitorata, sebbene mantenere i corretti livelli di rugosità sia molto arduo, specie se lo strumento è utilizzato per testare corde sporche.

Nonostante l'esistenza di queste criticità, la prova al Dodero risulta essere comunque una prova molto efficiente in quanto ben ripetibile e priva di effetti spuri. Essa inoltre è

una prova di intensità superiore rispetto a quelle che si possono verificare in escursione.  
[Zanantoni,2000]

Oggi le corde resistono anche oltre le 15 cadute al Doderò.

### TEST DELLO SPIGOLO VIVO

Un altro tipo di test condotto per gli studi sulla rottura delle corde prevede la recisione delle stesse tramite un taglio con un coltello, quando esse sono sottoposte ad un carico. Il fenomeno è stato studiato utilizzando lo strumento riportato in Figura 5, il quale è composto da una lama, che colpisce la corda nella zona centrale ad una velocità di 4 m/s.  
[Contri, secchi, 2002]

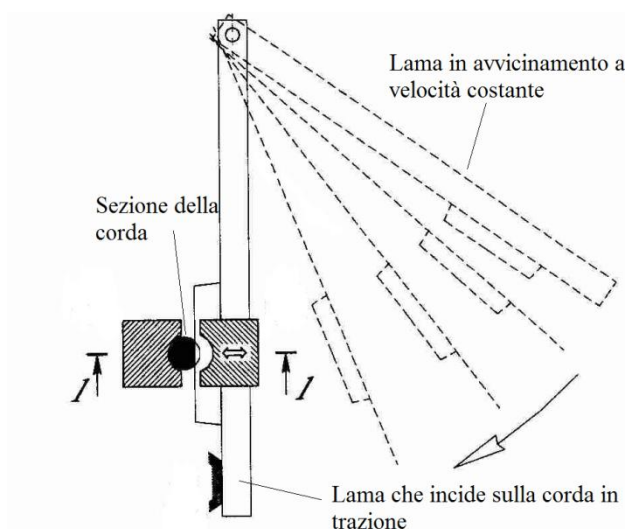


Figura 5: schema dello strumento utilizzato per il test dello spigolo vivo.

La corda è lunga 2 m ed è sotto carico statico di 80 Kg, simulando un fattore di caduta vincolato di 2. Gli sforzi da considerare, dell'entità di 1/2-1/3 del valore di rottura, in un caso reale si verificano nel breve intervallo temporale in cui la corda entra in azione per frenare la caduta.

La profondità con cui affonda il coltello è misurata con una vite micrometrica. Si vuole valutare lo spostamento della corda verso il coltello, che viene bloccato ad una profondità prefissata dell'ordine di un paio di millimetri. Un supporto dietro la corda rileva lo spostamento di questa verso la lama, con conseguente propagazione all'interno della corda del taglio iniziale. Applicando una forza assiale di 8 kN su una corda di 11 mm di diametro, si ottiene un taglio profondo 2.5 mm e viene causato uno spostamento verso la lama di 1.7 mm, il quale causa l'inizio della rottura. La prova dimostra che, affinché si

verifichi la recisione istantanea della corda essa deve essere sottoposta ad un livello elevato di sforzo. In questo caso è sufficiente l'applicazione di un'incisione di profondità molto limitata, purché lo spigolo tagliente penetri nel materiale fino a circa 1/3 del diametro iniziale. A seguito della prima, limitata, incisione la corda stessa si muoverà verso lo spigolo giungendo al collasso (Figura 6).

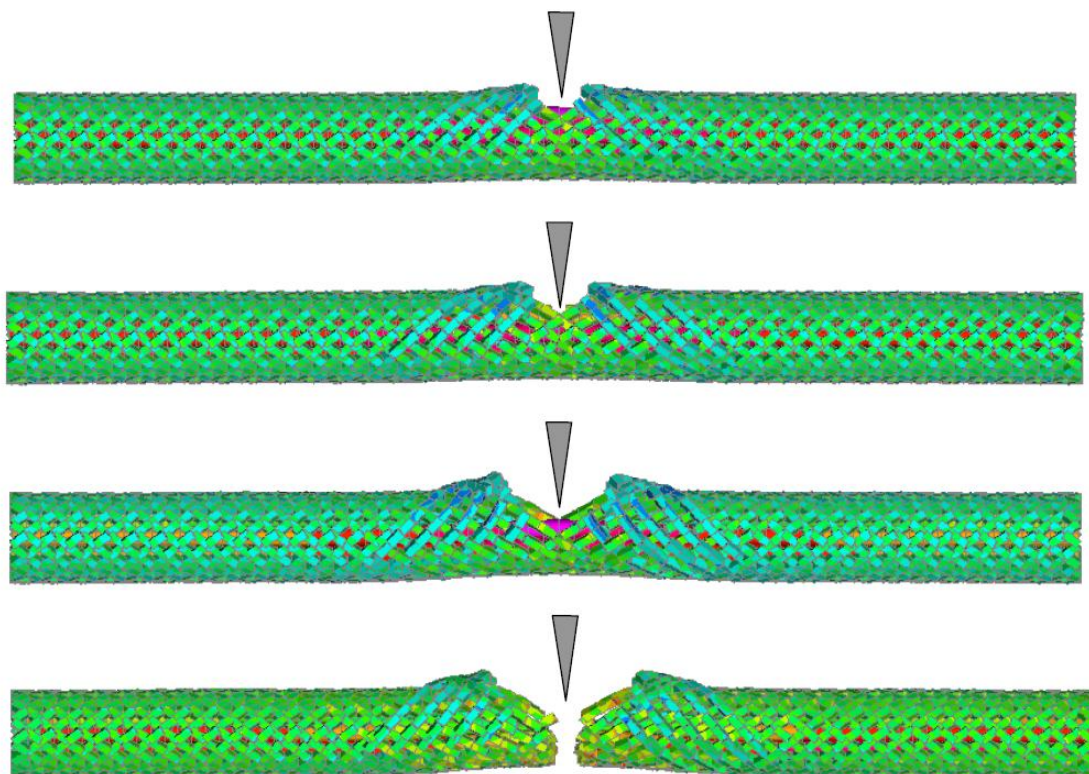


Figura 6: sequenza di incisione della corda.

Il fenomeno sopra descritto ha luogo soltanto in caso di recisione istantanea, infatti, procedendo con gradualità si può tagliare l'intera corda senza innescare il fenomeno di propagazione. Il fenomeno non si verifica, inoltre, preincidendo la corda e applicandovi successivamente lo sforzo. [Contri, Secchi; 2001]

A tutt'oggi il superamento della prova dello spigolo vivo non è un requisito per la commercializzazione delle corde da arrampicata, benchè sia sicuramente un aspetto critico per l'utilizzo delle stesse.

### 2.1.3. NORMATIVA UIAA

La normativa UIAA prevede che le corde siano sottoposte a prove standardizzate (dinamiche, statiche e di scorrimento della camicia) e che le corde provate siano perfettamente identiche, tranne che per il colore, alle corde poste in vendita.

Le norme UIAA sono state assorbite dalla direttiva europea 89/686/CEE, modificata poi con la direttiva 93/68/CEE, che dal 1995 in Europa, regola la produzione dei dispositivi di protezione individuale, tra cui le attrezzature da alpinismo. [Club Alpino Italiano; 2007]

Di seguito si riporta la normativa relativa alle corde da arrampicata:

- La corda deve avere una lunghezza minima di 40 m;
- In caso di corde bicolori il costruttore deve certificare per iscritto che la zona interessata dal cambiamento di colore ha le stesse caratteristiche della restante parte della corda;
- Per l'approvazione di una corda devono essere sottoposti alla prova tre spezzoni di corda provenienti dalla stessa partita di produzione;
- In ogni prova dinamica (test al Dodero):
  - o La corda deve sostenere 5 cadute successive senza rompersi (le prove vanno però continuate fino a rottura dello spezzone)
  - o La massima forza esercitata durante il primo impatto non deve superare i 12 kN per le corde singole e gli 8 kN per le mezze corde. Tale limite deriva dall'esperienza nello studio dei paracadute, ed ha lo scopo di evitare eccessive decelerazioni del corpo che cade;
  - o Il massimo allungamento dinamico consentito è del 40 %;
- Il massimo allungamento statico consentito è dell'8% per le corde singole e del 10% per le mezze corde per rendere migliore la manovrabilità (la prova statica consiste nel caricare la corda con un peso di 80 kg e mantenere il carico per 10 minuti; in seguito il carico viene rimosso e la corda è lasciata a riposo per altri 10 minuti. Nella fase successiva si carica la corda con 5 kg per individuare 2 punti di riferimento alla distanza di un metro l'uno dall'altro, poi si carica nuovamente la corda con 80 kg come descritto in precedenza e dopo circa un minuto si verifica l'allungamento della stessa).
- Lo scorrimento della camicia sull'anima non deve essere superiore al 2% (la prova di scorrimento della camicia, come le altre prove sopracitate, è descritta dalla normativa UIAA).

La poliammide 6 è un materiale che assorbe sino al 10% di acqua in funzione dell'umidità dell'ambiente e quindi prima del test la corda deve essere condizionata per uniformare l'umidità, che ne influenza notevolmente le proprietà meccaniche. A questo proposito la normativa prevede la seguente procedura:

- I campioni di prova devono essere essiccati per almeno 24 ore in ambiente con umidità relativa inferiore al 10%;
- I campioni essiccati devono poi essere tenuti per almeno 72 ore in un ambiente a temperatura  $20 \pm 2$  °C e umidità relativa  $65 \pm 2$  %;
- Le prove di caduta vengono eseguite a temperatura ambiente;
- La prima prova di caduta deve essere eseguita entro 10 minuti da quando il campione è stato condizionato. [[www.caimateriali.org](http://www.caimateriali.org)]

#### **2.1.4. INFLUENZA DELL'UMIDITÀ SULLE CORDE DA ARRAMPICATA**

Presso il Centro Studi Materiali e Tecniche del CAI sono state eseguite delle prove al fine di verificare le prestazioni delle corde da arrampicata bagnate rispetto a quelle nuove. Sono stati analizzati spezzoni di corda nuovi, utilizzati come riferimento e campioni bagnati. Questi ultimi si suddividono in tre gruppi: spezzoni immersi in acqua per 48 ore, spezzoni immersi per 2 ore e spezzoni su cui è stata solamente spruzzata dell'acqua. Testando i campioni bagnati si è osservato che la presenza di acqua, nei primi due casi, riduce notevolmente il numero di cadute al Doderò, portandolo all'incirca ad 1/3 delle cadute iniziali. I campioni su cui è stata spruzzata dell'acqua presentano una diminuzione delle proprietà meccaniche, seppur meno accentuata rispetto ai casi precedenti. Alcuni campioni, inoltre, sono stati trattati con sostanze idrorepellenti prima di effettuare la prova, ma tale trattamento non ha migliorato l'esito del test al Doderò, poiché l'additivo idrorepellente impedisce all'acqua di fermarsi in superficie, ma non di diffondere all'interno della fibra. L'acqua contenuta nel polimero, circa il 40% rispetto al peso dello stesso, si comporta come un plastificante, modificando la mobilità della parte amorfa della macromolecola. I test al Doderò eseguiti sugli spezzoni di corda bagnati rivelano un aumento della forza d'arresto del 5-10% alla prima caduta, come se la corda si fosse irrigidita rispetto a quella asciutta. Ciò è attribuibile sia all'aumento dell'attrito tra i filamenti sia all'allungamento del 3-5% riscontrato sulle corde bagnate subito dopo

l'estrazione dall'acqua. Infatti, se lo spezzone sottoposto al test risulta allungato rispetto a come sarebbe da asciutto, esso risulta inevitabilmente anche irrigidito.

Le corde bagnate mostrano una diminuzione del 70% delle cadute sopportate al Doderò, ma esse riprendono quasi completamente le caratteristiche iniziali se lasciate asciugare in ambiente fresco, ventilato ed al riparo dal sole. Dopo asciugatura la forza d'arresto diminuisce in accordo con un accorciamento della corda del 4%. Le prestazioni della corda si mantengono anche dopo numerosi cicli di ammollo-essiccamento, a patto che quest'ultimo non avvenga per esposizione diretta alla luce solare. [Signoretti, 2001]

## 2.2. ALTRE FIBRE UTILIZZATE PER LA PRODUZIONE DI CORDE

### 2.2.1. POLIAMMIDE 6,6 (PA6,6)

#### PRODUZIONE DELLE FIBRE

La scoperta della poliammide 6,6 (1934), che prese il nome di nylon, e la sua industrializzazione (sintesi dei monomeri, polimerizzazione, filatura, finitura e tessitura delle fibre) hanno segnato l'inizio dell'era delle fibre tessili di sintesi. In particolare le fibre in nylon 6,6 nacquero per la produzione di filati di alta qualità, che potessero competere con quelli in seta naturale.

La sintesi della poliammide 6,6 (PA6,6) avviene a partire dall'esametildiammina e dall'acido adipico, in proporzione uno ad uno (Figura 7):

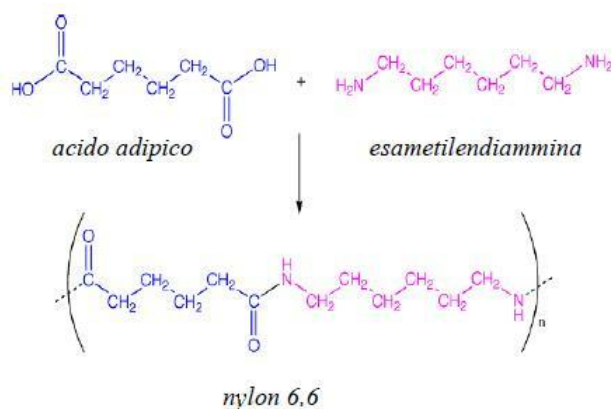


Figura 7: precursori e monomero della poliammide 6,6.

Le fibre in PA6,6 sono ottenute per filatura da fuso: il polimero viene fuso su una griglia d'argento in ambiente di azoto molto puro e la massa fusa viene spinta da una pompetta dosatrice agli ingranaggi, in quantità perfettamente controllata, attraverso una

filiera. Il filo, imbevuto con sostanze oleanti antistatiche, viene raffreddato in una colonna ad aria fredda e raccolto su bobine. Da queste esso viene sottoposto a stiramento a freddo.

Le fibre prodotte possono essere di tipo opaco, semiopaco o lucido e la loro sezione, oltre ad essere circolare, può avere altre forme (a stella, trilobata, ecc.) qualora si desideri conferire particolari aspetti ai tessuti.

## USI

Gli scarti della produzione delle fibre in PA6,6 vennero impiegati sin da subito per la produzione delle setole per gli spazzolini da denti, mentre il primo impiego vero e proprio del nylon fu la produzione di collant.

Con l'entrata in guerra degli stati uniti nel 1941 il nylon divenne materiale strategico quale rinforzo per copertoni di pneumatici degli autocarri, tiranti e teli per paracadute, nonché reti, tiranti e involucri per sbarramenti antiaerei, capi di vestiario, cavi da traino, ecc.

Le fibre di Nylon 66 sono resistenti agli alcali, solubili a freddo in acido formico e acido solforico, non vengono danneggiate dai solventi per lavaggio a secco e hanno una discreta affinità per molte classi di coloranti. Inoltre esse possono essere impiegate fino a temperature prossime ai 160°C.

Dati l'alta elasticità, l'aspetto, la mano, la resistenza all'abrasione e ai piegamenti ripetuti e la loro non elevata igroscopicità, le fibre di Nylon 6,6 sono l'ideale per tessuti durevoli e confortevoli, per giacche a vento e capi di abbigliamento sportivo, per indumenti femminili, biancheria intima, collant e calzetteria. Le caratteristiche meccaniche rendono questo materiale adatto anche per la produzione di cordami, specie per uso nautico ed agricolo. [Trossarelli, Brunella]

### 2.2.2. DYNEEMA

#### PRODUZIONE DELLE FIBRE

Il polietilene è ottenuto per polimerizzazione dell'etene (Figura 8) secondo un meccanismo radicalico oppure mediante l'uso di catalizzatori:

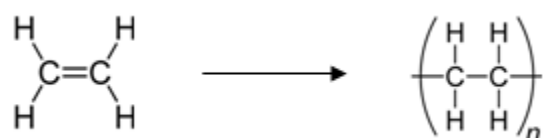


Figura 8: precursore e monomero del polietilene

Le fibre di polietilene non hanno mai avuto grande importanza commerciale, a causa delle ridotte proprietà meccaniche e tessili. Soltanto l'Ultra High Molecular Weight PolyEthylene (UHMWPE) divenne un materiale importante per la produzione delle fibre dopo la scoperta del metodo di filatura da gel (Olanda 1976). Prima, infatti, la produzione risultava difficoltosa a causa dell'elevata viscosità del materiale fuso.

Il metodo di filatura da gel consiste nello stirare le fibre a partire da un gel ottenuto da una soluzione diluita di UHMWPE in xilene o in decalina. Tra le fibre sintetizzate con questo procedimento vi è la Dyneema, prodotta in Olanda dalla ditta omonima.

Queste fibre risultano chimicamente stabili, presentano un punto di fusione compreso tra 145°C e 155°C e conservano le proprietà meccaniche fino a temperature prossime alla temperatura di fusione.

#### USI

Le fibre in UHMWPE sono caratterizzate da bassa densità ( $1 \text{ g/cm}^3$ ), elevata tenacità, resistenza all'abrasione, alta stabilità alle radiazioni UV e da ottime proprietà isolanti e di idrorepellenza. Queste caratteristiche hanno permesso la diffusione delle fibre in UHMWPE per la produzione di giubbotti antiproiettile, indumenti protettivi, paracadute e cordami. Questi ultimi trovano applicazione soprattutto in campo nautico, ma si è riscontrata la diffusione di cordini in Dyneema anche per uso alpinistico. [Trossarelli, Brunella]



### 3. STATO DELL'ARTE

#### 3.1. POLIAMMIDE 6: FORME CRISTALLINE

La poliammide 6 ottenuta per condensazione dell'  $\epsilon$ -caprolattame presenta due possibili forme cristalline principali: la forma  $\alpha$  e la forma  $\gamma$ . La prima ha struttura monoclinica e la formazione di legami idrogeno avviene tra catene antiparallele, in modo che essi siano coplanari rispetto alle catene stesse. Nella fase  $\gamma$ , anch'essa con struttura monoclinica, invece, i legami idrogeno si formano tra catene parallele e risultano perpendicolari rispetto al piano dello scheletro carbonioso della molecola (Figura 9 e Figura 10).

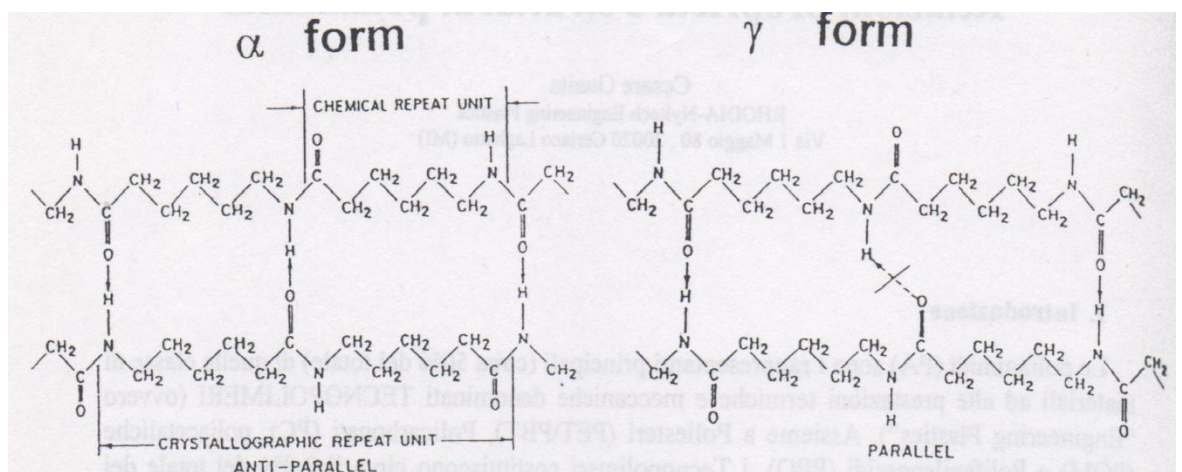


Figura 9: struttura delle forme cristalline  $\alpha$  e  $\gamma$  della PA6.

$\alpha$	$\gamma$
$a = 9.56 \text{ \AA}$	$a = 9.33 \text{ \AA}$
$b = 17.24 \text{ \AA}$	$b = 16.88 \text{ \AA}$
$c = 8.01 \text{ \AA}$	$c = 4.78 \text{ \AA}$
$\beta = 67.5^\circ$	$\beta = 121^\circ$

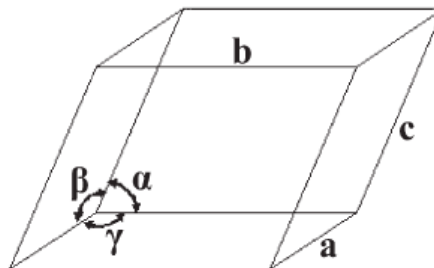


Figura 10: Parametri di cella per le forme cristalline  $\alpha$  e  $\gamma$  della PA6.

La presenza di una o dell'altra forma cristallina nel polimero è da attribuirsi alla velocità di raffreddamento a cui è stato sottoposto: a bassa velocità di raffreddamento (ad

esempio 10°C/min), infatti, è favorita la formazione di forma  $\alpha$ , mentre ad alte velocità di cristallizzazione è favorita la formazione della forma  $\gamma$ . [Yanzhu Zhang et al., 2011]

È possibile indurre la conversione tra le due forme cristalline. In particolare si ha conversione dalla forma  $\gamma$  in  $\alpha$  mediante il processo di ricottura a 160°C per 48 h, seguito da un raffreddamento lento, e si ha la conversione della forma  $\gamma$  in forma  $\alpha$  ponendo un film sottile di PA6 in soluzione acquosa di KI/I<sub>2</sub> e rimuovendo successivamente lo iodio assorbito dal materiale mediante trattamento con una soluzione di tiosolfato. [Hummel,Scholl; 1988a]

Lo studio è stato condotto mediante DSC, FTIR e DRX.

La forma  $\alpha$ , termodinamicamente più stabile, si forma durante cicli di raffreddamento a velocità controllata (10°C/min) a partire dal fuso, come avviene ad esempio in DSC. Essa mostra un intervallo di fusione compreso tra 193°C e 232°C, con un massimo a 221°C. Il picco di fusione mostra una spalla a temperatura minore rispetto al massimo della curva, a causa della presenza di cristalli  $\alpha$  di dimensioni inferiori. La presenza di forma  $\gamma$ , la quale presenta un massimo di fusione a circa 218°C, è quindi di difficile individuazione con questa metodica d'analisi (gli intervalli di fusione riportati sono riferiti ad un film ottenuto per pressione a caldo e raffreddato rapidamente in azoto liquido).

L'analisi FTIR permette di individuare i segnali caratteristici per le due forme (1029 cm<sup>-1</sup>, 960cm<sup>-1</sup> e 929 cm<sup>-1</sup> per la forma  $\alpha$  e 974 cm<sup>-1</sup> per la forma  $\gamma$ ), ma essi risultano estremamente poco intensi, per cui è difficoltoso individuarne la presenza.

Il riconoscimento delle 2 fasi cristalline risulta agevole, invece, mediante un'analisi in diffrazione di raggi X in cui la fase  $\alpha$  presenta 2 segnali a  $2\theta = 24^\circ$  e a  $20.5^\circ$ , mentre la fase  $\gamma$  presenta un unico segnale a  $2\theta = 21.7^\circ$ . [Yanzhu Zhang et al., 2011]

### **3.1.1. POLIAMMIDE 6: PROPRIETÀ MECCANICHE**

La deformazione per trazione dei materiali semi-cristallini è influenzata dalla cristallinità del materiale, quindi dalla temperatura di stampaggio del film, dalla sua velocità di raffreddamento e dalla velocità di deformazione del campione. Per quanto concerne la cristallinità sono importanti la forma cristallina, la distribuzione e lo spessore dei cristalli.

La curva sforzo-deformazione di un film in PA6 mostra la presenza di uno o più punti di snervamento.

Il punto di snervamento può essere definito secondo 3 criteri:

- Massimo della curva sforzo-deformazione;
- Punto di inizio del necking (comparsa della strizione sul campione);
- Punto in cui inizia la deformazione permanente.

Nel caso in cui questi tre fenomeni non coincidano perfettamente si ha la comparsa di più punti di snervamento lungo la curva sforzo-deformazione. È possibile individuare un doppio punto di snervamento (punti I e II in Figura 11) lungo la curva quando la velocità di trazione è molto bassa (0.5 mm/min). Questi due punti si avvicinano progressivamente all'aumentare della velocità di trazione fino ad individuare un unico punto di snervamento molto pronunciato quando la trazione viene eseguita a 500 mm/min (Figura 11) [Gui-Fang Shan et al.,2009].

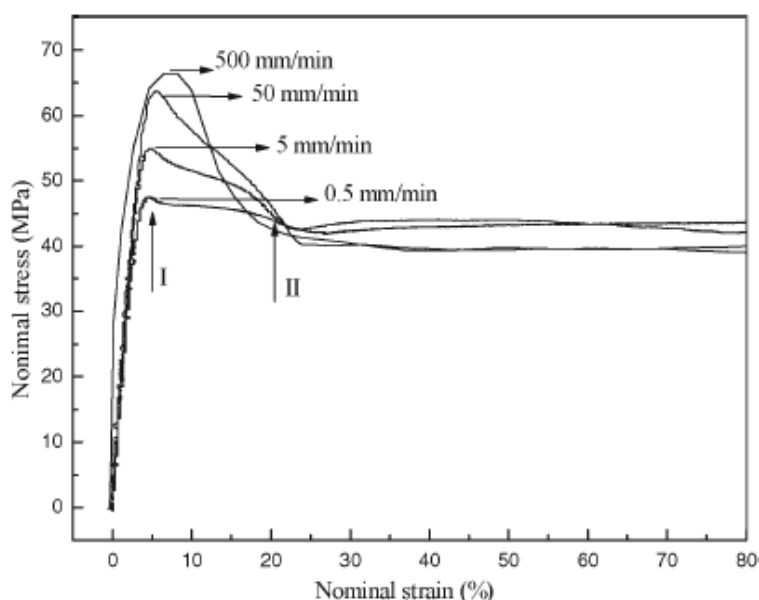


Figura 11: PA6. Effetto della velocità di trazione sulle curve sforzo-deformazione nominali.

Si evidenzia inoltre che, aumentando la velocità di trazione, aumenta anche il carico sopportato dal campione.

Osservando le curve sforzo-deformazione in Figura 11 si osserva una diminuzione del carico dopo la strizione. Questo avviene in quanto, essendo diminuita la sezione del provino, è richiesta una forza più bassa per mantenere la velocità di deformazione, se lo stress viene calcolato in base all'area iniziale. Considerando però la sezione reale, lo sforzo applicato continuerebbe ad aumentare (Figura 12).

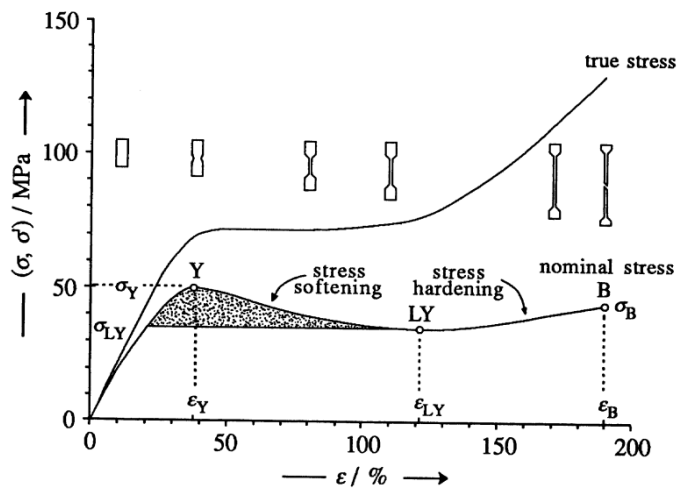


Figura 12: confronto tra le curve sforzo-deformazione nominale e reale per un film di materiale polimerico.

Dalla Figura 12 si evince che la strizione provoca uno scostamento tra le curve prevalentemente nella regione di deformazione plastica, esse coincidono invece nella regione di deformazione elastica, regione di nostro interesse per valutare il modulo elastico del film in PA6.

Se si segue la trazione eseguita a 500 mm/min con una termocamera è possibile individuare una fase endotermica, con diminuzione della temperatura superficiale, durante la deformazione elastica, seguita poi da una fase esotermica. La prima ha origine in seguito ad un aumento di volume durante l'allungamento, mentre la seconda è provocata dalla fusione-ricristallizzazione della porzione cristallina del campione, indotta dalla deformazione subita dal materiale (Figura 13).

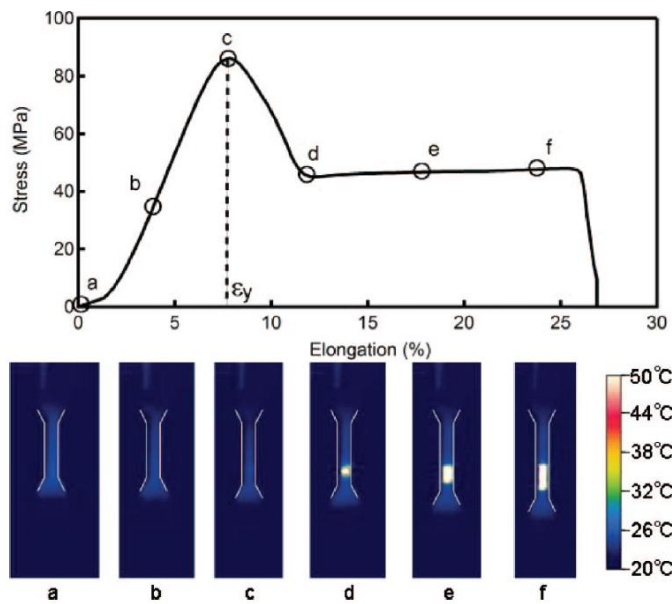


Figura 13: Curva sforzo-deformazione e termogramma di un film in PA6 sottoposto ad alta velocità di trazione (500 mm/min).

Dopo lo snervamento, in questo caso unico in quanto l'analisi è condotta mediante trazione a 500 mm/min, si ha formazione di una zona di strizione del provino. I punti più lontani da questa zona non risentono della variazione di temperatura, invece in corrispondenza della zona di necking si osserva un marcato aumento di temperatura (Figura 14).

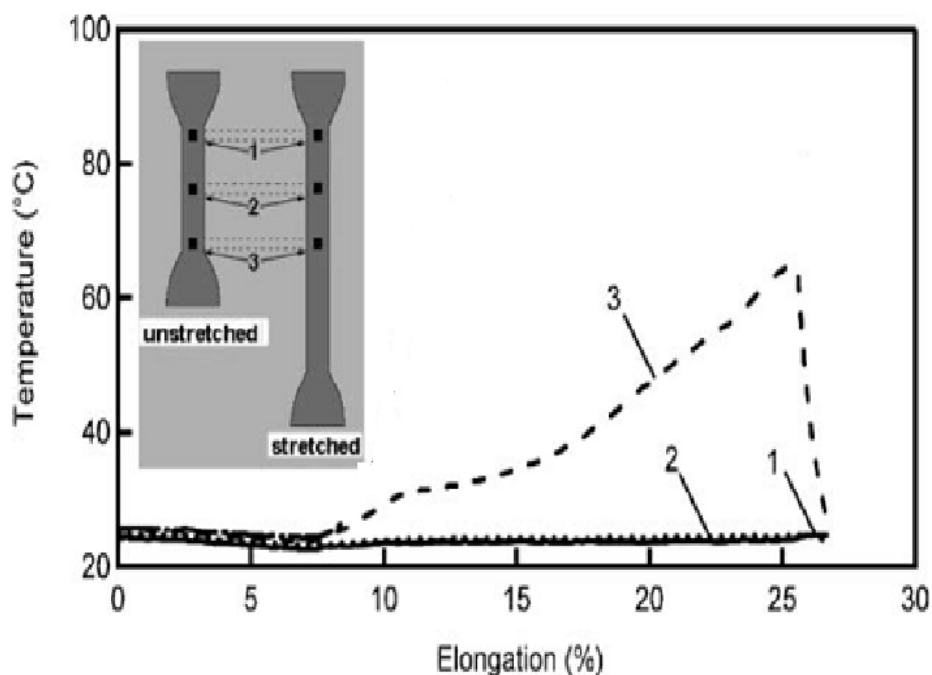


Figura 14: variazione di temperatura durante la trazione a 500 mm/min di un film in PA6.

È necessario sottolineare che la temperatura registrata è superficiale, perciò è verosimile supporre che la temperatura presente all'interno del materiale sia maggiore. [Takuya Hasebe,2011]

### 3.2. PROPRIETÀ MECCANICHE DELLE FIBRE

Le fibre vengono ottenute per filatura, ovvero mediante l'estrusione da filiera di un polimero a catena lineare posto in soluzione oppure mantenuto allo stato fuso. L'estrusione è seguita dalla fase di stiro, durante la quale, come visto precedentemente, si induce l'orientazione delle molecole in modo da migliorare le proprietà meccaniche nella direzione assiale della fibra. Ciò è valido soltanto per le proprietà tensili e non per le proprietà trasversali rispetto alla direzione assiale della fibra. Queste ultime sono caratterizzate da deboli interazioni di Van der Waals.

Le fibre industriali possiedono moduli elastici molto inferiori rispetto ai moduli teorici: sono compresi all'incirca tra un ventesimo ed un centesimo dei valori teorici calcolati per

una struttura cristallina al 100%. Ciò è dovuto alla microstruttura reale delle fibre, che sono costituite, nel caso di polimeri semicristallini, da domini cristallini orientati, di modulo elastico compreso tra 50 e 300 GPa e da domini amorfi, i cui moduli sono compresi tra 0.1 e 0.005 GPa.

Per ottenere una fibra ad altissimo modulo elastico, quindi, occorrerebbe eliminare tutte le regioni amorfe.

Gli estremi delle catene polimeriche, invece, rappresentano delle irregolarità nella fase cristallina, che causano la riduzione del carico di rottura, perciò si ottengono alti valori di carico per polimeri caratterizzati da un peso molecolare estremamente elevato, ad esempio l'UHMWPE. [Bruckner et al.;2007]

## 4. MATERIALI

I campioni analizzati sono corde di diversa origine costruite in PA6, PA6,6 e DYNEEMA.

Le corde in PA6 sono tutte corde da arrampicata, provenienti da diverse case produttrici e con diverso grado di usura (Tabella 1).

Tabella 1: Campioni in PA6.

CORDA	CARATTERISTICHE			STATO ALL'ARRIVO IN LABORATORIO
	Materiale	Anima	Campione analizzato	
A	PA6	9 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm	usurata per 30000 m in palestra e poi rotta con 1 caduta al Dodero
B	PA6	9 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm	Dodero
C	PA6	9 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm	Dodero
D	PA6	10 trefoli ritorti	trefolo composto da 2 sfilacci con 3 avvolgimenti/cm	Dodero
E	PA6	10 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm	Nuova
F	PA6	5 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 3 avvolgimenti/cm	Dodero
G	PA6	4 trefoli a treccia	treccia composta da 8 sfilacci. Ogni sfilaccio è composto da 2 stoppini ritorti con 1 avvolgimento/cm	Dodero
H	PA6	12 trefoli ritorti	trefolo composto da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm	8 cadute al Dodero

Su questi campioni sono state eseguite le prove al dinamometro al fine di valutare l'effetto della struttura sull'esito delle prove. I campioni testati sono poi stati caratterizzati

mediante DSC, DRX e videocamera ad alta frequenza di registrazione, per individuare gli effetti della rottura.

Dopo aver caratterizzato il fenomeno di rottura sulle corde da arrampicata le stesse prove sono state eseguite su campioni costituiti da materiali diversi per effettuare una classificazione, non solo in base alla struttura dell'anima della corda, ma anche in base al materiale (Tabella 2).

Tabella 2: campioni in PA6,6 e DYNEEMA.

CORDA	CARATTERISTICHE			STATO ALL'ARRIVO IN LABORATORIO
	Materiale	Anima	Campione analizzato	
I	PA6,6	unica treccia composta da 8 trefoli	trefolo composto da sfilacci paralleli	Nuova
L	DYNEEMA	unica treccia composta da 8 trefoli, ognuno composto da 2 stoppini ritorti	trefolo composto da 2 sfilacci ritorti con 1 avvolgimento/3cm	Nuova
M	DYNEEMA	unica treccia composta da 12 trefoli	12 trefoli intrecciati (anima intera)	Nuova
N	DYNEEMA	unica treccia composta da 16 trefoli	16 trefoli intrecciati (anima intera)	Nuova

I campioni I ed L sono due corde per uso generico, mentre i campioni M ed N sono 2 cordini utilizzati in arrampicata per la costruzione di soste.

Nell'allegato A sono riportate le immagini relative a tutti campioni analizzati.

Per confermare il tipo di materiale utilizzato per la produzione dei campioni è stata eseguita l'analisi ATR (cfr. 5.1) su tutte le corde, sia sull'anima sia sulla camicia.

#### 4.1. POLIAMMIDE 6

Sia la camicia sia l'anima delle corde da arrampicata disponibili in laboratorio sono risultate tutte costituite in PA6.

A titolo esemplificativo si riporta lo spettro ATR ottenuto per il campione A (Figura 15).



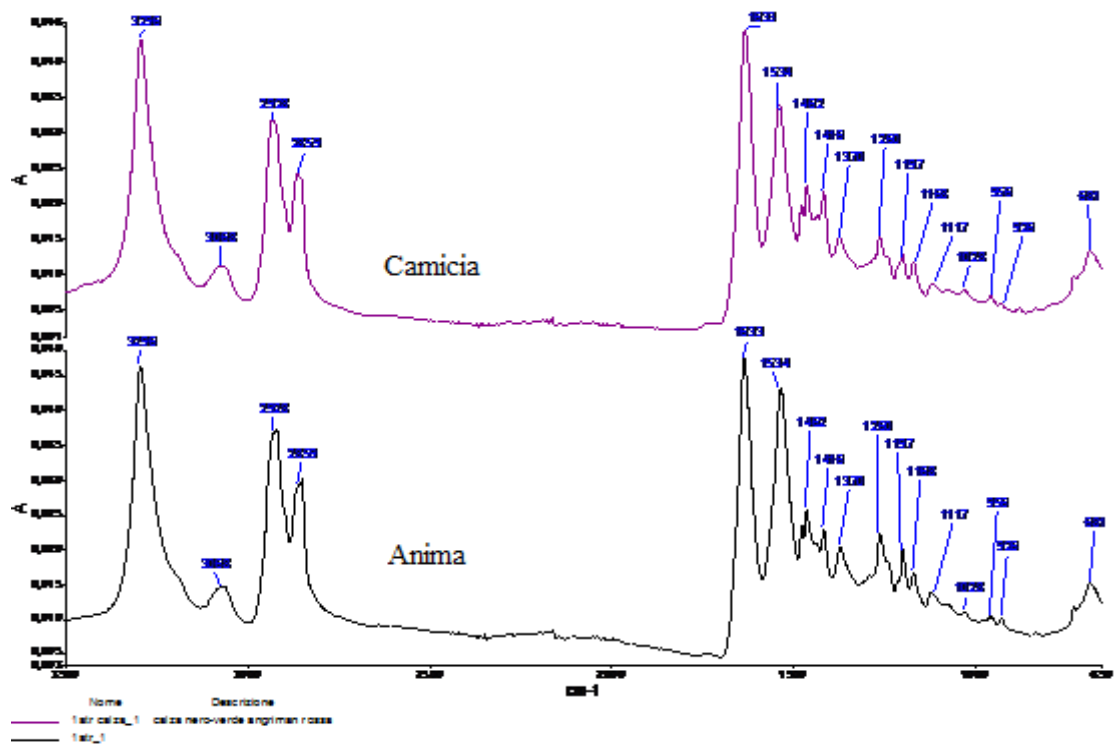


Figura 15: spettro IR del campione A. Camicia e anima.

I segnali relativi a questo materiale sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3: segnali IR relativi al campione A in PA6.

	Numeri d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensità
$\sigma$ (NH)	3296	s
$\sigma$ (NH)	3068	m
$\sigma_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	2928	s
$\sigma_s$ (CH <sub>2</sub> )	2859	s
$\sigma$ (C=O) (I)	1633	s
$\sigma$ (C-N) + $\delta$ (NH) (II)	1534	s
$\delta_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	1462	m
$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> )	1370	m
$\sigma$ (C-N) + $\delta$ (NH) (III)	1260	m
Characteristic bands for polyamide-6	1197	w
	1168	w
	1117	w
$\delta$ (CONH) (IV)	1028	w
Characteristic bands for polyamide-6	956	w
	926	w
$\gamma$ (NH) (V)	681	m

Le bande di assorbimento più intense sono dovute alle vibrazioni della struttura ammidica molto polare ed è possibile riconoscere nello spettro le bande vibrazionali tipiche delle ammine secondarie (le bande VI e VII non sono visibili poiché cadono a numeri d'onda inferiori a  $650\text{ cm}^{-1}$ ). [Hummel,Scholl; 1988b]

## 4.2. POLIAMMIDE 6,6

La corda I dall'analisi in ATR risulta essere costituita da un'anima in PA6,6 e da una camicia in polietilentereftalato (PET) (Figura 16).

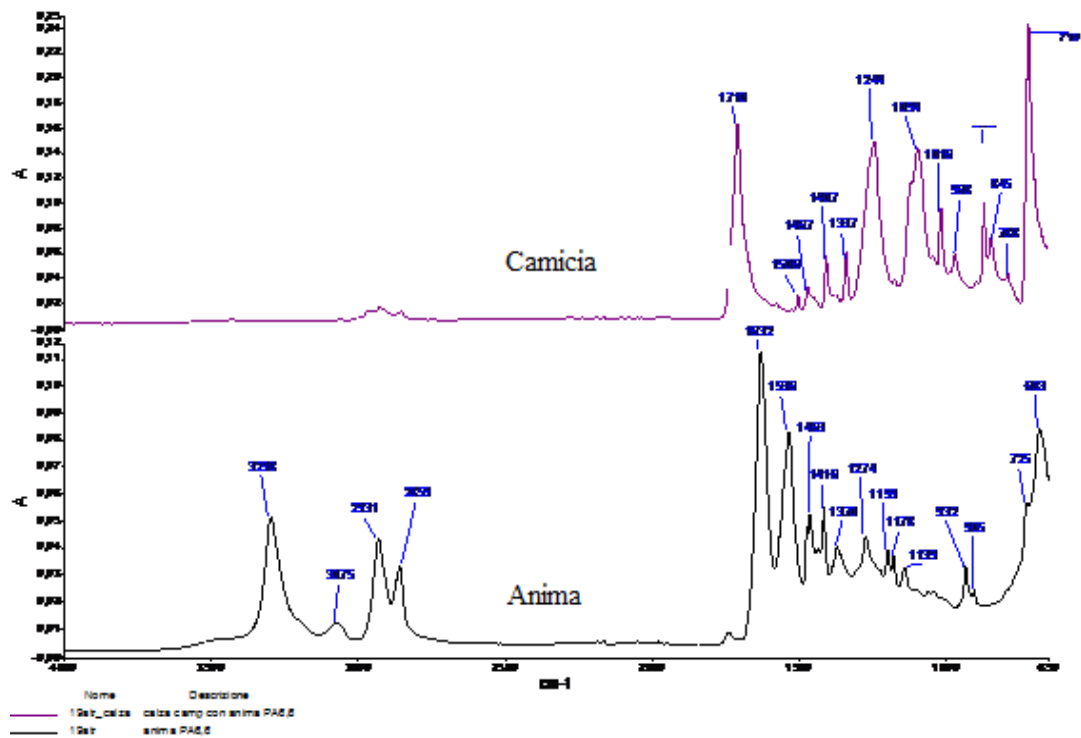


Figura 16: spettro IR del campione I. Camicia e anima.

In Tabella 4 sono riportati i segnali relativi all'anima in PA6,6 della corda:

Tabella 4: segnali IR relativi al campione I. Anima in PA6,6.

	Numeri d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensità
$\sigma$ (NH)	3298	s
$\sigma$ (NH)	3075	m
$\sigma_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	2931	s
$\sigma_s$ (CH <sub>2</sub> )	2859	s
$\sigma$ (C=O)	1632	s
$\sigma$ (C-N) + $\delta$ (NH)	1536	s
$\delta_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	1463	m
$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> )	1370	m
$\sigma$ (C-N) + $\delta$ (NH)	1274	m
Characteristic bands for polyamide-6,6	1199	w
	1178	w
	1139	w
	932	w
$\delta$ (CONH)	905	w
$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	725	w
$\gamma$ (NH)	683	m

A 3298 cm<sup>-1</sup> si nota la banda caratteristica dello stretching (NH) e a 1632 cm<sup>-1</sup> lo stretching del gruppo carbonilico (C=O). Nella zona dell'impronta digitale, al di sotto dei 1300 cm<sup>-1</sup>, si sono individuati i segnali caratteristici per il Nylon 6,6 relativi alle vibrazioni dello scheletro molecolare. In particolare la banda a 932 cm<sup>-1</sup> permette di distinguere la poliammide 6,6 dalla poliammide 6. [Hummel,Scholl; 1988c]

I segnali relativi alla camicia in PES sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: segnali IR relativi al campione I. Calza in PET.

	Numero d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensità
$\sigma$ (C=O)	1710	s
$\sigma$ ring	1506	w
coupled ring vib.	1467	w
coupled ring vib.	1407	m
$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	1337	m
$\sigma$ (C-O)	1244	s
combination (cryst.)	1094	s
$\sigma$ (O-C)	1016	m
skeletal vib.	968	w
combination (cryst.)	870	m
$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	845	w
r (C=O)- d (C-C=O) (cryst.)	788	w
$\gamma$ (CH,ring)	719	s

I segnali più intensi risultano essere lo stretching del gruppo carbonilico e del legame estereo e la deformazione fuori dal piano dei gruppi CH dell'anello aromatico.

È possibile, inoltre individuare alcune bande tipiche della forma cristallina del materiale.

### 4.3. DYNEEMA

I campioni L,M ed N risultano essere costituiti da un'anima in Dyneema e da una camicia in PET. A titolo esemplificativo si riporta lo spettro del campione L (Figura 17).

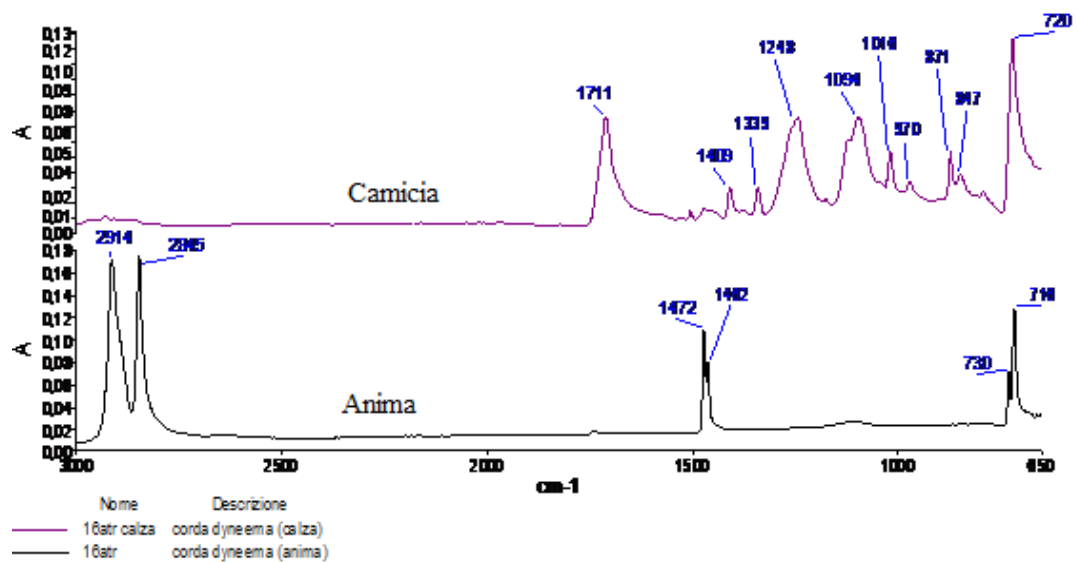


Figura 17: spettro IR del campione L. Camicia e anima.

In Tabella 6 sono riportate le assegnazioni dei picchi relative all'anima della corda.

Tabella 6: segnali IR campione L. Anima in Dyneema.

	Numero d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensità
$\sigma_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	2914	s
$\sigma_s$ (CH <sub>2</sub> )	2845	s
d(CH <sub>2</sub> )	1472	s
	1462	m
w (CH <sub>2</sub> ) (cryst.)	730	m
w (CH <sub>2</sub> )	716	m

I segnali compresi tra 3000 e 2850 cm<sup>-1</sup> e tra 1470 e 1360 cm<sup>-1</sup> sono tipici degli idrocarburi saturi, e corrispondono rispettivamente allo stretching ed al bending dei gruppi CH<sub>2</sub>. I segnali a 730 e 716 cm<sup>-1</sup> risultano particolarmente importanti per determinare la cristallinità del materiale, in quanto entrambi corrispondono al wagging dei gruppi CH<sub>2</sub>, ma il primo è relativo alla forma cristallina, mentre il secondo è relativo alla forma amorfa del polimero. [Hummel,Scholl; 1988d]

I segnali relativi alla camicia in PET corrispondono a quelli riportati in tabella 5.

## 5. METODI DI ANALISI

### 5.1. SPETTROSCOPIA IR

#### RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA

La spettroscopia nel medio-IR è una tecnica estremamente affidabile e permette di caratterizzare, identificare e quantificare molte sostanze.

Lo strumento utilizzato è lo *Spectrum 100 FT-IR* della *Perkin Elmer*, in modalità ATR.

La Riflettanza Totale Attenuata (ATR dell'inglese Attenuated Total Reflectance) permette di analizzare campioni solidi e liquidi direttamente, senza la necessità di pretrattamento, ciò permette di mantenere il campione integro per l'esecuzione di eventuali altre analisi.

In questa tecnica il campione è posto in stretto contatto con un cristallo ad elevato indice di riflessione (diamante). Il raggio emesso dalla sorgente, prima di interagire con il campione passa attraverso il cristallo: quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico si ottiene la riflessione totale del raggio incidente. Questa riflessione interna crea un'onda evanescente che si estende, oltre la superficie del cristallo, nel campione. L'onda evanescente sporge solo di pochi micron ( $0,5 \mu - 5 \mu$ ) al di là della superficie del cristallo verso l'interno del campione (Figura 18).

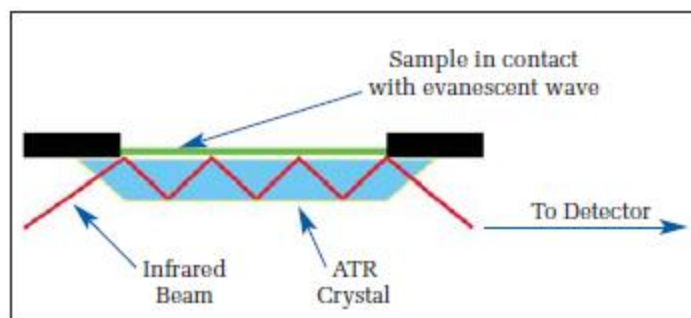


Figura 18: schema di funzionamento dell'ATR.

Nella regione dello spettro IR dove il campione assorbe energia, l'onda evanescente sarà attenuata o alterata. L'energia attenuata da ogni onda evanescente viene restituita al raggio IR, che quindi esce dall'estremità opposta del cristallo e viene indirizzato al rivelatore nello spettrometro IR.

La profondità di penetrazione viene calcolata con l'approssimazione di Harrick attraverso la formula:

$$d = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi(\text{sen}^2\theta - n_{1,2}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad [\text{eq. 5.1}]$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\theta$  è l'angolo d'incidenza,  $n_1$  l'indice di rifrazione del cristallo e  $n_{1,2}$  è il rapporto tra l'indice di rifrazione del cristallo e quello del campione.

Il sistema genera quindi uno spettro infrarosso. [Perkin Elmer]

L'analisi ATR è stata utilizzata per il riconoscimento dei materiali in analisi.

## 5.2. DINAMOMETRO

Lo strumento utilizzato è l'Adanel Lhomargy DY.22, con il quale si sono eseguite prove di trazione a velocità costante. Esso è costituito da un piano da cui si alzano due rotaie, sulle quali scorre la testa di misurazione, dotata dei collegamenti elettrici necessari per interfacciare lo strumento ad un computer (Figura 19).

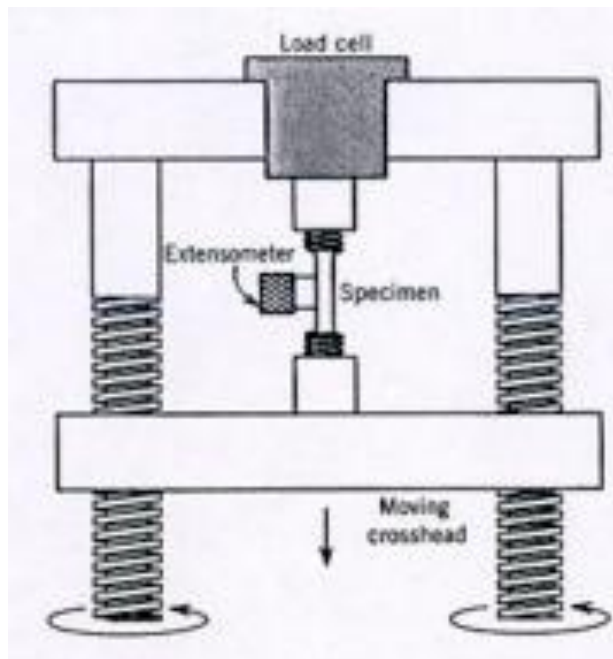


Figura 19: schema della struttura del dinamometro.

La testa utilizzata è in grado di misurare un carico massimo di 5 kN; per questo motivo non è stato possibile testare le corde intere, le quali resistono ad un carico di circa 12 kN. Si è quindi deciso di eseguire le prove su di un unico trefolo per quanto riguarda le corde, e sull'intera anima, invece, per quanto riguarda i cordini in Dyneema.

La testa e la base possiedono un sistema per l'ancoraggio del campione. L'ancoraggio dei trefoli è stato eseguito mediante un nodo scorsoio attorno al passante, mentre l'intera anima dei cordini in Dyneema, il trefolo a treccia del campione G ed il film in PA6, sono stati bloccati mediante l'utilizzo di morsetti a pressione (Figura 20 e Figura 21).

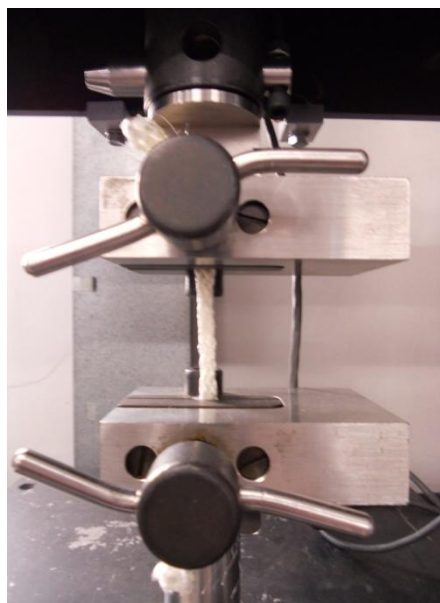


Figura 20: Fissaggio dei campioni a treccia.

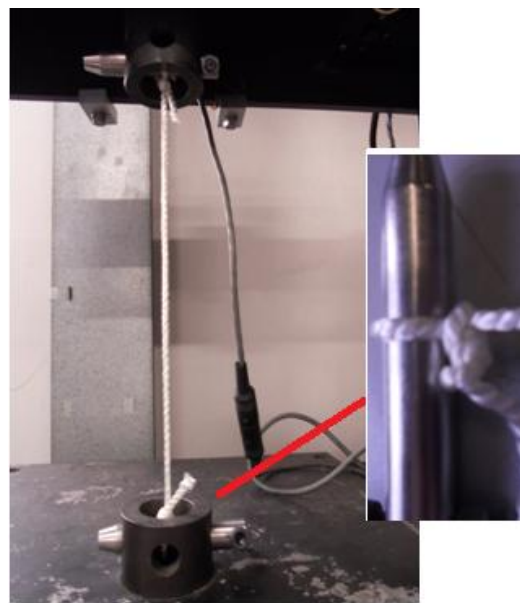


Figura 21: Fissaggio dei trefoli ritorti.

Non è stato possibile utilizzare il fissaggio mediante i morsetti per i trefoli ritorti e per quelli costituiti da fibre parallele, poiché in questo modo la rottura del campione avveniva all'interno del morsetto e non risultava riproducibile. Il fermo mediante i morsetti a pressione, quindi, è stato utilizzato soltanto per i campioni di diametro maggiore, per i quali risultava difficoltoso eseguire un nodo scorsoio, e per il film. L'utilizzo del nodo scorsoio per i trefoli ritorti ha permesso di ottenere la rottura del campione lontano dalla zona di fermo, ma ha introdotto un difetto nelle curve sforzo-deformazione: la resistenza del campione alla trazione provoca, a volte, la rotazione del cilindro di fermo, che si traduce, sulla curva, con una diminuzione istantanea del carico seguita da una ripresa. A seconda di quanto è estesa questa zona lungo la curva, essa introduce un'impresione per quanto riguarda la determinazione dell'allungamento reale del campione.

Il campione viene posto in posizione neutra, ovvero in modo che risulti teso ma la testa misuri un valore di forza nullo. Dopodiché ha inizio la trazione alla velocità richiesta dalla prova e lo strumento invia al computer i dati relativi alla forza applicata dalla testa ed all'allungamento corrispondente. Il sistema infine rappresenta i punti campionati nel grafico forza (N) - allungamento (mm).



I dati di forza ed allungamento ottenuti sono stati poi elaborati per ottenere i valori di sforzo (MPa) e deformazione percentuale. Le formule applicate sono esplicitate nel paragrafo relativa ai risultati, ma è necessario sottolineare che i valori forniti sono grandezze ingegneristiche, ovvero basate sulle dimensioni iniziali.

### **5.2.1.PROVE ESEGUITE**

#### **PROVA A CARICO DI ROTTURA**

La prima prova eseguita sui campioni è stata una prova a carico di rottura, durante la quale i campioni sono stati portati in trazione alla velocità di 20 mm/min fino ad ottenere rottura degli stessi per superamento del carico massimo. In questo modo è stato possibile misurare il carico massimo sopportato dai diversi trefoli.

#### **RECISIONE ALL' 80% DEL CARICO MASSIMO**

Per ogni campione di corda si è prelevato un secondo trefolo e lo si è portato in trazione, sempre alla velocità di 20 mm/min, fino all'80 % del carico massimo misurato con la prova precedente. Raggiunto il carico desiderato si è fermata la trazione del dinamometro e ci si è accostati al campione con una lama in modo da provocare l'incisione dello stesso. Questa prova è stata seguita con l'ausilio di una macchina fotografica ad alta frequenza di scatto per osservare nel dettaglio il fenomeno di recisione in trefoli di diversi materiali e con diversa struttura.

#### **SOLLECITAZIONI MULTIPLE**

Sul campione E, essendo l'unico campione in PA6 nuovo, si è cercato di simulare una sollecitazione di intensità maggiore: esso è stato sottoposto a 10 cicli consecutivi di trazione alla velocità massima consentita dallo strumento (99.9 mm/min) ed al 50 % del carico misurato con la prima prova. Tra due cicli di trazione consecutivi la tensione è stata rimossa gradualmente lasciando tempo al campione di recuperare la deformazione elastica subita, poi esso è stato posto nuovamente in posizione neutra per procedere con il ciclo successivo.

### 5.3. DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

#### PRINCIPI

La tecnica di diffrazione dei raggi-X è fondamentale per l'analisi delle strutture cristalline. I cristalli consistono in una struttura tridimensionale in cui gli atomi si dispongono in modo ripetitivo ed ordinato secondo un reticolo cristallino, che è descritto attraverso i parametri della cella elementare (essa è l'unità minima che si ripete nel cristallo). In un reticolo cristallino si possono definire un numero infinito di famiglie di piani paralleli tra loro, periodicamente separati da un'equidistanza "d" e la cui orientazione rispetto alla cella elementare è individuata dagli indici di Miller (hkl).

Quando un fascio di raggi-X colpisce il reticolo cristallino, gli elettroni su cui esso incide ne assorbono l'energia ed iniziano a vibrare con una frequenza pari a quella della radiazione incidente, divenendo a loro volta una sorgente puntiforme che diffonde questa energia sotto forma di radiazione X della stessa frequenza e lunghezza d'onda della radiazione incidente. In alcune direzioni si ha interferenza costruttiva delle onde emesse dagli elettroni e si ottiene la diffrazione in caso in cui gli atomi siano disposti in modo ordinato nello spazio. Affinché si verifichi la diffrazione dei raggi-X da parte di una famiglia di piani cristallografici deve essere soddisfatta la legge di Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad [\text{eq. 5.2}]$$

Dove "d" è la distanza interplanare, "θ" è l'angolo di diffrazione relativo ad una famiglia di piani cristallografici, "n" è un numero intero di lunghezza d'onda e "λ" è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente.

#### STRUMENTAZIONE

Lo strumento utilizzato è il diffrattometro *Oxford Gemini R-Ultra* che può essere utilizzato sia per l'analisi di cristallo singolo sia per l'analisi di polveri. Le misure sono state eseguite con la tecnica X-ray powder diffraction (XRPD), usualmente utilizzata per l'analisi di polveri. Tale strumento è costituito dalle seguenti parti:

- **Sorgente:** costituita da un tubo avente la funzione di generare raggi-X mediante l'impatto tra gli elettroni emessi da un filamento di tungsteno (catodo) ed un bersaglio metallico (anodo) in rame, il quale emette uno spettro continuo di cui,

mediante un monocromatore, si seleziona la radiazione con una lunghezza d'onda  $\lambda$  pari a 1.54 Å. Tale sorgente è caratterizzata da un'elevata intensità e da una buona collimazione del fascio ottenuta mediante un collimatore. In particolare il collimatore di tale strumento recupera gran parte della radiazione divergente mediante la tecnologia Enhanced Ultra che sfrutta alcuni "specchi riflettenti" raffreddati ad Elio.

- **Goniometro:** dispositivo sul quale si monta il supporto per il campione. Esso è dotato di quattro cerchi di movimento: il cerchio "2 $\theta$ " su cui giace il rivelatore, il cerchi " $\omega$ " coassiale con il primo e sul quale ruota tutto il goniometro, il cerchio " $\phi$ " che permette la rotazione del cristallo su se stesso ed infine il cerchio "k", grazie al quale il braccio del goniometro può ruotare in una direzione non coassiale rispetto agli altri cerchi.
- **Rivelatore:** è un rivelatore ad area indicato con la sigla CCD (Charge-Coupled Device) molto sensibile, per cui consente l'analisi su quantità esigue di campione. [Oxford Diffraction Ltd]

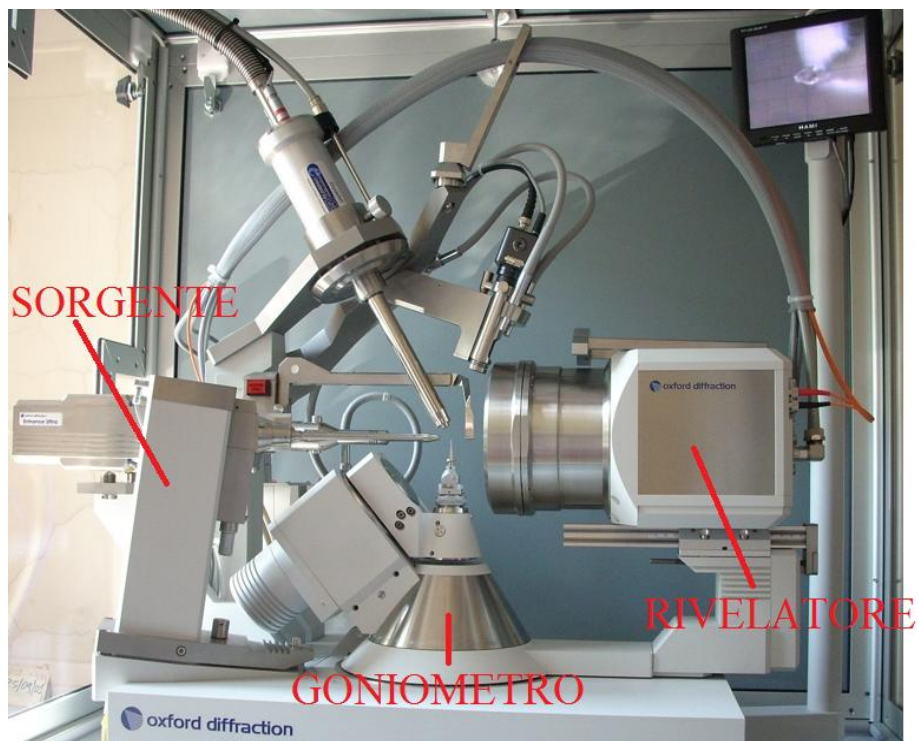


Figura 22. Diffrattometro Oxford Gemini R-Ultra.

Il fascio incidente, molto intenso, è collimato con un diametro di 0.5 mm, permettendo di ottenere diffrattogrammi relativi a campioni di dimensioni inferiori a 0.5 mm. Tale

aspetto è di fondamentale importanza per l'analisi svolta sui campioni di corda in PA6 sottoposti a trazione al dinamometro, poiché ha reso possibile un'accurata selezione, mediante microscopio, delle diverse zone di campione.

Prima di eseguire ciascuna misura si è registrato un diffrattogramma relativo al "bianco" (supporto portacampione), nelle stesse condizioni strumentali rispetto all'analisi del campione, in modo da poterlo sottrarre a quello del campione per correggere il rumore di fondo.

L'immagine di diffrazione che si ottiene effettuando queste misure è caratterizzata da cerchi concentrici, dati dalla diffrazione di cristalliti con diversa orientazione e, ove sono visibili zone di luminosità particolarmente intensa, è possibile evidenziare un'orientazione preferenziale dei cristalliti presenti nel campione. Ogni evento di diffrazione viene quindi riportato in un diagramma dove sull'asse verticale si hanno le intensità e sull'asse orizzontale i valori di  $2\theta$ .

## **5.4. CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)**

### **STRUMENTO**

La Calorimetria a scansione differenziale appartiene al gruppo delle analisi termiche, nelle quali una proprietà fisica di una sostanza viene misurata in funzione della temperatura mentre la sostanza è sottoposta ad un trattamento a temperatura programmata. In particolare la DSC misura l'energia rilasciata o assorbita dal campione durante il trattamento termico, per confronto con un riferimento. Il forno in cui avviene il trattamento termico contiene sia il campione sia il riferimento, ed il trasferimento di calore ad essi avviene mediante due piattaforme in costantana (lega di Cu 60% e Ni 40%) riscaldate elettricamente. La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata, in atmosfera di azoto, dalle termocoppie poste sotto i portacampioni. Il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie. In particolare si è utilizzata la tecnologia Tzero che prevede l'impiego di una seconda termocoppia posta tra i due piattelli, la quale permette di migliorare la linea di base la risoluzione dei picchi. (Figura 23). [TA Instruments]

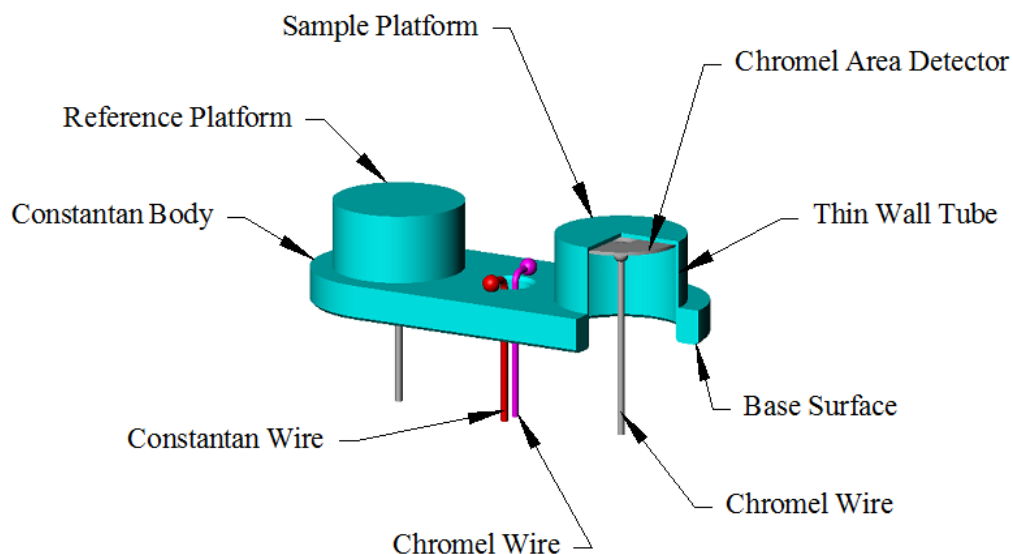


Figura 23: Struttura del sensore Tzero.

Nello specifico è stata utilizzata la *DSC Q 200 della TA Instruments*.

Il trattamento in DSC consiste in un primo ciclo di riscaldamento durante il quale si ottiene la fusione del campione. Esso è seguito da un ciclo di raffreddamento lento e controllato per indurre la ricristallizzazione del materiale, ed infine si esegue un secondo ciclo di riscaldamento nelle stesse condizioni del primo, in modo che i due riscaldamenti risultino confrontabili.

Su tutti i campioni è stato eseguito il seguente programma di temperatura:

- Equilibratura a 10°C;
- Riscaldamento alla velocità di 20°C/min fino alla temperatura di 250°C (per i campioni in PA6 e DYNEEMA) o fino a 300°C (per i campioni in PA6,6);
- Isotherma di 4 minuti;
- Raffreddamento alla velocità di 10°C/min fino alla temperatura di 10°C;
- Riscaldamento nelle stesse condizioni del precedente ciclo di riscaldamento.

#### PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Il piattello portacampione è di dimensioni ridotte (diametro di circa 5mm ed altezza di circa 2mm), per cui il posizionamento delle fibre all'interno è risultato particolarmente arduo. Viste queste difficoltà la quantità di campione analizzata si aggira tra 1,0-1,6 mg. Per permettere l'evaporazione dell'acqua presente nella massa polimerica, inoltre, si è deciso di effettuare le misure con il piattello aperto, perciò anche il riferimento è costituito da un piattello aperto.

La natura delle fibre non garantisce che esse aderiscano perfettamente al piattello, per questo motivo durante le analisi si possono verificare in alcuni casi delle irregolarità lungo la linea di base.

#### INTEGRAZIONE

L'irregolarità della linea di base ha reso necessaria la scelta di un metodo di integrazione riproducibile, per questo si è eseguita un'integrazione sigmoideale orizzontale, che tiene in considerazione la variazione di calore specifico del sistema durante la fusione. Si è inoltre mantenuto costante l'intervallo di temperatura nel quale si è eseguita l'integrazione, in particolare:

205 °C – 229 °C per il primo ciclo di riscaldamento dei campioni in PA6;

199 °C – 224 °C per il secondo ciclo di riscaldamento dei campioni in PA6;

130 °C – 170 °C per il primo ciclo di riscaldamento dei campioni in Dyneema;

105 °C – 145 °C per il secondo ciclo di riscaldamento dei campioni in Dyneema;

245°C – 265 °C per ambo i cicli di riscaldamento dei campioni in PA6,6.

### 5.5. MICROSCOPIO OTTICO

Le immagini relative alla struttura ed alla fusione dei campioni sono state registrate mediante l'utilizzo di un microscopio ottico (Leica EZ 4D). Esse sono state registrate ad ingrandimenti compresi tra 8X e 35X, scelti in modo da ottenere immagini nitide.

Il microscopio Leica WILD M3Z, invece, è stato utilizzato per determinare la sezione apparente dei trefoli (cfr 6.1.2 Curve sforzo-deformazione). La misura è stata eseguita con marker di riferimento 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>" X 4<sup>1</sup>/<sub>4</sub>".

### 5.6. MACCHINA FOTOGRAFICA

Presso il Politecnico di Torino, sede di Vercelli, è stato possibile seguire la recisione dei campioni al dinamometro mediante l'utilizzo della macchina fotografica CASIO EXILIM EX-ZR100. Essa permette di registrare filmati a 1000 fotogrammi per secondo (FPS), seppur con una bassa risoluzione (224 x 64 pixel). Le immagini registrate sono state utilizzate per seguire il fenomeno di propagazione della rottura dei campioni in PA6 e PA6,6. Le immagini che vengono visualizzate al computer però sono 30 al secondo, ognuna di esse rappresentano quindi la situazione istantanea a distanza di 33 fotogrammi registrati dalla macchina fotografica. Tale osservazione è necessaria per valutare quanti

fotogrammi effettivi coincidono con il momento della rottura e determinare così la durata del fenomeno secondo la formula:

$$durata \text{ (secondi)} = \frac{n^{\circ} \text{ immagini osservate} \cdot 33 \text{ fotogrammi/immagine}}{1000 \text{ fotogrammi/secondo}} \quad [\text{eq. 5.3}]$$

La rottura dei campioni in Dyneema, (6 - 30 s) molto più lenta rispetto ai campioni in PA6 (0.44 - 3.3 s), è stata seguita integralmente con una macchina fotografica compatta a 25 FPS a maggiore risoluzione (640 X 480 pixel) ed ogni immagine rappresenta la situazione in 1/25 di secondo.

## 6. RISULTATI

### 6.1. DINAMOMETRO

#### 6.1.1. INTRODUZIONE: OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO OTTICO

La rottura delle corde da arrampicata, come precedentemente illustrato, è stata simulata in laboratorio ponendo in trazione al dinamometro un trefolo della corda, e, ove possibile, l'intera anima. Le prove eseguite, ovvero la trazione fino al raggiungimento del carico di rottura, e la recisione del campione portato in tensione all'80% del carico di rottura, hanno permesso di caratterizzare il fenomeno, non soltanto in base al materiale, ma anche in base al tipo di avvolgimento degli sfilacci all'interno del trefolo.

L'osservazione macroscopica dei campioni testati al dinamometro evidenzia la presenza di zone fuse sui campioni in PA6, ma non sui campioni in PA6,6 ed in Dyneema. In quest'ultimo caso, il campione si presenta irrigidito alla flessione manuale, ma non palesemente fuso (Figura 24).



Figura 24: immagine registrata al microscopio ottico. Campione N: struttura compatta dopo trazione al dinamometro.

La presenza della fusione è stata confermata mediante l'osservazione dei campioni con il microscopio ottico. In particolare è stato possibile evidenziare, sui campioni in PA6, le terminazioni fuse dei filamenti ed alcune zone di fusione lungo il trefolo, anche in punti non direttamente coinvolti dalla rottura (Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28).



Figura 25: Trefolo della corda B. Zona di fusione lontano dal punto di rottura.



Figura 26: Trefolo della corda C. Zona di fusione lontano dal punto di rottura.



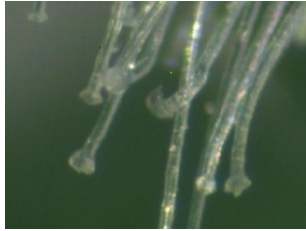


Figura 27: Trefolo della corda B.  
Terminazioni fuse sul punto di rottura.

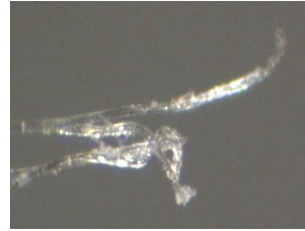


Figura 28: Trefolo della corda C.  
Terminazioni fuse sul punto di rottura.

Sono stati osservati al microscopio anche i campioni in PA6,6 ed il Dyneema. Per quanto riguarda i primi non si è riscontrata nessuna evidenza di fusione (Figura 29), invece alcune terminazioni dei campioni in Dyneema sono risultate parzialmente fuse (Figura 30).



Figura 29: Terminazioni non fuse del campione I.



Figura 30: terminazioni parzialmente fuse del campione L.

### 6.1.2. CURVE SFORZO-DEFORMAZIONE

Le prove di carico a rottura e di recisione all'80% del carico sono state svolte sottoponendo i campioni a trazione a velocità costante di 20 mm/min e forniscono i valori di forza esercitata (N) e di allungamento (mm). Per l'elaborazione delle curve è stato necessario valutare lo sforzo applicato ( $\sigma$ ) e la deformazione percentuale ( $\epsilon$ ) secondo le formule:

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A_0 \text{ (mm}^2\text{)}} \quad \text{con } A_0: \text{ sezione occupata} \quad \text{[eq. 6.1]}$$

$$\varepsilon \% = \frac{\text{allungamento (mm)}}{\text{lunghezza iniziale (mm)}} \cdot 100 \quad [\text{eq. 6.2}]$$

La sezione occupata  $A_0$  è stata determinata partendo dalla massa del trefolo secondo i seguenti passaggi:

$$V (\text{cm}^3) = \frac{\text{massa (g)}}{\text{densità (g/cm}^3\text{)}} \quad [\text{eq. 6.3}]$$

$$A_0 (\text{mm}^2) = \frac{V (\text{cm}^3)}{l (\text{cm})} \cdot 10^2 \quad \text{con } l: \text{ lunghezza del trefolo che è stato pesato [eq. 6.4]}$$

In alcuni casi per l'interpretazione delle curve sforzo-deformazione e del modulo elastico calcolato è stato necessario valutare lo sforzo in base alla sezione apparente dei campioni ( $A'$ ):

$$\sigma (\text{MPa}) = \frac{F (\text{N})}{A' (\text{mm}^2)} \quad \text{con } A': \text{ sezione apparente dei trefoli} \quad [\text{eq. 6.5}]$$

La sezione apparente è stata misurata al microscopio ottico, valutando la struttura dei trefoli, ovvero considerando anche i vuoti della struttura e non soltanto la sezione occupata dai filamenti. Dal confronto tra la sezione apparente dei trefoli e quella occupata dalle fibre, per differenza si è determinata la percentuale dei vuoti contenuti nella struttura (Tabella 7).

Tabella 7: Confronto tra la sezione occupata e la sezione apparente.

campione	$A_0$ mm <sup>2</sup>	$A'$ mm <sup>2</sup>	$A'-A_0$ (mm <sup>2</sup> )	% vuoti
A	4.4	11.0	6.6	60%
B	2.4	8.5	6.1	72%
C	2.9	13.4	10.5	78%
D	3.5	20.9	17.4	83%
E	2.7	9.2	6.5	71%
F	5.8	32.5	26.7	82%
G	1.4	53.6	43.2	81%
H	3.1	13.3	10.2	77%
I	3.0	---	---	---
L	2.3	---	---	---
M	9.8	126.7	116.9	92%
N	13.3	53.6	40.3	75%

\* per i campioni I ed L non è stato possibile effettuare la misura della sezione apparente poiché costituiti da fibre parallele.

Sui grafici sforzo-deformazione è riportata l'equazione che si riferisce alla pendenza della curva nel tratto di allungamento 10-20% e che è stata utilizzata per la determinazione del modulo elastico (cfr. 6.1.3).

#### CURVE SFORZO-DEFORMAZIONE : PA6

Di seguito sono riportate le curve sforzo-deformazione di alcuni dei campioni analizzati, associate alle immagini della struttura del trefolo. Per la totalità delle curve si rimanda all'allegato A.

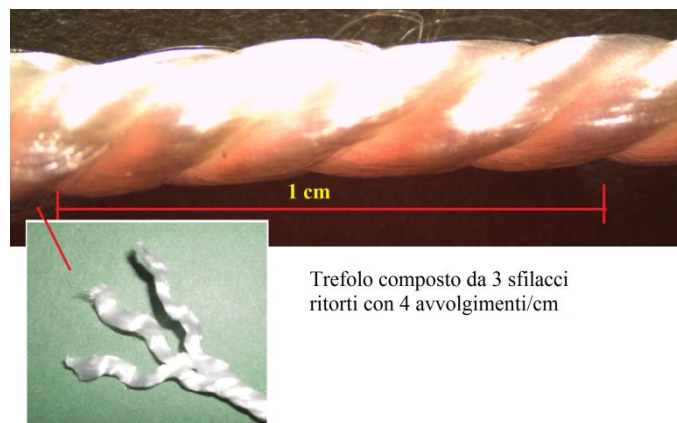


Figura 31: Campione C. Struttura del trefolo.

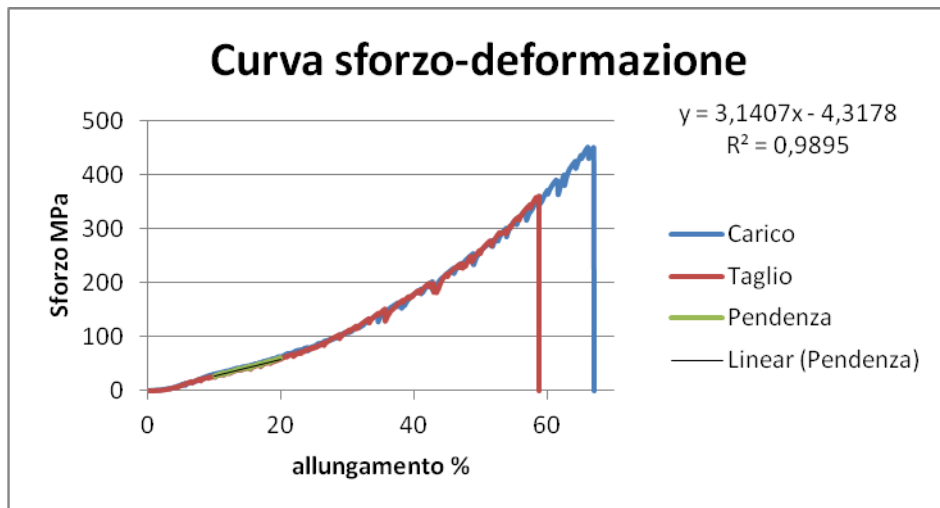


Figura 32: Campione C. Curva sforzo-deformazione.

La corda C (Figura 31 e Figura 32) ha struttura ritorta, ed i tre sfilacci che compongono il trefolo presentano 4 avvolgimenti/cm. Si osserva fusione macroscopica maggiormente diffusa per la prova di taglio (18%) rispetto alla prova a carico di rottura (11%); probabilmente l'incidenza della lama sul trefolo in tensione provoca un maggior trasferimento di energia inizialmente concentrata in un unico punto. Inoltre, per provocare l'incisione, apparentemente è sufficiente accostare la lama al trefolo per produrre un effetto simile "all'esplosione". Tale fenomeno, su questo campione e sugli altri materiali, è stato osservato con l'ausilio di una macchina fotografica ad alta velocità di scatto.

Dal grafico riportato in Figura 32 risulta evidente come in entrambe le prove la rottura avvenga in un unico step.

L'andamento delle curve sforzo-deformazione per tutti i campioni costituiti da trefoli ritorti è riportato in Figura 33.

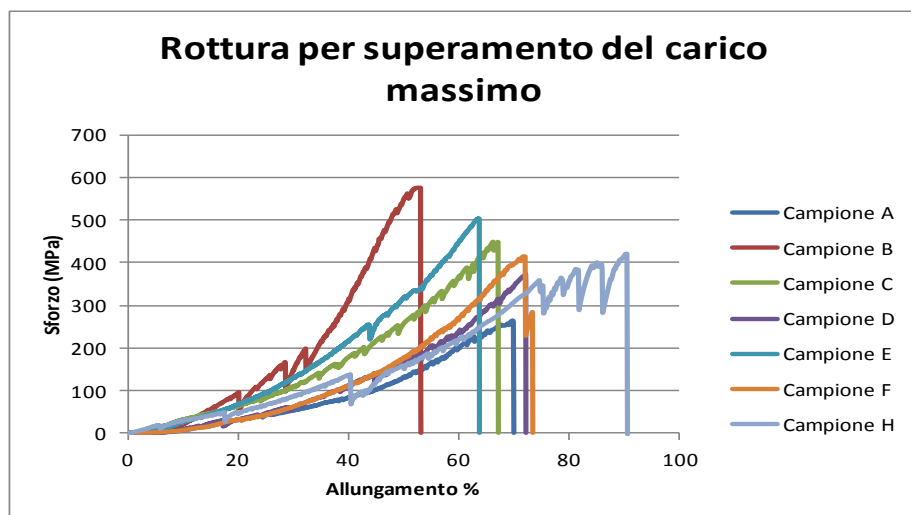


Figura 33: sovrapposizione delle curve sforzo (calcolato su  $A_0$ )/deformazione per i campioni A,B,C,D,E,F,H.

Dalla Figura 33 è evidente come la curva relativa al campione B si discosti dalle altre. Per indagare ulteriormente le ragioni di questo scostamento si è valutato lo sforzo in base alla sezione apparente dei campioni.

Il risultato ottenuto per le prove a carico di rottura è riportato in Figura 34.

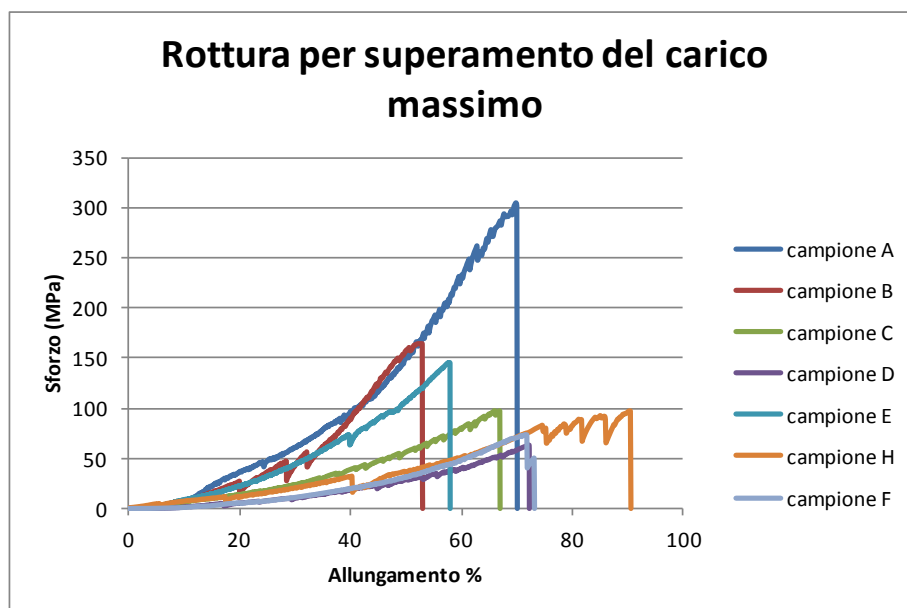


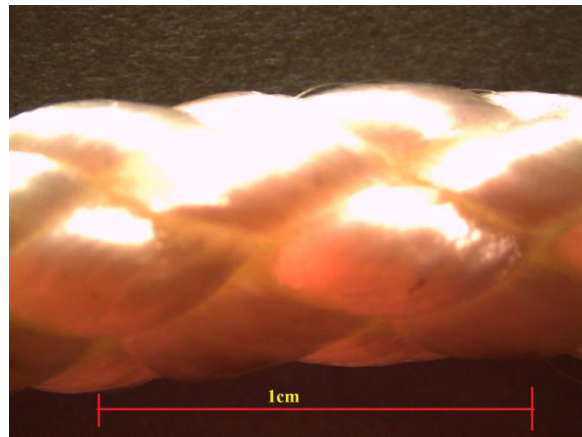
Figura 34: sovrapposizione delle curve sforzo (calcolato su A')/deformazione per i campioni A,B,C,D,E,F,H.

Con questa elaborazione si osserva che i campioni A, B ed E si discostano dagli altri. Questo comportamento è giustificato se si considera che le tre strutture sono quelle che presentano una minor percentuale di vuoti. Tale deduzione è proposta in base all'osservazione della percentuale di vuoti riportata in Tabella 7.

Dai dati riportati si conferma che la presenza di vuoti risulta limitata per le strutture A, B ed E. I dati, tuttavia, sono da considerarsi indicativi, a causa delle difficoltà riscontrate per ottenere la misura dell'area apparente.

La Figura 33 e la Figura 34, inoltre, mettono in evidenza alcune cadute di carico durante le prove. Esse non sono da attribuirsi al cedimento dei campioni, bensì ai problemi riscontrati nel fissaggio dei campioni descritto nel paragrafo relativo al metodo.

La rottura del campione G, costituito da un trefolo a treccia formato da 8 stoppini, avviene con una modalità differente rispetto ai casi analizzati in precedenza (Figura 35 e Figura 36).



Trefolo a treccia  
composto da 8  
sfilacci.

Figura 35: struttura del campione G

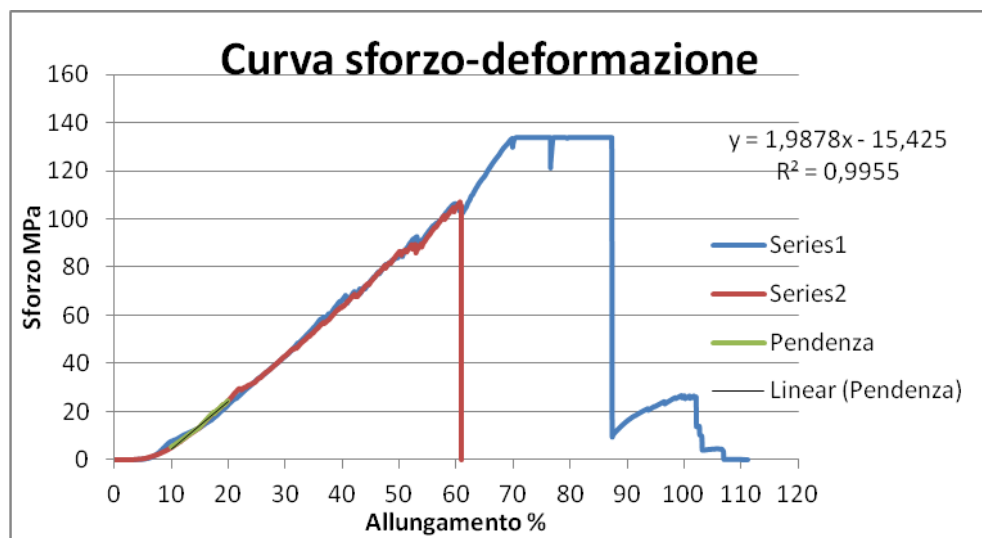


Figura 36: Campione G. Curva sforzo (calcolato su  $A_0$ )/deformazione.

La struttura del trefolo fa sì che, durante la prova a carico di rottura, si rompano per primi gli sfilacci più esterni, e solo in seguito quelli interni. Il plateau visibile sulla curva relativa alla rottura per superamento del carico corrisponde al cedimento dei primi sfilacci esterni. Durante questo fenomeno si hanno delle oscillazioni di carico molto basse, poiché la parte ancora integra della struttura riesce comunque a sopportare il carico impartito. Raggiunto l'allungamento dell'88% si osserva un crollo del carico dovuto alla rottura di un numero elevato di sfilacci. Da questo momento, essendosi ridotta la sezione su cui agisce la forza, è sufficiente un carico di 10-30 MPa per riuscire a rompere gli stoppini interni. Rispetto alle curve relative ai campioni ritorti, in questo caso si osserva un allungamento apprezzabile già applicando uno sforzo dell'ordine delle unità di MPa, per questo motivo il modulo elastico calcolato per questo campione risulta particolarmente basso (199 MPa: cfr. 6.1.3). Tale fenomeno è riconducibile alla struttura complessa del campione, che determina fin dall'inizio lo stiramento dei filamenti; per quest'aspetto il fenomeno che ha luogo

durante la trazione del campione G in fase iniziale, lo accomuna ai campioni A, B ed E visti in precedenza. Per ottenere la recisione del campione, a differenza del caso precedente è necessario effettuare un vero e proprio taglio, ma appena esso inizia a propagarsi l'effetto è nuovamente quello di "un'esplosione".

La forma delle curve sforzo-deformazione per i campioni in PA6, come precedentemente detto, risulta riproducibile; nonostante ciò essa si discosta molto dalla curva ottenuta per la rottura di un film in PA6, ottenuto pressando i pellets a 230°C per 10 secondi e raffreddando a temperatura ambiente (Figura 37).

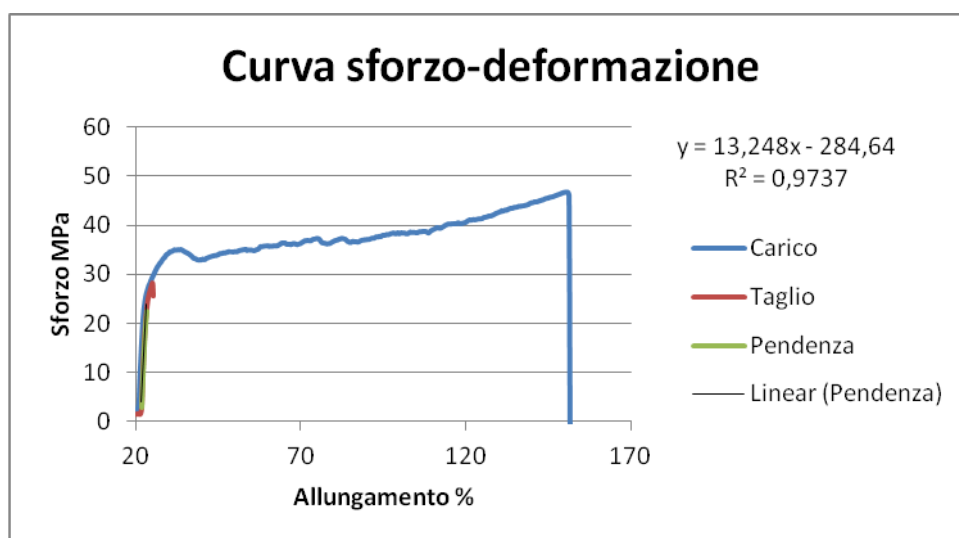
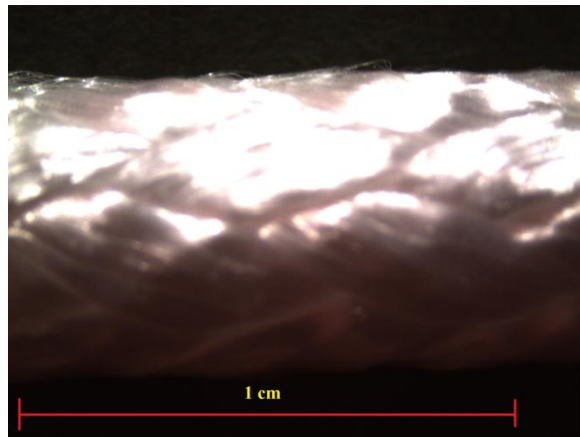


Figura 37: Curva sforzo-deformazione del film in PA6.

La differenza marcata tra le curve relative ai campioni ed il film induce a pensare che durante la trazione al dinamometro dei trefoli non si riesca ad agire sul materiale quanto piuttosto sulla struttura del trefolo stesso. Per questa ragione si suppone che la prima fase di trazione porti ad una diminuzione della sezione apparente dei campioni per riempimento dei vuoti dati dal tipo di avvolgimento; per cui, durante questa fase, si ottiene un allungamento relativamente alto con modesti aumenti di sforzo. Successivamente, nel tratto in cui aumenta la pendenza della curva, si ha un riallineamento dei filamenti.

#### CURVE SFORZO-DEFORMAZIONE : DYNEEMA

Gli scivolamenti descritti per i campioni in PA6 risultano molto più accentuati per i campioni in Dyneema, tanto che lo sforzo misurato non è quello effettivamente sopportato dal campione, bensì quello a cui si ha scioglimento del nodo di fermo (Figura 38 e Figura 39).



Anima a treccia  
composta da 16  
sfilacci.

Figura 38: struttura del campione N

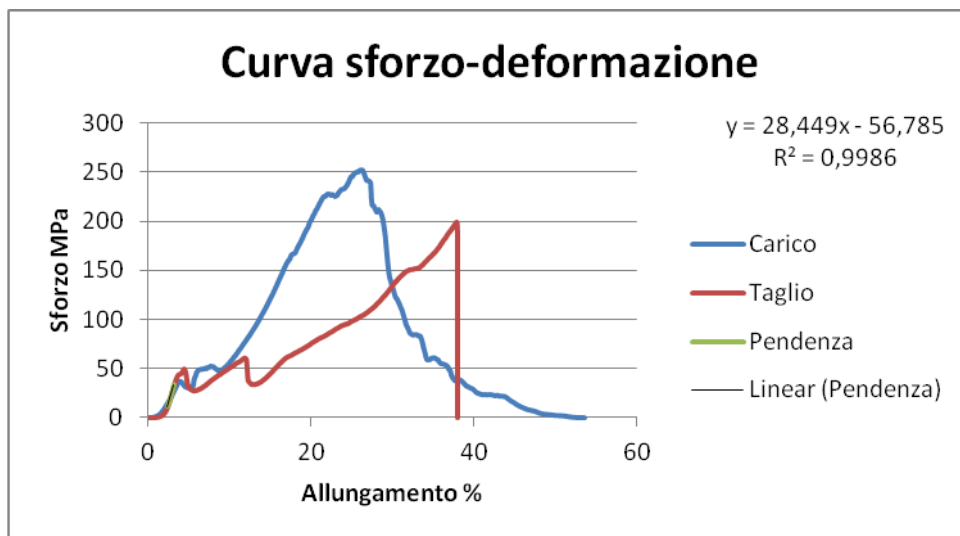


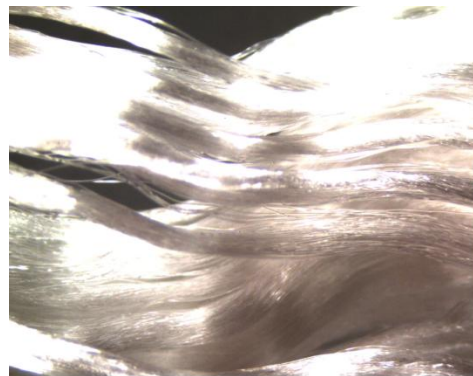
Figura 39: Campione N . Curva sforzo-deformazione

L'anima del cordino in Dyneema analizzato è costituita da un'unica treccia di 16 stoppini. Poiché con la prima prova non si osserva la rottura del campione, bensì il progressivo scioglimento del nodo all'interno della pressa di fermo, si evince che il carico misurato non sia quello di rottura del campione. Per questo motivo quando si effettua la prova di recisione in realtà il campione subisce una trazione minore rispetto a quella all'80% del carico massimo. Per recidere il materiale è necessario effettuare un vero e proprio taglio, a differenza di quanto osservato per i trefoli ritorti in PA6. Inoltre non si osserva "l'esplosione" prima descritta, bensì i due capi del campione restano fermi ed irrigiditi.



## CURVE SFORZO-DEFORMAZIONE : PA6,6

Il campione I è una corda in PA6,6 la cui anima interna è composta da un'unica treccia di 8 trefoli, ognuno formato da sfilacci paralleli. Le prove al dinamometro sono state eseguite su di un solo trefolo (Figura 40 e Figura 41).



Trefolo costituito da sfilacci paralleli.

Figura 40: struttura del campione I

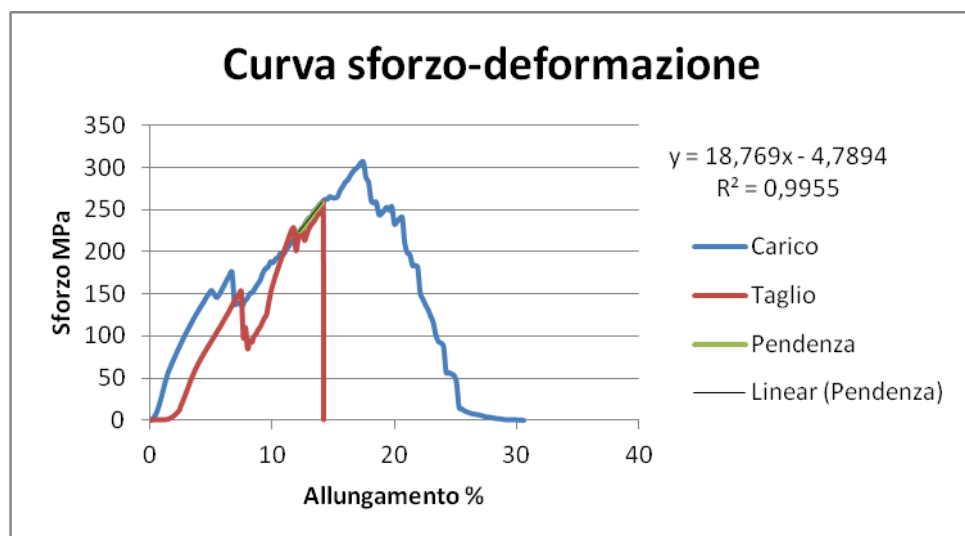


Figura 41: Campione I. Curva sforzo-deformazione

Su questo campione non si osserva fusione. Quest'aspetto è collegabile, oltre che al maggior punto di fusione del materiale (245-265 °C) rispetto a quelli visti in precedenza (255-229 °C), al fatto che i filamenti paralleli siano sottoposti ad un attrito minore rispetto a quelli ritorti. Evidenza di quest'ultima osservazione è che la fusione risulta assente anche su alcune prove svolte in fase iniziale su stoppini paralleli in PA6.

Oltre il punto massimo di sforzo la curva relativa alla rottura per superamento del carico risulta molto frastagliata poiché i vari filamenti si rompono in successione.

### 6.1.3. MODULO ELASTICO

Dalle misure di sforzo alla rottura per superamento del carico e dell'allungamento percentuale, per ogni campione si è calcolato il modulo elastico. (Tabella 8).

Tabella 8: Relazione tra il modulo elastico e la struttura dei campioni.

CAMPIONE	DESCRIZIONE	MATERIALE	MODULO ELASTICO MPa
A	Trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm.	PA6	214
B	trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm.	PA6	719
C	trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm.	PA6	314
D	Trefolo ritorto costituito da 2 sfilacci con 3 avvolgimenti/cm.	PA6	287
E	Trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm.	PA6	404
F	Trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 3 avvolgimenti/cm.	PA6	254
G	Trefolo a treccia composta da 8 sfilacci.	PA6	199
H	Trefolo ritorto costituito da 3 sfilacci con 4 avvolgimenti/cm.	PA6	262
FILM	Film ottenuto dai pellet per pressione a 230°C per 10" e raffreddamento a temperatura ambiente.	PA6	1324
I	trefolo formato da sfilacci paralleli.	PA6,6	1876
L	trefolo composto da 2 sfilacci ritorti con 1 avvolgimento/3 cm.	DYNEEMA	Non misurabile
M	1 treccia composta da 12 sfilacci.	DYNEEMA	2844
N	1 treccia composta da 16 sfilacci.	DYNEEMA	3270

Il modulo elastico è definito come il rapporto tra la variazione di sforzo e la variazione di deformazione:

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta\sigma \text{ (MPa)}}{\Delta\varepsilon \%} \cdot 100 \quad [\text{eq. 6.6}]$$

Dove  $\sigma$  è calcolato sulla sezione occupata  $A_0$ .

Per tutte le curve elaborate relative alle corde è stato valutato il modulo elastico come pendenza della curva calcolata tra 2 limiti stabiliti e selezionati tra il 10% ed il 20% dell'allungamento. È stato necessario quest'accorgimento per poter eliminare dalla misura l'influenza dello scivolamento del campione.

Per quanto riguarda il campione L, l'andamento eccessivamente irregolare della curva non ha permesso il calcolo del modulo elastico.

I moduli calcolati per i campioni B ed E sono superiori rispetto a quelli misurati per gli altri campioni in PA6. Ciò può essere imputato al basso valore della sezione occupata che riflette maggiormente i fenomeni coinvolti nella trazione.

I valori di modulo elastico ottenuti per gli altri campioni in PA6 risultano indicativamente tra i 199 MPa (trefolo a treccia) ed i 287 MPa (trefolo ritorto D).

Per chiarire la differenza tra i moduli calcolati per i due cordini in Dyneema (campioni M ed N) si è fatto riferimento nuovamente alla valutazione della sezione apparente della struttura e della sezione reale delle fibre (Tabella 7).

È possibile evidenziare che il campione N, per cui si calcola un modulo elastico maggiore, presenta una struttura più compatta, con una minore presenza di vuoti.

Successivamente il modulo calcolato è stato confrontato con il modulo elastico riportato in letteratura (Bruckner et al. 2007) per ciascun materiale (Tabella 9).

Tabella 9: Modulo elastico tabulato per i materiali analizzati.

Materiale	Modulo elastico del materiale in massa (MPa)	Modulo elastico del materiale in fibra (MPa)
PA6	*750-3500**	6000
PA6,6	*1500-3500**	6000
PE-HD	1500	-----
UHMWPE	-----	170000

\* materiale con alto contenuto di umidità.

\*\* materiale essiccato.

Per quanto riguarda il PA6, i moduli calcolati sono inferiori rispetto a quello riportato in letteratura per il materiale in massa; è possibile supporre, come già detto descrivendo le curve sforzo-deformazione, che le prove effettuate incidano soltanto sulla struttura del trefolo e dipendano dalla natura degli avvolgimenti, e che quindi non sia coinvolta nessuna

modifica a livello del materiale stesso. Per confermare quest'ipotesi si è calcolato il modulo elastico anche per le prove relative al film in PA6. Esso risulta pari a 1324 MPa, valore intermedio rispetto all'intervallo riportato in letteratura, indice di un medio contenuto di umidità nel campione.

Il modulo calcolato per il PA6,6 rientra nell'intervallo riportato in letteratura per il materiale in massa, invece per il Dyneema ritroviamo valori superiori rispetto a quelli tabulati; risultato giustificato dal fatto che esso è UHMWE e non HDPE. In questi casi si riesce a osservare, quindi, il modulo proprio del materiale. Se si confrontano i moduli riscontrati con quelli riportati in letteratura per le fibre in Nylon (6 GPa) ed in UHMWPE (170 GPa), risulta evidente che lo sforzo applicato al dinamometro non è sufficiente a provocare delle modifiche sull'organizzazione molecolare delle fibre.

#### 6.1.4. RECUPERO ELASTICO

Su di un trefolo del campione E è stato possibile valutare l'entità del recupero elastico sottoponendolo ad una sollecitazione ciclica al 50% del carico di rottura alla velocità di 99.9 mm/min, per 10 volte (Figura 42).

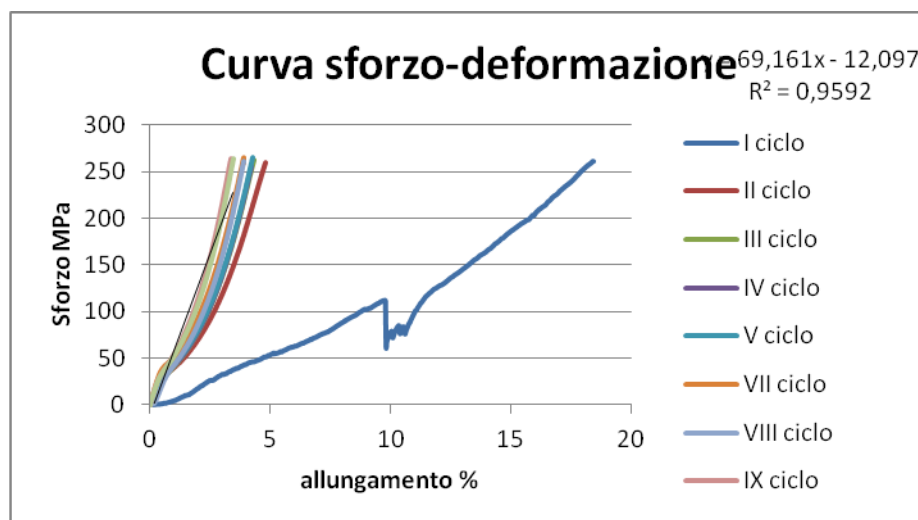


Figura 42: curva sforzo (calcolato su A0)/deformazione per il campione E sottoposto a 10 cicli di trazione al 50% del carico massimo.

Durante il primo ciclo di trazione si provoca un'accentuata deformazione della struttura del trefolo che non viene recuperata. Essa diminuisce notevolmente dal secondo ciclo in poi, in cui si mantiene pressoché costante.

Nella tabella seguente (Tabella 10) sono riportati i valori di recupero elastico rilevati.

Tabella 10: Prova ciclica eseguita sul campione E.

CICLO	LUNGHEZZA INIZIALE (cm)	RECUPERO ELASTICO (cm)	DEFORMAZIONE NON RECUPERATA (cm)
I	26	7.5	12,5
II	38.5	7.7	0.8
III	39.3	7.5	0.2
IV	39.5	7.4	0.2
V	39.6	7.2	0.2
VI	39.8	7.0	0.2
VII	40	6.6	0.4
VIII	40.4	6.2	0.4
IX	40.8	6.2	0.4
X	40.8	6.2	0.4

Per quanto concerne la deformazione elastica, essa rimane regolare fino al settimo ciclo ed inizia a diminuire a partire dall'ottavo.

La curva ottenuta durante il primo ciclo di trazione presenta andamento corrispondente a quelle acquisite per il campione E nelle prove precedenti. Lo scostamento delle curve relative ai cicli successivi è dovuto all'elevata deformazione non recuperata dal campione tra il I ed il II ciclo. Si può ragionevolmente supporre che durante il primo ciclo si sia deformata la struttura del trefolo portandolo dalla sezione apparente alla sezione occupata realmente dai filamenti e che abbia avuto inizio il riallineamento degli stessi. La deformazione ottenuta durante i cicli successivi al primo avviene principalmente in modo reversibile e verosimilmente corrisponde ad un riallineamento dei filamenti all'interno del trefolo.

Calcolando il modulo elastico come pendenza della curva relativa al X ciclo si ottiene un valore di 6916 MPa. È possibile evidenziare come esso sia sensibilmente superiore non solo rispetto ai moduli ricavati durante le prove precedenti per i campioni in PA6 (200-400 MPa), ma anche rispetto al modulo ricavato per il film in PA6 (1324 MPa). Tale risultato corrisponde, invece, con il valore di 6 GPa indicato in letteratura per le fibre in nylon (Bruckner et al. 2007). Quest'osservazione permette di dedurre come le sollecitazioni ripetute siano state in grado di indurre deformazione molecolari nel materiale costituente la fibra e non soltanto sulla struttura complessiva del trefolo.

## 6.2.IMMAGINI FOTOGRAFICHE

Le immagini relative alla recisione sono state registrate con una frequenza di 25 fotogrammi per secondo (25 FPS), ma in alcuni materiali, poiché la fase di propagazione del taglio avviene molto rapidamente, è stato necessario utilizzare le immagini registrate a 1000 FPS.

Per tutti i campioni la velocità di recisione è stata misurata avvicinando la lama al campione e mantenendola fissa.

### 6.2.1. TREFOLO RITORTO IN PA6

Il fenomeno di recisione sui trefoli ritorti è stato seguito, a titolo esemplificativo, sul campione C. (Figura 43).

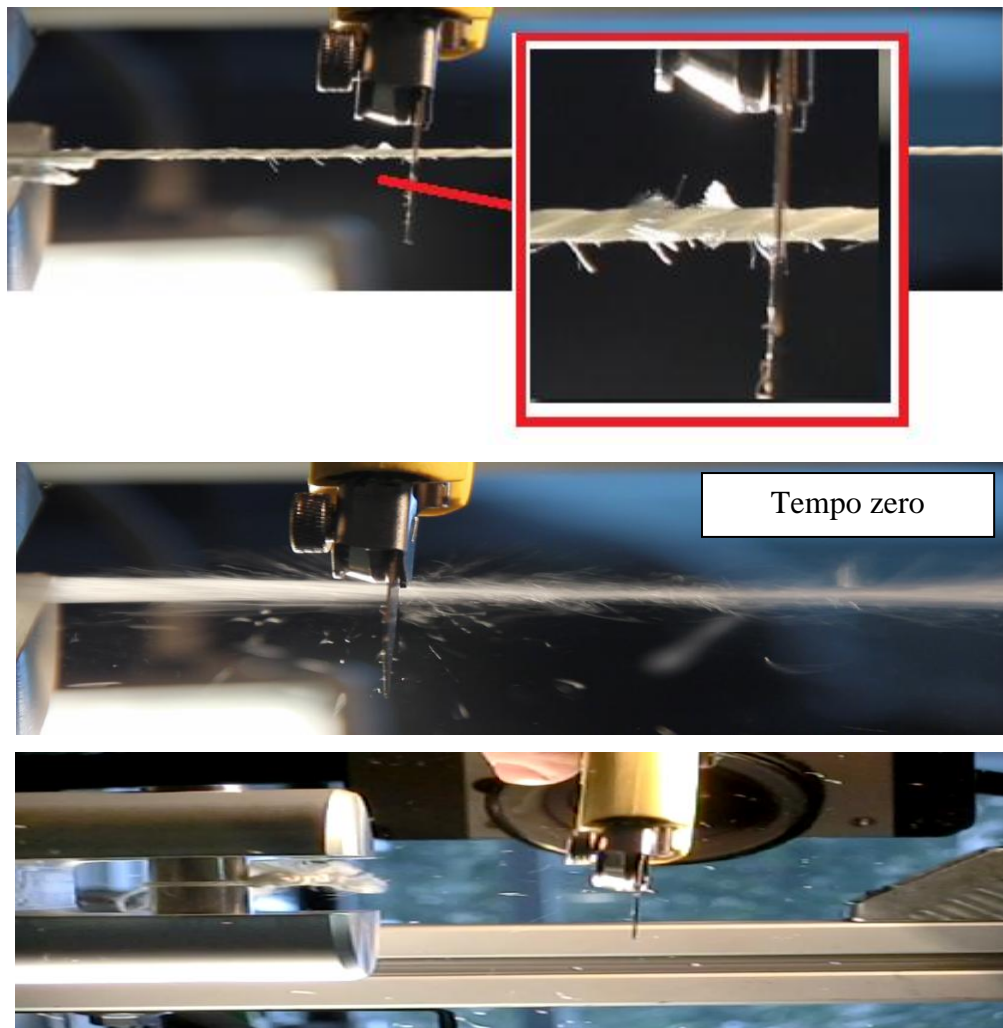


Figura 43: Alcune fasi di rottura del campione C registrate a 25 FPS.

Dal primo fermo immagine è possibile notare che la propagazione del taglio non sia immediata, bensì è necessario recidere un certo numero di filamenti affinché essa avvenga in modo autonomo.

La recisione del campione si osserva in un totale di 11 fotogrammi, è possibile perciò stimare che il fenomeno complessivo avvenga in circa 0.44 s. L'osservazione della registrazione a 25 FPS però, non permette di osservare tutte le fasi intermedie relative al fenomeno, è stato quindi necessario basare la descrizione sui fotogrammi registrati a 1000 FPS (Figura 44).

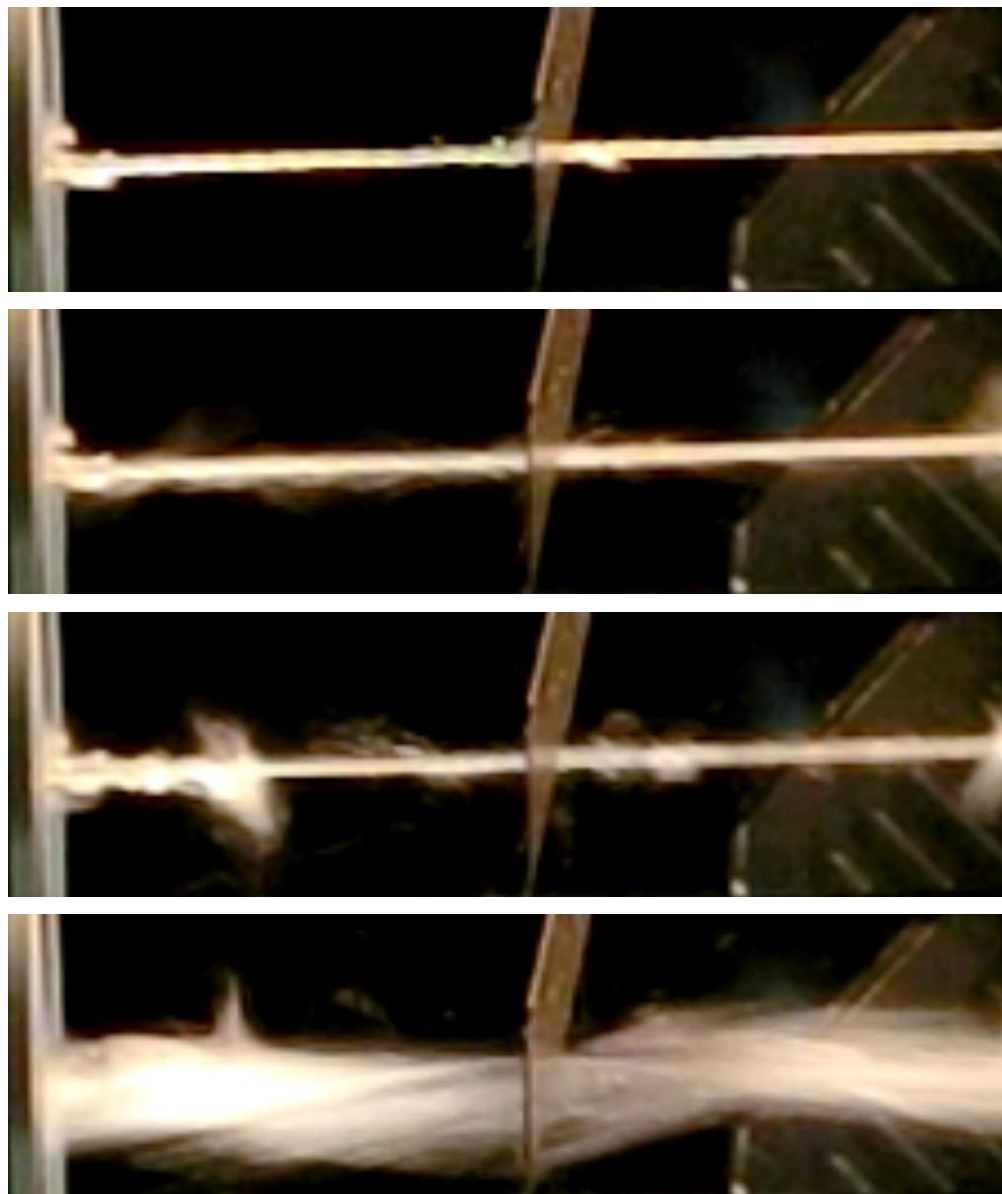
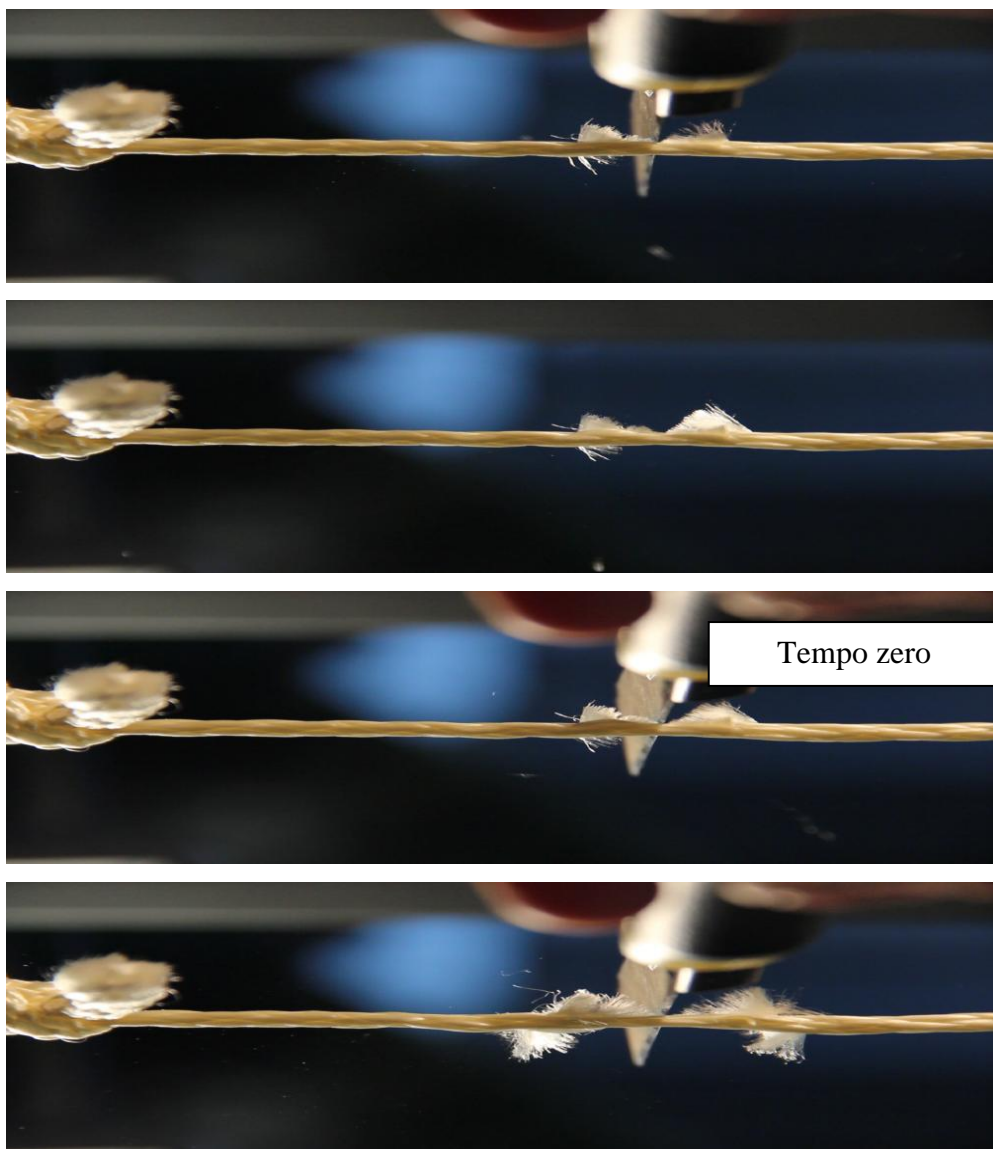


Figura 44: Alcune immagini relative alla propagazione del taglio nel campione C. 1000 FPS

Le immagini riportate mostrano la fase di propagazione, durante la quale è evidente la formazione di un'onda di ritorno. Quest'onda determina le zone in cui si verifica uno sfregamento dei filamenti più accentuato con dispersione di calore, responsabile della fusione superficiale del materiale. Dalla successione di questi fotogrammi, applicando la formula descritta in precedenza, è stato possibile valutare che la fase di propagazione avviene in 0.13 secondi. Poiché a termine della prova sul campione è visibile un tratto di materiale fuso di 10 cm, la velocità di propagazione è stata stimata in 0.8 m/s.

### 6.2.2. TREFOLO INTRECCIATO IN PA6

Si è seguita inoltre la recisione del campione G al fine di definire il fenomeno di propagazione in relazione alla struttura a treccia del trefolo (Figura 45).





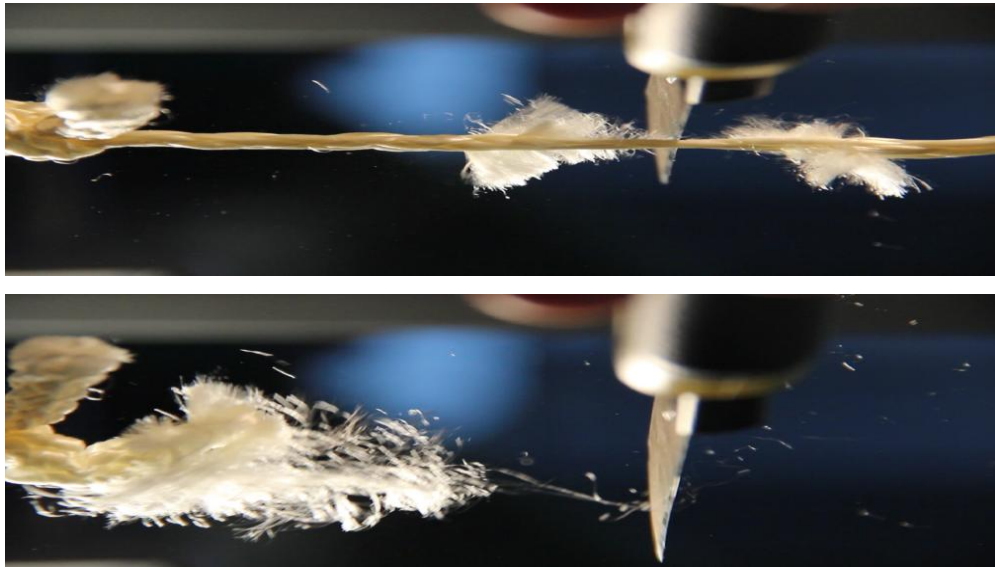
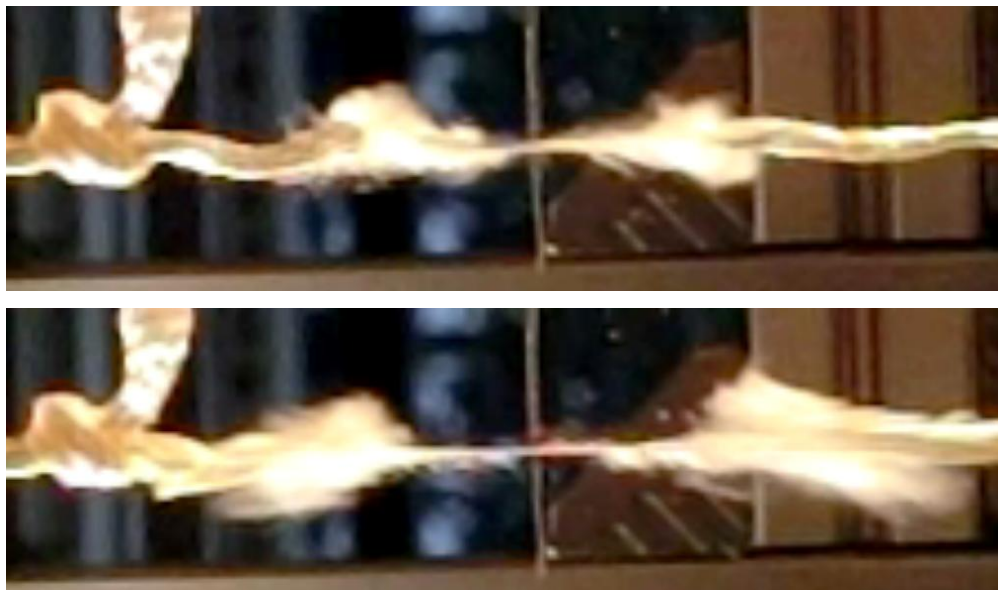


Figura 45: Alcune fasi di rottura del campione G registrate a 25 FPS.

Osservando il secondo fermo immagine è evidente come per il trefolo a treccia sia necessario recidere un maggior numero di filamenti al fine di ottenere la propagazione autonoma del taglio. La recisione completa del campione avviene in 3.3 s. L'aumento della durata del fenomeno rispetto al campione precedente è giustificato dall'aumento della sezione del campione (per il campione C è  $2.90 \text{ mm}^2$  mentre per il campione G è  $10.42 \text{ mm}^2$ ).

Anche in questo caso la fase intermedia del fenomeno è stata seguita osservando il filmato registrato a 1000 FPS (Figura 46).



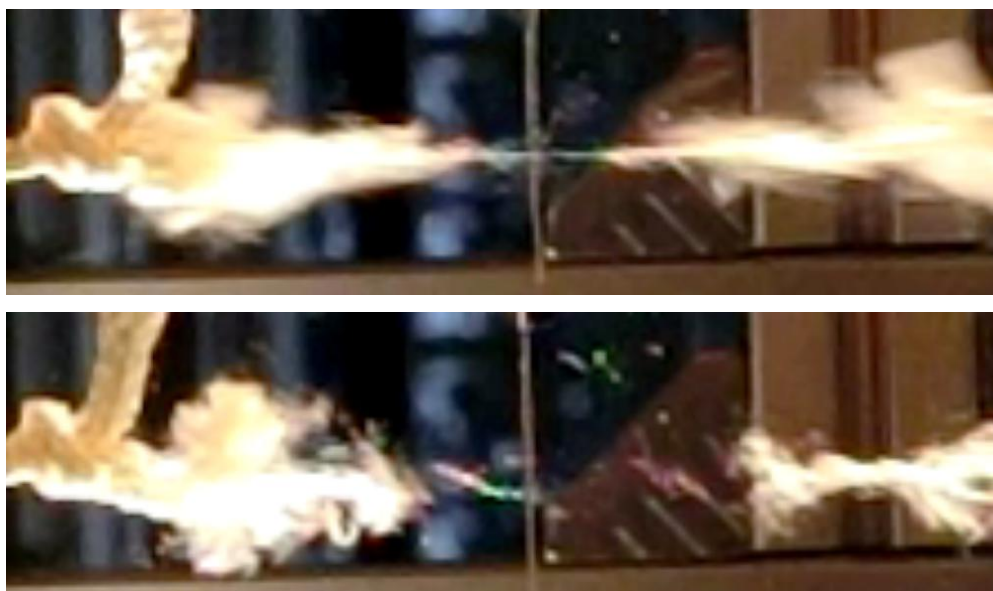


Figura 46: Alcune immagini relative alla propagazione del taglio nel campione C. 1000 FPS

Osservando il filmato complessivo registrato a 1000 FPS si osserva che la propagazione del taglio non avviene in un'unica fase come nel caso precedentemente illustrato, bensì si osserva una successione di fasi di propagazione evidenziate sulle immagini dalla presenza dell'onda di propagazione. La durata di ciascuna fase è riportata in Tabella 11.

Tabella 11: Successione delle fasi di propagazione durante la recisione del campione G.

FASE	DURATA (s)
I propagazione	0.2
II propagazione	0.1
III propagazione	0.09
IV propagazione	0.07
V propagazione	0.04
VI propagazione	0.13
VII propagazione	0.29
VIII propagazione	0.49

Ogni fase di propagazione è preceduta da una di taglio vero e proprio.

È possibile evidenziare dalla tabella sopra riportata come la durata di ogni propagazione diminuisca fino al quinto step per poi aumentare durante le fasi successive. Questo fenomeno è attribuibile al fatto che risulti più difficoltoso recidere i filamenti interni alla treccia, in quanto risultano meno accessibili alla lama. La velocità di

propagazione totale è stata calcolata valutando la lunghezza del tratto fuso sul trefolo, ed è stimata attorno ai 0.04 m/s.

### 6.2.3. TREFOLO IN PA6,6: FILAMENTI PARALLELI

Per seguire le fasi di rottura del campione I si sono analizzate soltanto le immagini registrate a 1000 FPS (Figura 47).





Figura 47: Alcune immagini relative alla recisione del campione I. 1000 FPS

All'apparenza la recisione di questo campione potrebbe risultare un taglio vero e proprio, privo della fase di propagazione autonoma dello stesso. L'analisi dell'intero filmato registrato a 1000 FPS però, rende possibile l'individuazione di tre steps di propagazione. (Tabella 12).

Tabella 12: Successione delle fasi di propagazione durante la recisione del campione I.

FASE	DURATA (s)
I propagazione	0,1
II propagazione	0,09
III propagazione	0,4

Per questo campione la fase complessiva di taglio risulta di 5.7s. La durata del processo è maggiore rispetto ai campioni osservati precedentemente poichè i filamenti per la maggior parte vengono recisi singolarmente ed il fenomeno di propagazione indipendente ha luogo solo nella fase terminale. Come visto nel capitolo precedente, il campione I non presenta evidenze di fusione, perciò non è stato possibile stimare la velocità di propagazione del fenomeno.

Tutti i campioni in poliammide dopo il taglio subiscono un ritorno istantaneo verso la zona di fermo.

#### 6.2.4. TREFOLO IN DYNEEMA

Il campione L presenta un avvolgimento ogni 3cm, per cui è verosimilmente assimilabile ad una struttura a filamenti paralleli. Il processo di taglio è molto lento ed è possibile seguirlo osservando le immagini registrate a 25 FPS (Figura 48).

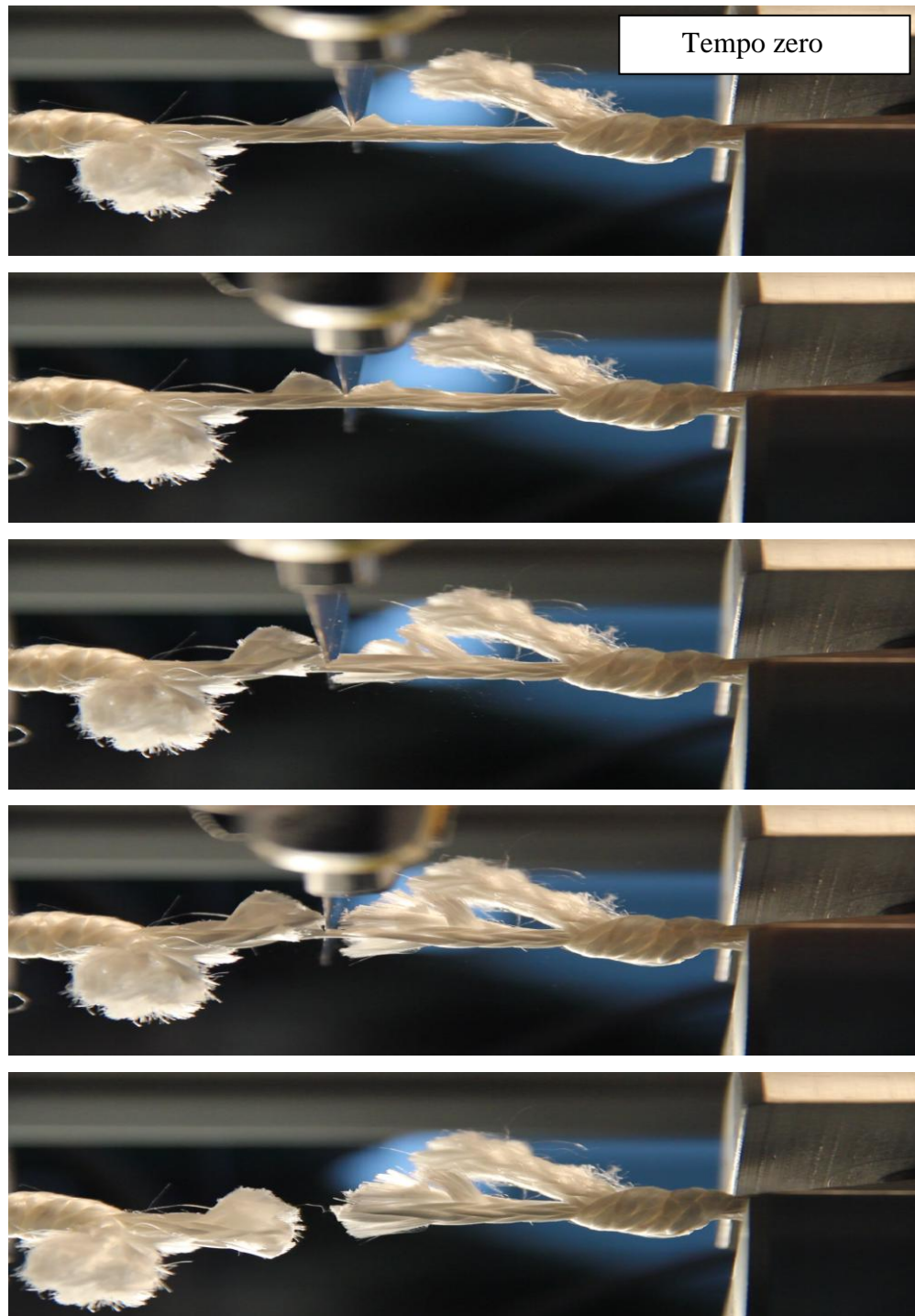


Figura 48: Alcune immagini relative alla recisione del campione L. 25 FPS

Le immagini evidenziano la completa assenza dell'onda di propagazione. Infatti per recidere questo campione è necessario effettuare un vero e proprio taglio e la durata del processo è stimata in 6.4 s. Essa è confrontabile con quella ottenuta per il campione in PA6,6, ma è necessario considerare che quest'ultimo presenta una sezione di  $3.0 \text{ mm}^2$ , mentre il campione in Dyneema ha sezione minore ( $2.3 \text{ mm}^2$ ). Non essendo evidente sul trefolo la zona di fusione non è stato possibile valutare la velocità del processo.

### 6.2.5. TREFOLO IN DYNEEMA: TRECCIA

Per il campione M è stato possibile osservare la rottura dell'intera anima (Figura 49)



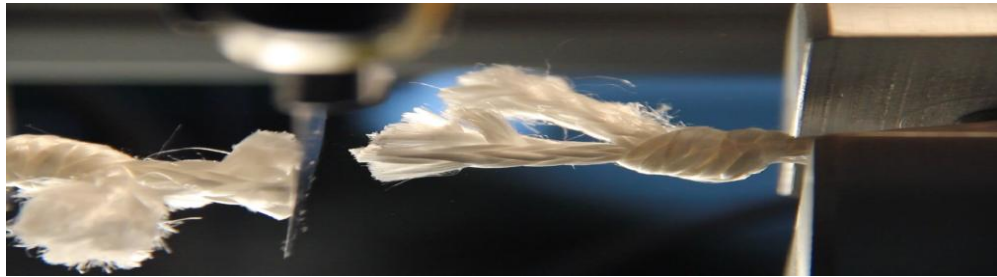


Figura 49: Alcune immagini relative alla recisione del campione M. 25 FPS

Come per il campione precedente non è possibile osservare né la propagazione del taglio né la fusione del materiale, ed il processo risulta essere molto lento (37.98 s). Si ipotizza che i campioni in Dyneema non siano sottoposti ad un carico sufficiente a mantenerli in tensione, per questa ragione il taglio risulta difficoltoso. A differenza dei trefoli in poliammide questi ultimi dopo il taglio tendono ad irrigidirsi e restare nella posizione finale.

### 6.3. DIFFRAZIONE AI RAGGI X

Sono state eseguite le analisi in DRX su tre campioni in PA6 per evidenziare eventuali differenze tra la corda come-ricevuta e quelle provate precedentemente al Doderò. Tra le corde testate al Doderò sono stati analizzati due campioni, il campione A, usurato in palestra per 30000 m e poi rotto dopo una caduta al Doderò, ed il campione H, che, da nuovo, ha sopportato 8 cadute al Doderò prima di arrivare a rottura. I campioni prelevati per eseguire le prove al dinamometro, sui quali si sono poi eseguite le analisi in DRX, provengono da parti apparentemente integre della corda. Inoltre, dopo aver trattato i campioni al dinamometro, sono state evidenziate le eventuali differenze tra quelli rotti per superamento del carico e quelli recisi sotto tensione. In particolare, per ognuna delle tre corde sono stati analizzati un trefolo come-ricevuto, un trefolo portato a carico di rottura al dinamometro ed uno reciso al dinamometro all'80% del carico di rottura. Per questi ultimi due campioni, si sono inoltre analizzate le disomogeneità tra una zona fusa ed una non fusa.

La caratterizzazione dei campioni è stata condotta basandosi principalmente sull'osservazione dei segnali specifici delle fasi cristalline  $\alpha$  ( $20.5^\circ$  e  $24.0^\circ$ ) e  $\gamma$  ( $21.7^\circ$ ).

I trefoli nuovi delle corde A (Figura 50) ed H (Figura 51) rivelano la comparsa della fase  $\gamma$  ( $21.7^\circ$ ), assente invece nella corda E (Figura 52).

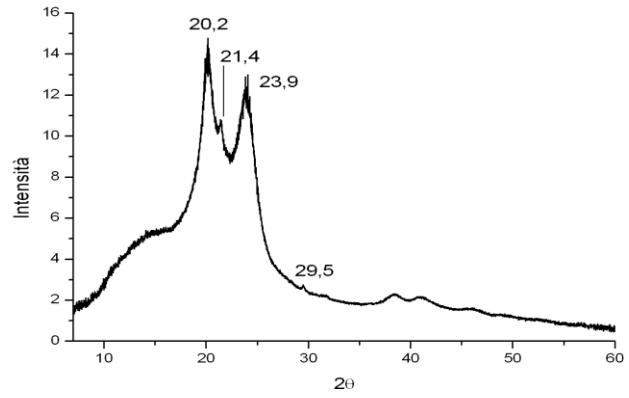
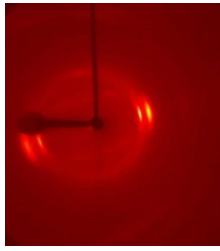


Figura 50: Diffratogramma Corda A nuova.

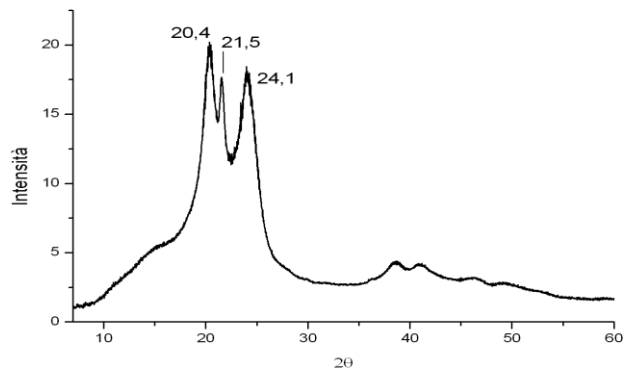
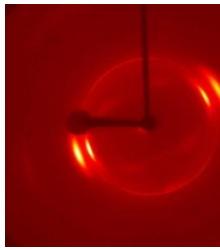


Figura 51: Difrattogramma corda H nuova.

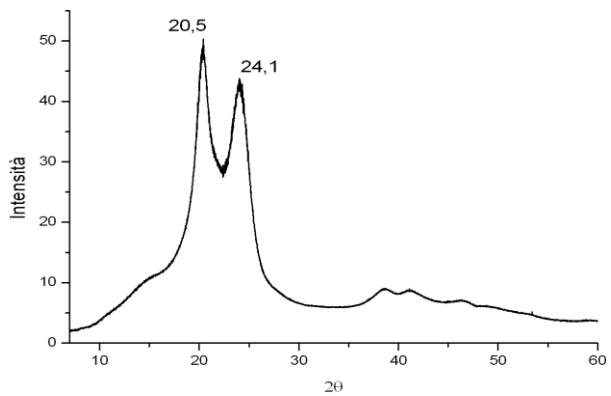
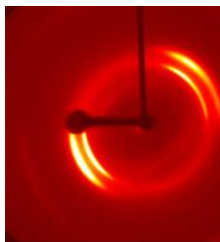


Figura 52: Difrattogramma corda E nuova.

È possibile dedurre che la fase  $\gamma$  si formi in seguito ad uno stress di elevata intensità: esso compare infatti nella corda intera usurata in palestra e dopo testata al Dodero (campione A), e mostra un sensibile aumento nella corda che ha subito 8 cadute al Dodero (campione H). Dalle immagini di diffrazione è possibile osservare come la fase  $\gamma$  sia



formata da cristalli statisticamente disordinati, mentre la fase  $\alpha$ , che è evidente nelle zone con luminosità più intensa, sia molto orientata.

È possibile evidenziare delle differenze tra i campioni trattati al dinamometro e la corda come-ricevuta soltanto nelle zone fuse dei primi. Ove presente già in partenza la fase  $\gamma$  in quantità modesta, essa tende ad aumentare per effetto della trazione nelle parti di campione interessate dalla fusione, ma non direttamente coinvolte dalla zona di rottura (Figura 53 e Figura 54 ).

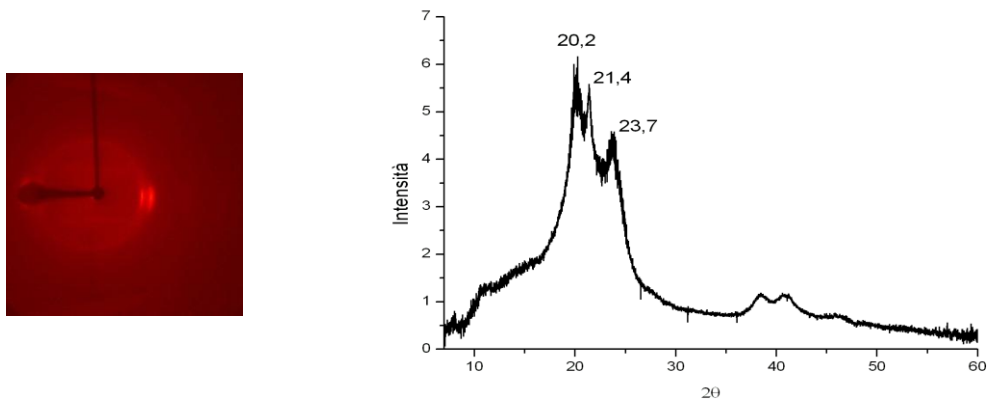


Figura 53: Diffrattogramma della corda A portata a carico di rottura. Zona fusa.

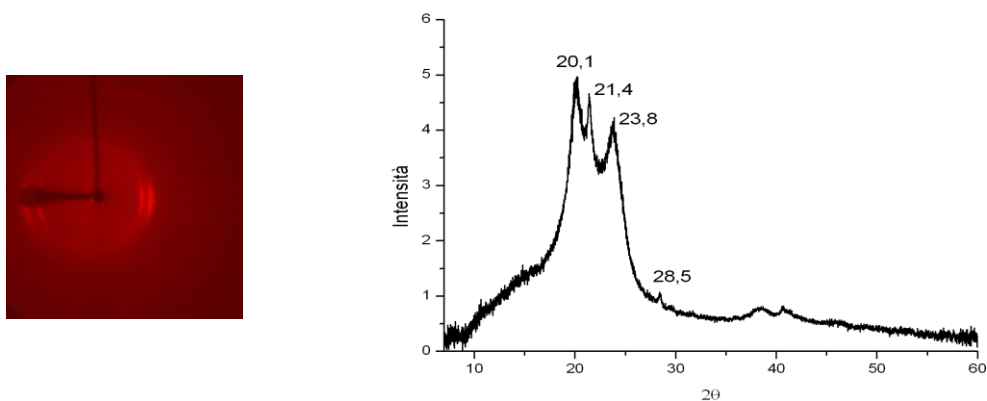


Figura 54: Diffrattogramma corda A recisa all'80% del carico. Zona fusa.

Le variazioni di fase  $\gamma$  risultano meno apprezzabili nel campione H, verosimilmente per l'abbondante presenza iniziale di fase  $\gamma$ . Il campione A reciso sotto tensione al dinamometro presenta un picco a  $2\theta = 28.5^\circ$ . È possibile evidenziare la presenza di un picco simile anche la corda H, a  $2\theta = 29.5^\circ$  (Figura 55).

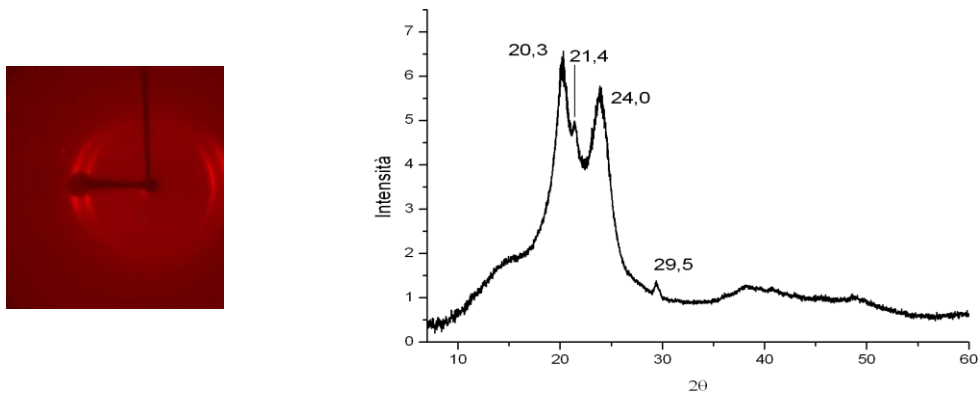


Figura 55: Diffratogramma della corda H recisa all'80% del carico. Zona fusa.

Il picco rilevato a  $2\theta = 28.5^\circ$  o  $2\theta = 29.5^\circ$  potrebbe caratterizzare il fenomeno di taglio, differenziandolo dalla rottura avvenuta per superamento del carico. L'assenza di questo segnale nel campione E permette di supporre che esso sia legato alla presenza iniziale della fase  $\gamma$ .

I campioni sottoposti a trazione al dinamometro talvolta presentano uno shift del picco  $2\theta = 24.0^\circ$  della fase  $\alpha$  e di quello relativo alla fase  $\gamma$  verso valori  $2\theta$  minori. Tale spostamento potrebbe corrispondere ad un aumento della distanza tra i piani cristallini nella direzione di trazione. Rispetto ai trefoli analizzati tal quali essi presentano un aumento del disordine nelle zone fuse. Ciò si evince dall'osservazione dell'immagine di diffrazione, in quanto, per i campioni sottoposti a trazione al dinamometro non si osservano le zone di elevata intensità luminosa caratteristiche dei cristalli fortemente orientati. Inoltre, nelle zone fuse si ha la diminuzione della cristallinità e la formazione di altre fasi. Tale processo è particolarmente interessante per la caratterizzazione dei campioni reciso e portato a carico di rottura provenienti dalla corda E (Figura 56 e Figura 57), ove non era possibile seguire le variazioni relative alla fase  $\gamma$ .

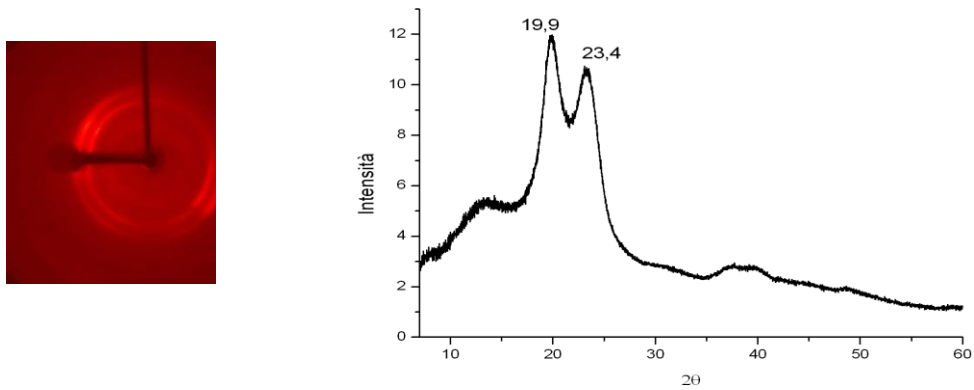


Figura 56: Diffrattogramma della corda E recisa all'80% del carico. Zona Fusa.

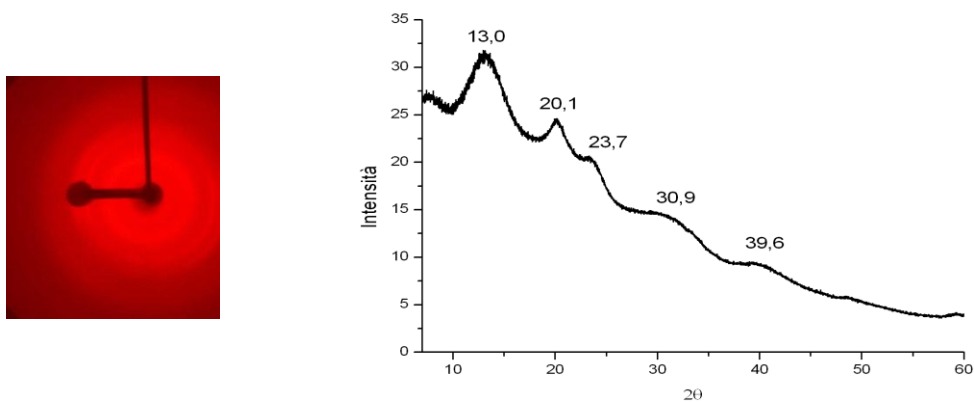


Figura 57: Diffrattogramma della corda E portata a carico di rottura. Zona fusa.

I fenomeni di taglio e di rottura provocano la comparsa di picchi diversi nei due casi, permettendo quindi di individuare quale dei due fenomeni abbia avuto luogo.

Sul campione A reciso al dinamometro è stato possibile selezionare l'esatto punto di incisione, dove la fusione del campione non avviene sotto tensione. Questo fenomeno è caratterizzato dalla quasi completa scomparsa della fase  $\gamma$  (Figura 58).

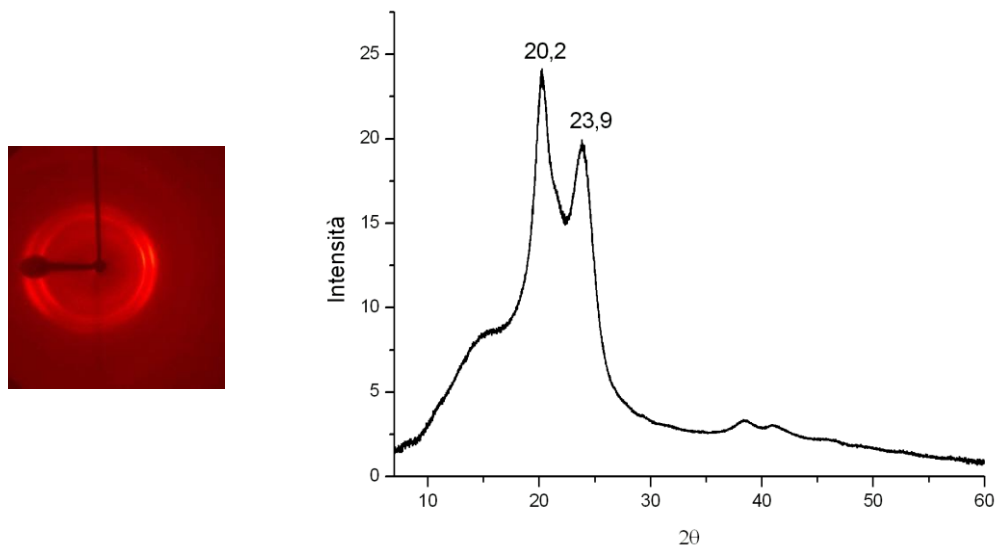


Figura 58: Diffratogramma della corda A recisa all'80% del carico di rottura. Punto di taglio.

Il fenomeno che interessa questo campione è confrontabile con quanto avviene in DSC, in cui i cicli di riscaldamento e raffreddamento provocano la ricristallizzazione del materiale nella sola forma cristallina  $\alpha$  (Figura 59).

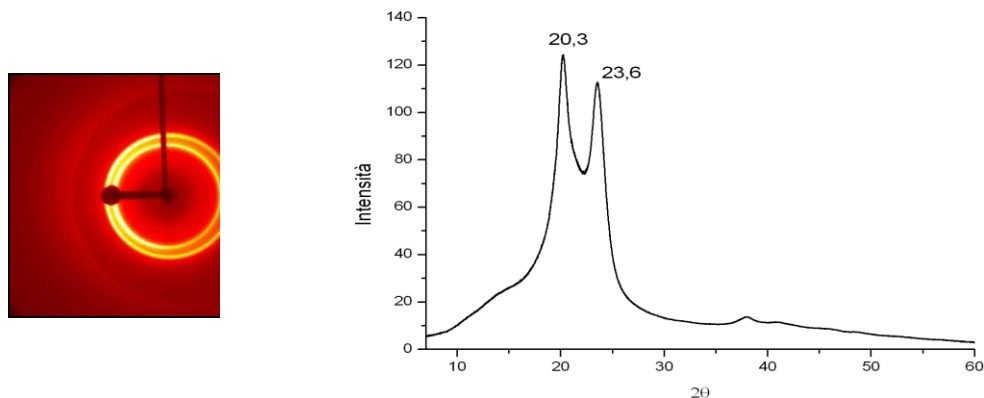


Figura 59: Diffratogramma del residuo proveniente dalla DSC.

Oltre alla scomparsa della fase  $\gamma$  il trattamento in DSC induce la perdita dell'orientazione preferenziale dei cristalliti nelle fibre.

Riassumendo gli effetti provocati dalle prove al dinamometro sui campioni in PA6 si osserva che:

- La trazione al dinamometro provoca una diminuzione della cristallinità nelle zone fuse del campione;
- Dove la cristallizzazione non avviene sotto tensione i cristalli non presentano un'orientazione preferenziale;

- La trazione induce un aumento della fase  $\gamma$  ed un allontanamento dei piani cristallini;
- La comparsa di un picco a  $2\theta = 28.5^\circ$  e  $2\theta = 29.5^\circ$  nei campioni in cui è originariamente presente la fase  $\gamma$ , nei campioni che hanno subito il taglio all'80 % del carico di rottura.

## 6.4. DSC

L'analisi mediante DSC è stata condotta per evidenziare la cristallinità dei materiali in dotazione e per valutare, ove possibile, l'influenza della trazione al dinamometro sulla cristallinità dei campioni.

### 6.4.1. CRISTALLINITÀ DEI CAMPIONI

È possibile rapportare il calore sviluppato durante la fase di fusione a quello tabulato per ciascun materiale al 100% di cristallinità per ottenere la percentuale di cristallinità del campione secondo la formula:

$$\% \text{ cristallinità} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tab}} \cdot 100 \quad [\text{eq. 6.8}]$$

La percentuale di cristallinità dei materiali è stata calcolata basandosi sul  $\Delta H$  di fusione ottenuto dall'integrazione durante il primo ciclo in DSC. Tale  $\Delta H$  è il valore medio di tre ripetizioni eseguite sui campioni di partenza. A titolo esemplificativo in Figura 60 si riporta l'integrazione delle curve per il campione H.

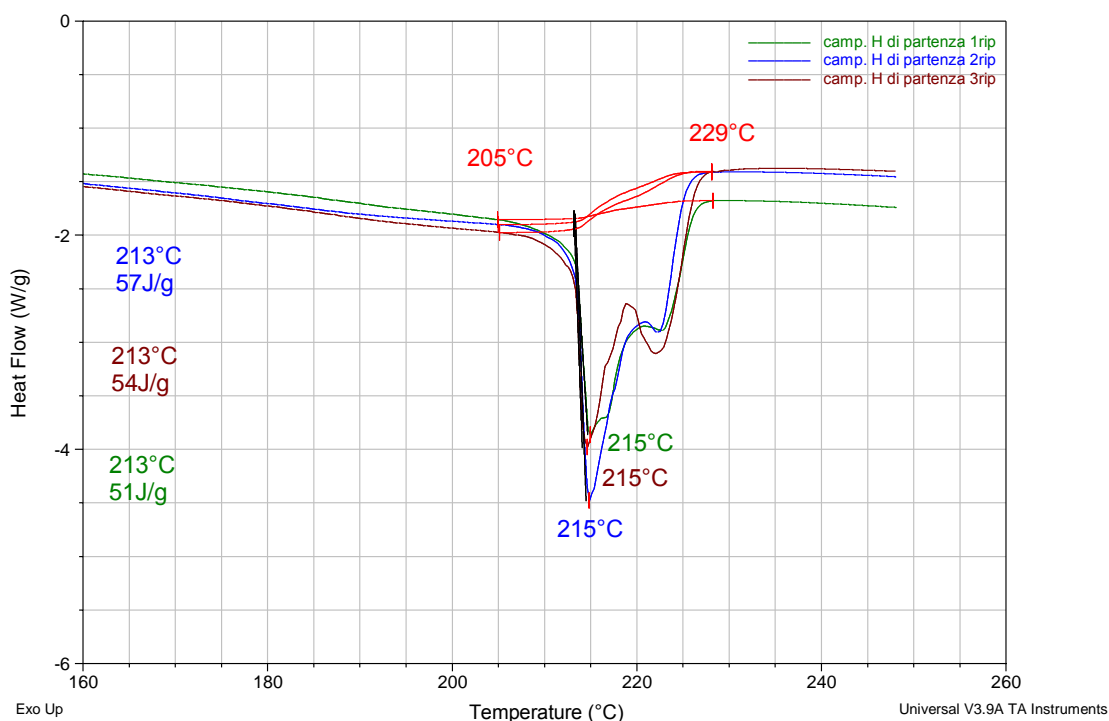


Figura 60: Calcolo del  $\Delta H$  di fusione del campione H di partenza, ciclo 1.

Come evidente in figura, per rendere la misura riproducibile, si sono mantenuti fissi i limiti di integrazione.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori di integrazione ottenuti per tutti i materiali, ed i relativi intervalli di confidenza:

Tabella 13:  $\Delta H$  di fusione PA6. Campioni tal quali.

	PA6						
	$\Delta H$ (J/g) tab	$\Delta H$ (J/g)					% cristallinità
		1rip	2rip	3rip	media	dev.std.	
A	230	53	64	61	59	6	26
B	230	52	66	56	58	7	25
C	230	54	55	56	55	9	24
D	230	55	47	55	52	10	23
E	230	58	53	53	55	3	24
F	230	48	55	47	50	13	22
G	230	48	53	52	51	3	22
H	230	51	57	54	54	3	23

Tabella 14:  $\Delta H$  di fusione PA6,6. Campione nuovo.

PA6,6							
	$\Delta H$ (J/g) tab	$\Delta H$ (J/g)					% cristallinità
		1rip	2rip	3rip	media	dev.std.	
I	226	69	78	71	73	5	32

Tabella 15:  $\Delta H$  di fusione Dyneema. Campioni nuovi.

Dyneema							
	$\Delta H$ (J/g) tab	$\Delta H$ (J/g)					% cristallinità
		1rip	2rip	3rip	media	dev.std.	
L	293	193	217	208	206	12	70
M	293	192	200	185	192	8	66
N	293	213	209	183	202	16	69

Le difficoltà di preparazione dei campioni e di integrazione, così come spiegato durante l'introduzione ai metodi, rendono l'analisi in DSC poco riproducibile, e sono la causa dell'elevato valore di deviazione standard.

Ciò nonostante, è possibile osservare come tutte le corde in PA6 abbiano una percentuale di cristallinità simile (25%) e poco inferiore a quella del PA6,6 (32%). I campioni in Dyneema hanno cristallinità molto alta e prossima all'80%.

#### 6.4.2. POLIAMMIDE 6

Sono state eseguite prove in DSC sia dei campioni rotti per superamento del carico massimo sia di quelli recisi, ed in entrambi i casi si sono analizzate sia le parti fuse del campione sia le parti non fuse. La separazione dei campioni è avvenuta visivamente selezionando i campioni fusi nella zona di rottura e quelli non fusi in un punto lontano dalla zona interessata dal fenomeno di rottura. Data l'elevata quantità di campione richiesta per l'analisi (superiore al mg), come descritto nell'introduzione al metodo, non è possibile stabilire se lo stato delle fibre analizzate fosse completamente omogeneo.

Tutti i campioni costituiti in PA6, ad eccezione della corda E, provengono da corde precedentemente testate al Doderò, da nuove o dopo essere state usurate in palestra.

Risulta di particolare interesse il confronto tra i due cicli di fusione (Figura 61).

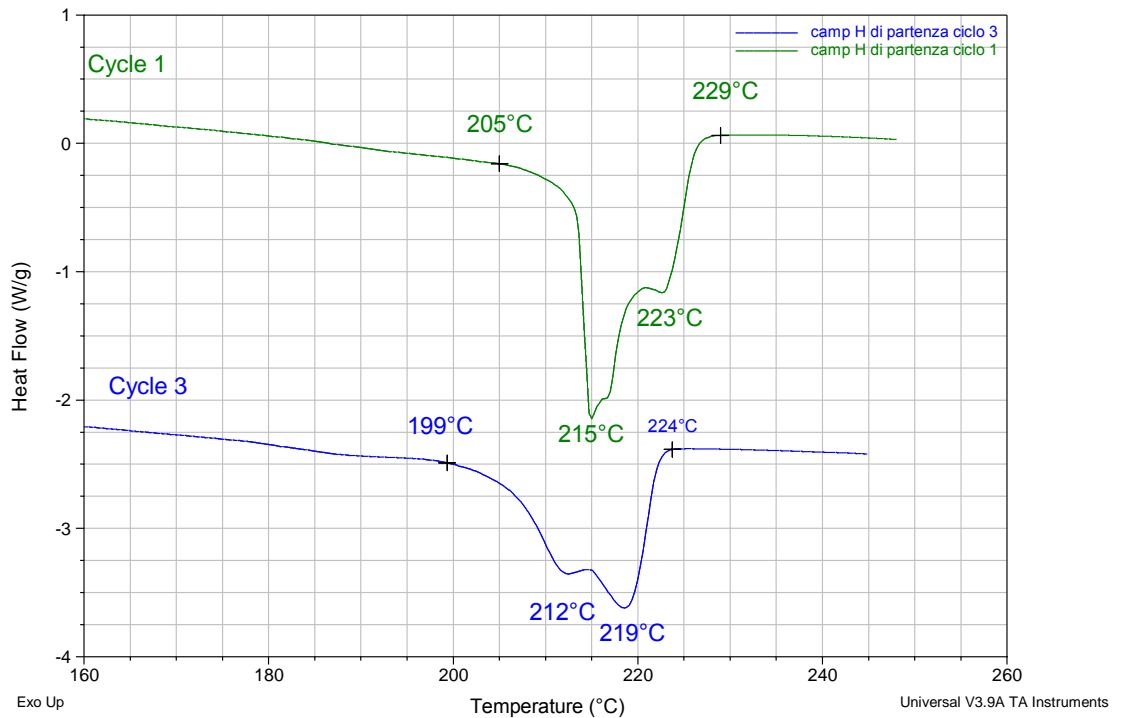


Figura 61: Curve DSC del campione H di partenza. Confronto cicli 1 e 3: valore di temperatura corrispondente al massimo della velocità di fusione e dei limiti di integrazione.

Dal confronto tra il ciclo 1 ed il ciclo 3 risulta evidente come l'intervallo di fusione della seconda fusione sia spostato a temperature minori rispetto al primo. Per indagare ulteriormente quest'aspetto si è confrontato quest'ultimo ciclo con la fusione ottenuta mediante trattamento in DSC del film in PA6 (Figura 62).



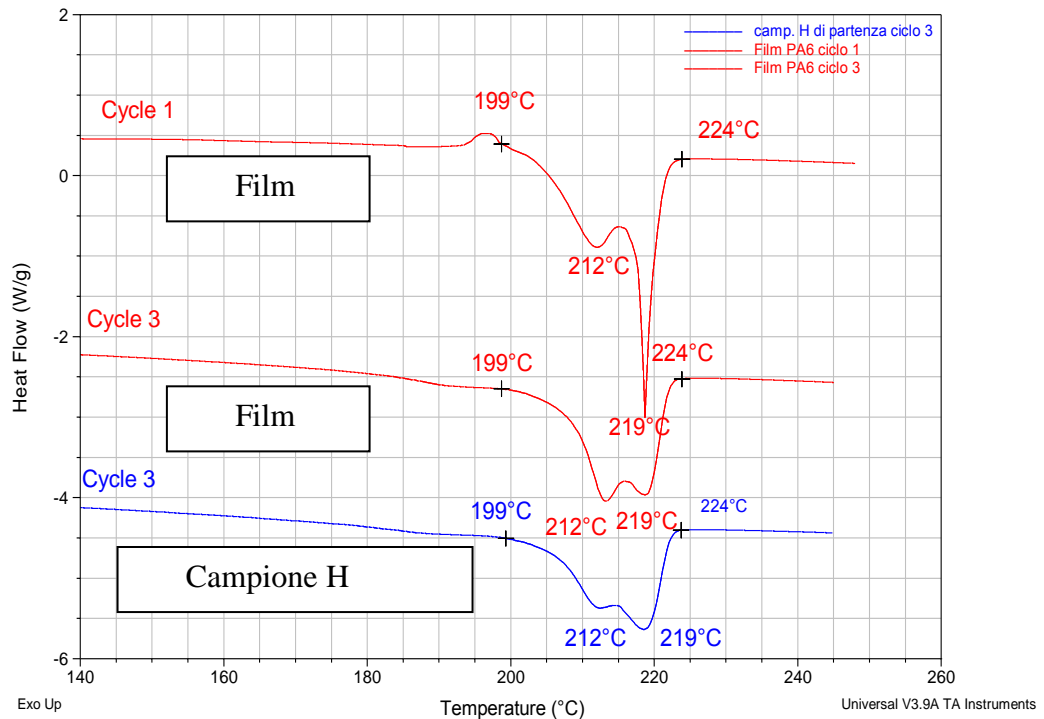


Figura 62: Curve DSC: confronto tra il ciclo 3 del campione H di partenza con i cicli 1 e 3 del film in PA6.

È importante evidenziare che per il film l'intervallo di temperatura di fusione coincide per i due cicli riportati in figura. Dal confronto risulta evidente che l'intervallo di fusione del secondo ciclo del campione coincide con l'intervallo di fusione del film. Ponendo nuovamente l'attenzione sull'analisi del trefolo si può affermare che, invece, il comportamento nel primo ciclo di riscaldamento dipende dalla lavorazione della corda. Questi dati evidenziano che durante la filatura delle fibre si ha la formazione di cristalli di dimensioni maggiori rispetto a quelli ottenuti per cristallizzazione in DSC o nella formazione del film (compressione a caldo con raffreddamento all'aria).

Analizzando il primo ciclo si osserva che per tutti i campioni il valore di entalpia ( $\Delta H$ ) misurata dallo strumento si mantiene costante nel limite dell'errore sperimentale, indipendentemente dal fatto che sia stata effettuata o no una trazione al dinamometro, ed è compresa tra 46 J/g e 59 J/g (Tabella 16). L'analisi in DSC, in questo caso si rivela meno sensibile rispetto all'analisi DRX, la quale ha permesso di caratterizzare i fenomeni di rottura al dinamometro.

Tabella 16:  $\Delta H$  di fusione misurato durante il primo ciclo di fusione in DSC.

	iniziale	80% del carico fusa	80% del carico non fusa	carico fusa	carico non fusa
	I ciclo	I ciclo	I ciclo	I ciclo	I ciclo
	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/g)
A	$59 \pm 5$	$48 \pm 4$	$62 \pm 2$	$57 \pm 1$	$57 \pm 7$
B	$58 \pm 8$	$51 \pm 4$	$45 \pm 2$	$51 \pm 10$	$48 \pm 7$
C	$55 \pm 1$	$57 \pm 10$	$45 \pm 5$	$48 \pm 8$	$47 \pm 5$
D	$52 \pm 3$	$54 \pm 2$	$50 \pm 5$	$54 \pm 1$	$52 \pm 4$
E	$55 \pm 3$	$51 \pm 1$	$57 \pm 3$	$46 \pm 2$	$57 \pm 3$
F	$50 \pm 5$	$53 \pm 4$	$58 \pm 3$	$56 \pm 6$	$49 \pm 2$
G	$51 \pm 2$	$53 \pm 6$	$51 \pm 3$	$55 \pm 7$	$46 \pm 4$
H	$54 \pm 3$	$56 \pm 3$	$47 \pm 4$	$56 \pm 6$	$53 \pm 2$

L'elevata incertezza dei risultati è da attribuirsi alle difficoltà di prelievo del campione e di integrazione descritte in precedenza.

Per tutti i campioni, ad eccezione della corda E che verrà trattata in seguito, la curva presenta due picchi parzialmente sovrapposti, con un picco il cui massimo è posizionato a  $215^\circ\text{C}$  ed un altro con il massimo a  $222 - 224^\circ\text{C}$ . Dalla letteratura (Yanzhu Zhang et al., 2011) si evince che il picco presente a temperatura maggiore è relativo alla fusione della fase cristallina  $\alpha$ , la cui presenza nei campioni è evidenziata dalle analisi ai raggi X, mentre il segnale a temperatura inferiore potrebbe essere originato sia dalla fusione della fase  $\gamma$  sia da cristalli di dimensioni inferiori della fase  $\alpha$ .

È possibile stimare il contributo di ciascun picco tracciando una perpendicolare alla linea di base a partire dal punto di massimo che separa i due picchi (Figura 63).

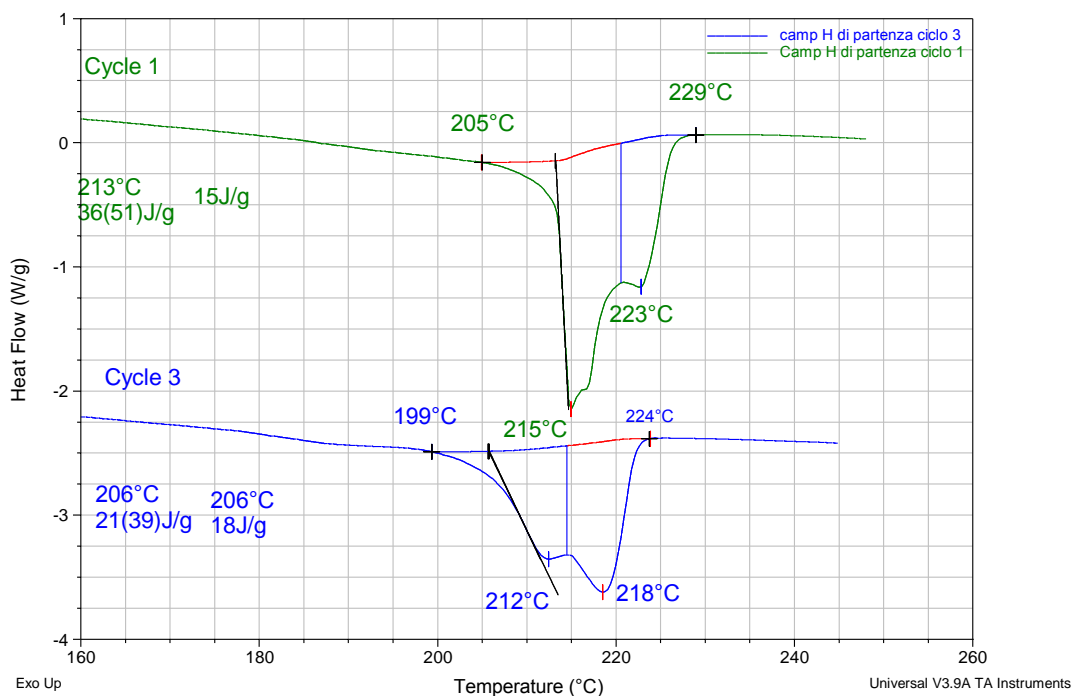


Figura 63: Curve DSC del campione H di partenza: confronto tra l'integrazione dei cicli I e 3.

Dall'osservazione delle curve sopra riportate si evidenzia che durante il primo ciclo la percentuale maggiore del  $\Delta H$  sia da attribuirsi al primo picco, mentre durante la fusione successiva si verifica un'inversione delle abbondanze. Tale fenomeno è stato riscontrato per tutti i campioni come riportato in Tabella 17.

Tabella 17:  $\Delta H$  di fusione in DSC. Confronto I e III ciclo dei campioni di partenza.

Campione di partenza		$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ I picco (J/g)	$\Delta H$ II picco (J/g)
A	I ciclo	59	39	20
	III ciclo	38	18	20
B	I ciclo	58	35	23
	III ciclo	45	22	23
C	I ciclo	55	33	22
	III ciclo	33	16	17
D	I ciclo	52	35	17
	III ciclo	42	21	21
F	I ciclo	50	37	13
	III ciclo	36	18	18
G	I ciclo	51	32	19
	III ciclo	40	17	23
H	I ciclo	52	33	19
	III ciclo	39	18	21

Inoltre il  $\Delta H$  relativo alla fase  $\alpha$  rimane circa costante nei due riscaldamenti e per tutti i campioni si attesta ad un valore di circa 20 J/g. Al contrario, nel primo ciclo il  $\Delta H$  relativo alla fusione della fase  $\gamma$  o dei cristalliti imperfetti di fase  $\alpha$  è maggiore (circa 35 J/g) e nel terzo ciclo risulta dimezzato (circa 18 J/g).

La diminuzione del  $\Delta H$  dal I al III ciclo in DSC può essere attribuita principalmente ad un probabile aumento della fase amorfa. I dati riportati in Tabella 17 unitamente all'analisi ai raggi X, indicano che dopo il trattamento in DSC l'unica fase cristallina presente nel campione risulta essere la fase  $\alpha$  non orientata: è possibile quindi supporre, in accordo con la letteratura come prima riportato, che il primo picco (nel primo ciclo) sia dovuto alla presenza di fase  $\gamma$  e di cristalli imperfetti della fase  $\alpha$ . E che la fase  $\gamma$  non si riforma in un lento raffreddamento in assenza di tensioni. [Yanzhu Zhang et al.,2011].

Quest'osservazione risulta valida anche per i campioni che hanno subito trazione al dinamometro, poiché, come descritto in precedenza, a causa delle difficoltà strumentali riscontrate, la DSC non risulta essere un metodo sensibile alle variazioni indotte dalle prove di trazione sulle fibre in analisi.

I risultati relativi alla corda E non sono stati analizzati insieme ai precedenti in quanto in tutte le analisi effettuate durante il primo ciclo di fusione non si riscontra una netta separazione dei due picchi, come evidenziato invece per tutti gli altri campioni in PA6 (Figura 64).

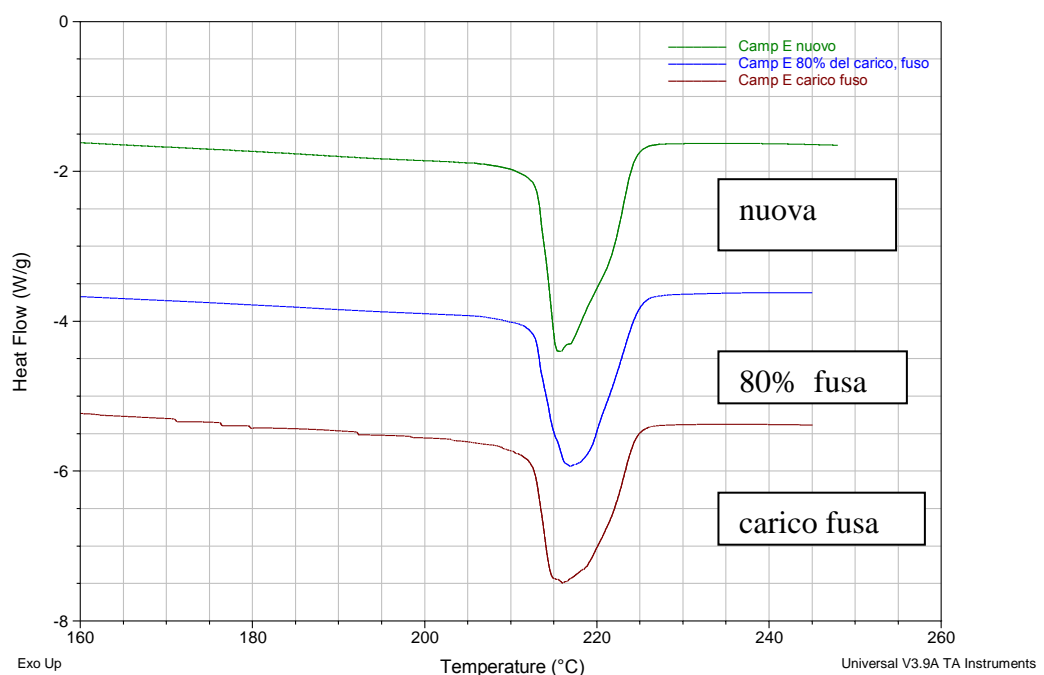


Figura 64: Curva DSC dei campioni di corda E, ciclo 1.

È evidente come le curve riportate non mostrino una vera e propria distinzione tra i due picchi, né per quanto riguarda il campione di partenza né per i campioni trattati al dinamometro. Dall'analisi ai raggi-X è emerso che nell'anima della corda E, giunta in laboratorio nuova, non è presente la fase cristallina  $\gamma$  e che essa non compare neanche in seguito a trattamento al dinamometro. Supponendo che la sollecitazione impartita al materiale durante le prove al dinamometro effettuate non sia stata sufficiente per indurre una modificazione della struttura, si è testato al dinamometro un trefolo in modo da impartire una maggior sollecitazione, come visto nel paragrafo relativo alle prove al dinamometro. Il trefolo è stato sottoposto a trazione alla velocità massima consentita, con 10 cicli consecutivi di trazione al 50% del carico di rottura (Figura 65).

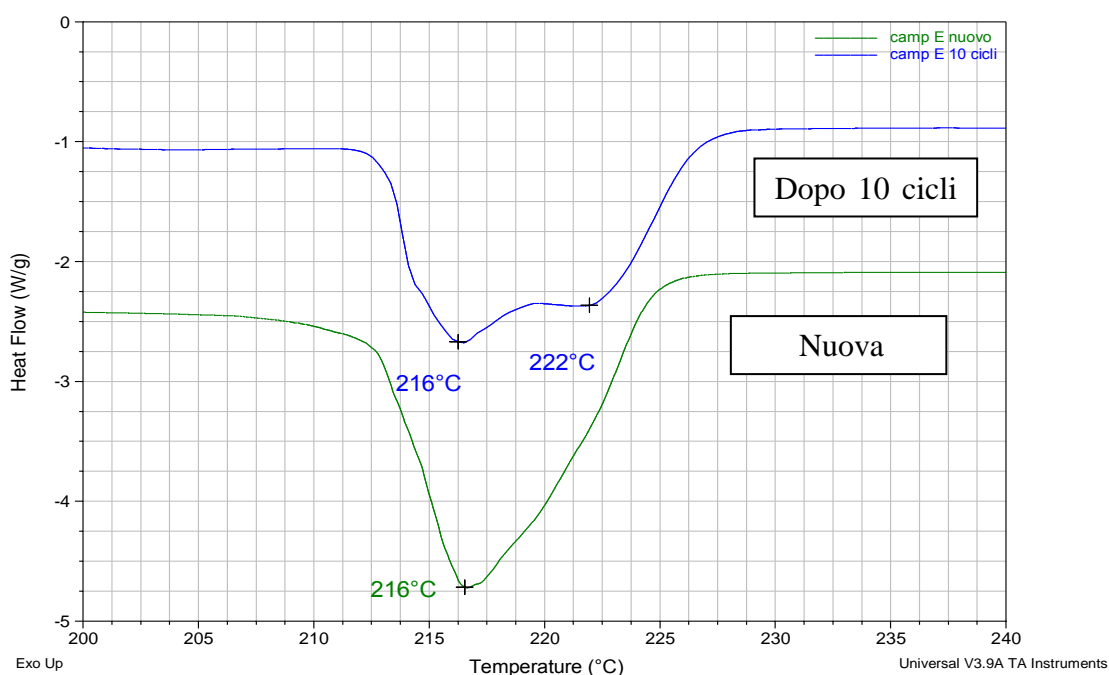


Figura 65: Curva DSC del campione E. Confronto tra il trefolo tal quale e quello sollecitato con 10 cicli al dinamometro.

Dal confronto si evince che il campione sollecitato maggiormente al dinamometro presenta, durante il primo ciclo di fusione, l'accentuarsi della separazione tra i due picchi mentre il  $\Delta H$  rimane circa costante. È possibile quindi supporre che la distribuzione bimodale accentuata di tutti gli altri campioni sia dovuta allo stress subito durante le prove eseguite sull'intera corda.

Nell'analisi DSC dei campioni in PA6, tra 40°C-100°C si osserva un segnale dato dall'eliminazione dell'umidità dal materiale (Figura 66).

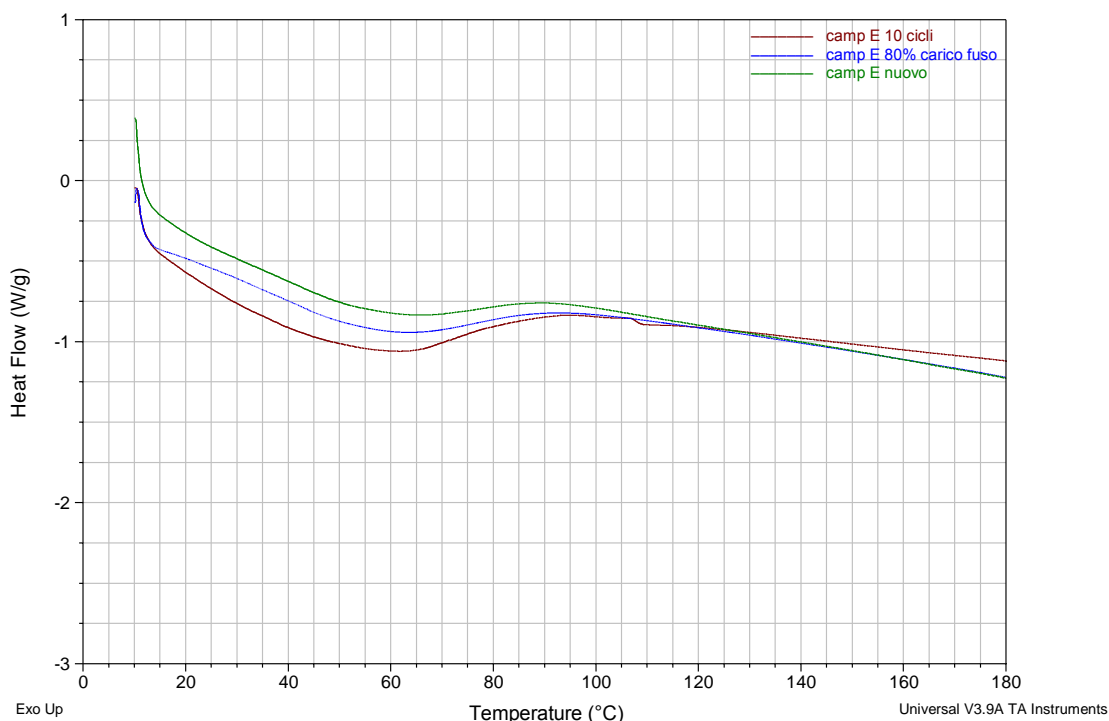


Figura 66: Confronto del segnale a 40°C-100°C per i campioni E nuovo, reciso al dinamometro e sollecitato con prove ripetute.

Il segnale riportato in Figura 66 presenta un aumento dell'intensità sui campioni sollecitati al dinamometro. È possibile supporre, quindi che esso corrisponda, oltre che all'evaporazione dell'acqua, anche ad un segnale di rilassamento per i campioni sottoposti a prove di trazione.

È possibile concludere che poiché lo sforzo a cui sono stati sottoposti i trefoli in laboratorio (velocità 20 mm/min, carico massimo 180 N/mm<sup>2</sup>) è di entità minore rispetto a quello subito dalle corde nelle prove precedenti (Dodero velocità 133 mm/min, carico massimo 160 N/mm<sup>2</sup>), la DSC non permette di evidenziare differenze tra i trefoli di partenza e quelli successivamente trattati al dinamometro.

### 6.4.3. DYNEEMA

Rispetto ai campioni in PA6 che hanno subito trazione al dinamometro, in questo caso non è stato possibile discriminare le zone fuse da quelle non fuse poiché i campioni si presentano uniformemente irrigiditi.

Tutti i campioni, sia nuovi sia trattati al dinamometro, presentano comportamento analogo durante il primo ciclo di fusione in DSC (Figura 67).

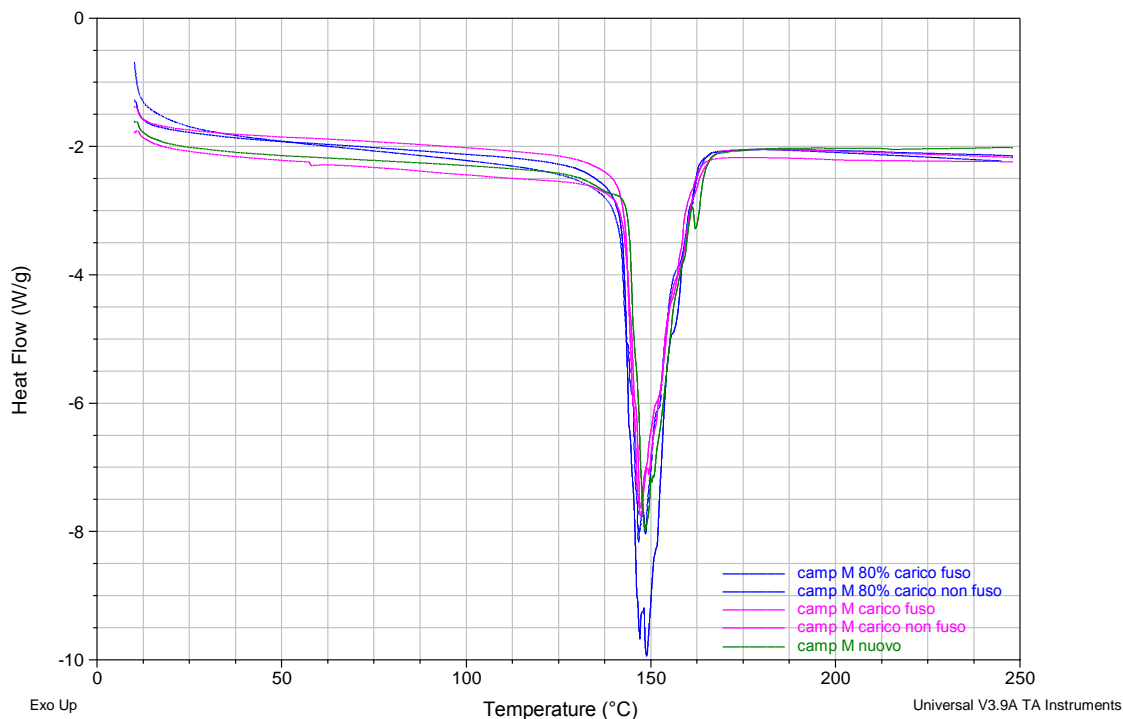


Figura 67: Curva DSC della prima fusione del campione M. Campioni: nuovo, reciso al dinamometro e portato a carico di rottura.

Durante la prima fusione dei campioni in Dyneema si osserva un picco molto frastagliato, indice che la lavorazione delle fibre ha indotto un'elevata dispersione delle lamelle costituenti la fase cristallina. A differenza della prima fusione, dopo la cristallizzazione in DSC la distribuzione cristallina risulta essere monomodale e traslata a temperature inferiori (Figura 68).

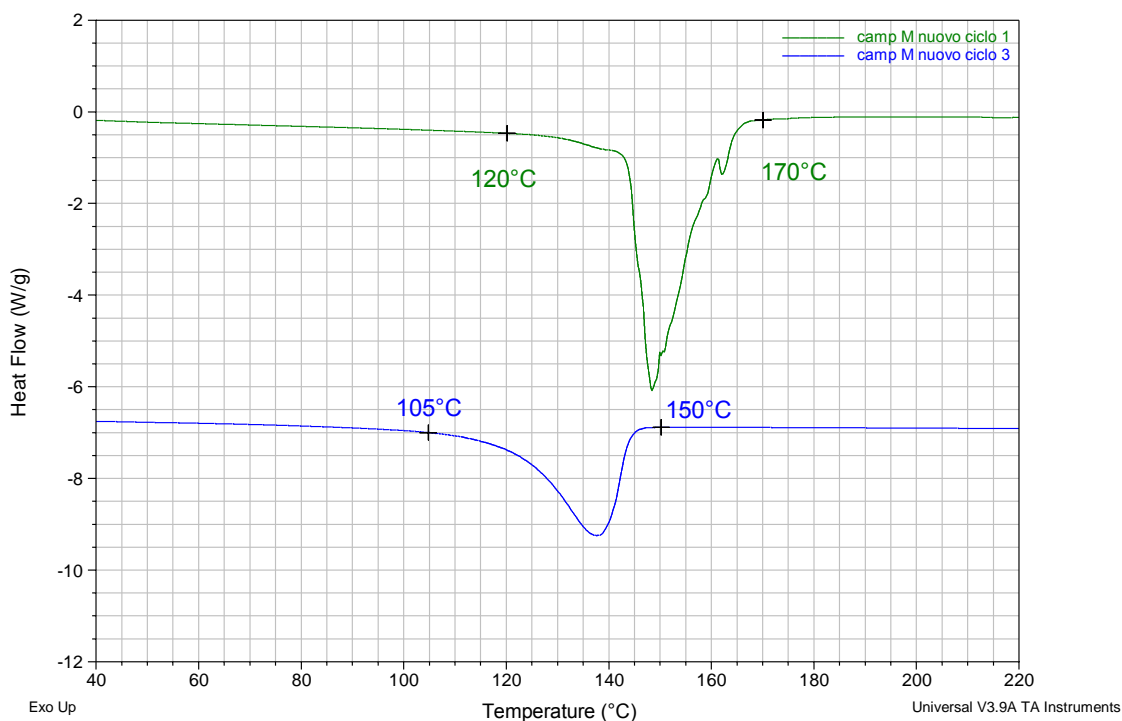


Figura 68: Curve DSC del campione M, confronto cicli 1 e 3, limiti d'integrazione.

Da quest'osservazione è possibile dedurre che la cristallizzazione in DSC induca la formazione di cristalli di dimensioni minori rispetto a quelli formati in fase di lavorazione.

Le prove effettuate mediante dinamometro sui campioni in Dyneema non sono sufficienti per apportare delle modifiche alle curve in DSC. L'unico campione che evidenzia delle differenze in DSC tra il trefolo nuovo e quelli trattati al dinamometro è il campione N (per il quale le prove di trazione hanno permesso di calcolare il modulo elastico maggiore) per il quale si ha una diminuzione di 3°C della T onset in seguito alla trazione (Figura 69).



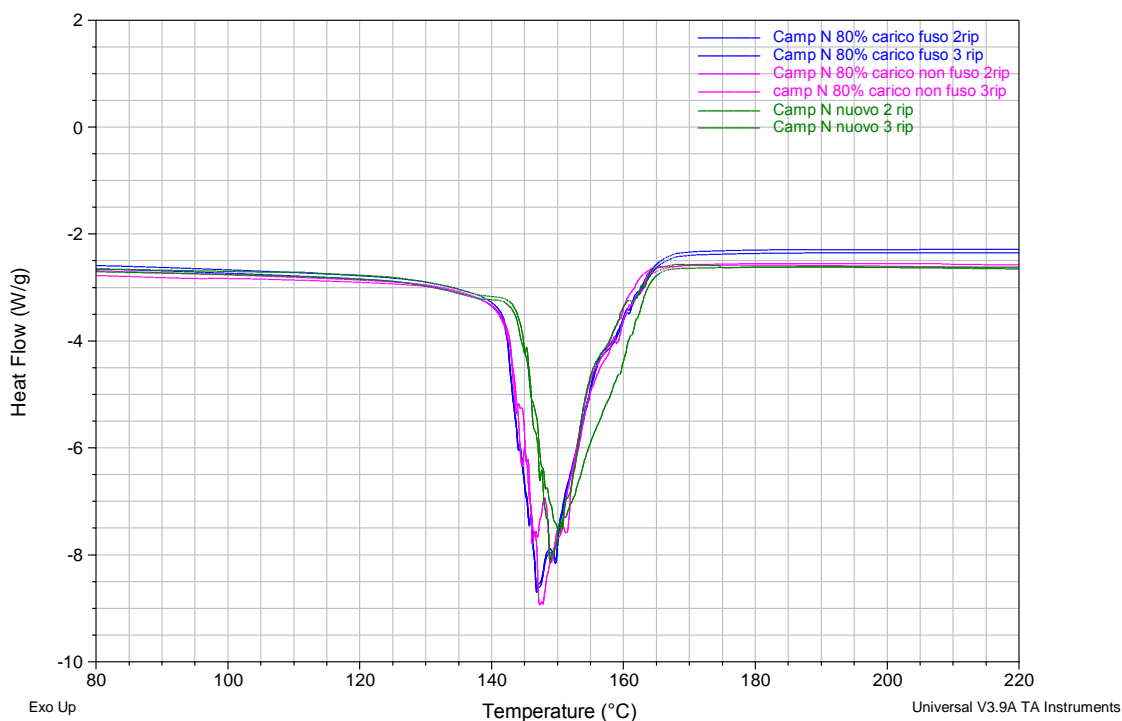


Figura 69: Curve DSC del campione N, tal quale e dopo trazione al dinamometro.

La sollecitazione in trazione provoca, in questo campione, una parziale (o superficiale) fusione e ricristallizzazione sotto tensione, con formazione di cristalliti di dimensioni inferiori rispetto a quelli formati durante la produzione del cordino.

#### 6.4.4. POLIAMMIDE 6,6

Come per i materiali discussi in precedenza, non si osservano sostanziali differenze tra le curve DSC ottenute per il trefolo nuovo e quelle ottenute per i campioni trattati al dinamometro in termini di ampiezza e di forma della distribuzione (Figura 70).; inoltre, visivamente non si è osservata la fusione del materiale in corrispondenza delle zone di rottura.

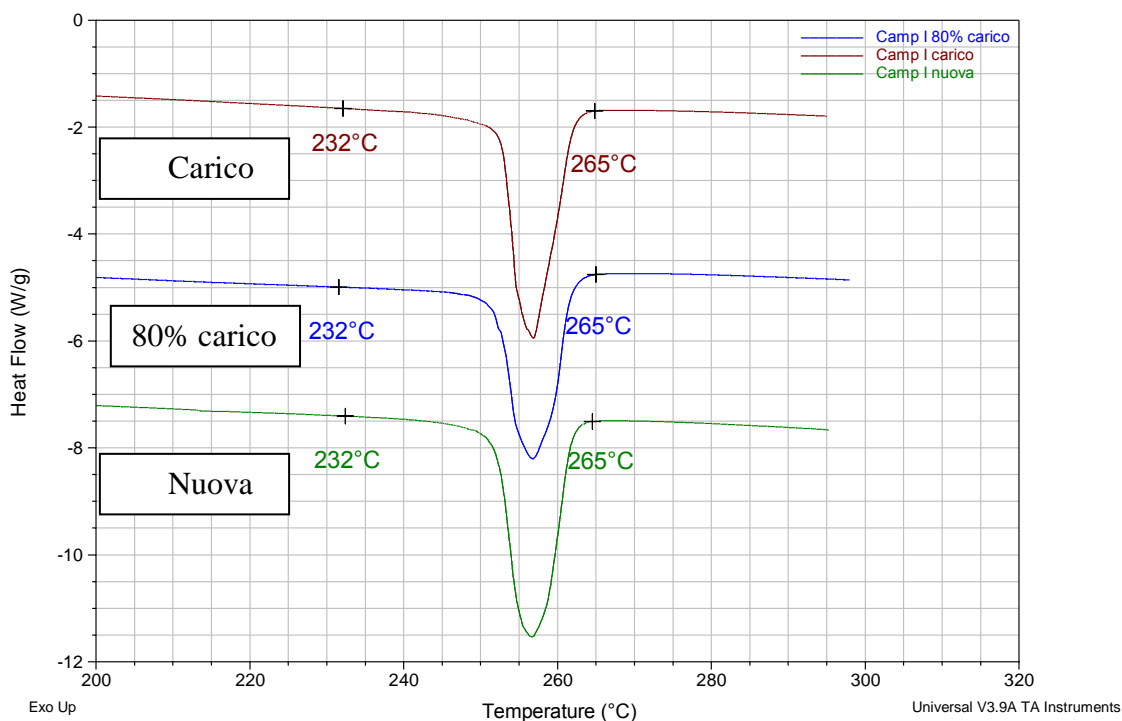


Figura 70: Curve DSC della corda in PA6,6. Confronto tra il campione nuovo e quelli trattati al dinamometro.

Durante il primo ciclo di fusione la distribuzione è monomodale, con il massimo posizionato a 257°C ed un  $\Delta H$  di 84 J/g. Dopo la cristallizzazione in DSC il picco di fusione presenta invece distribuzione bimodale con un  $\Delta H$  complessivo di 59 J/g, e la maggior parte del  $\Delta H$  (34 J/g) è da attribuirsi al picco con il massimo a 252°C relativo ai cristalliti di dimensioni minori. I restanti 25 J/g sono attribuibili al picco con massimo a 260 °C (Figura 71).

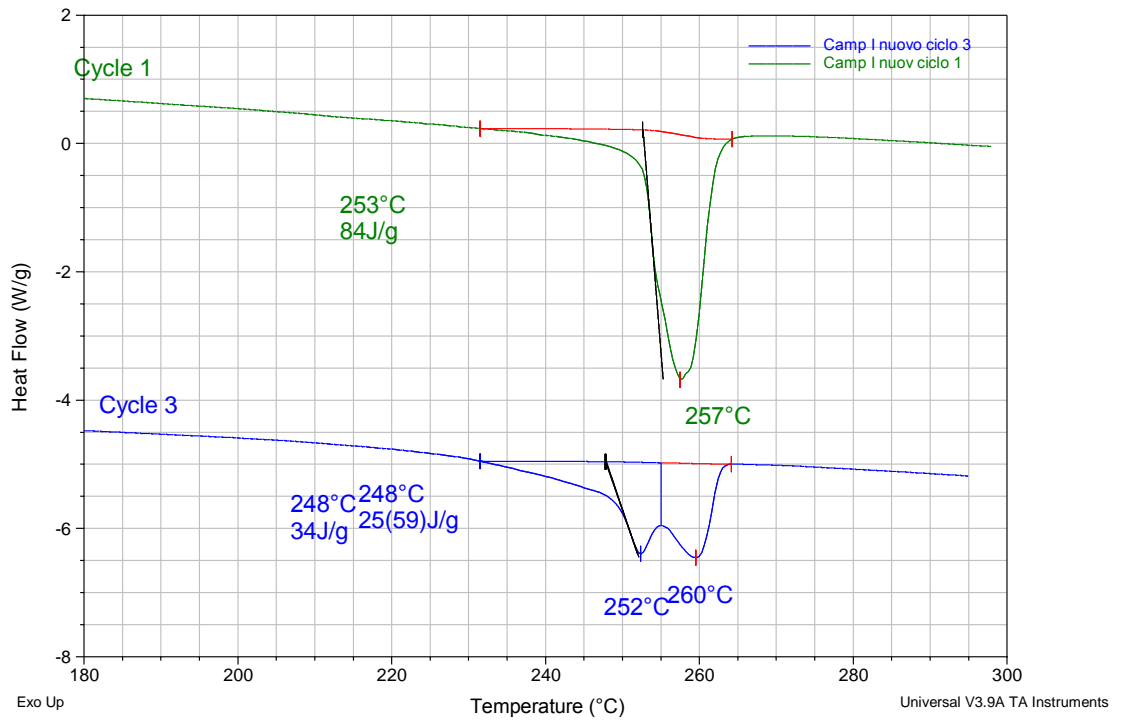


Figura 71: Curva DSC della corda in PA6,6. Confronto cicli 1 e 3.

Come visto per i materiali in PA6, la lavorazione della corda induce la formazione di cristalli di dimensioni maggiori rispetto alla cristallizzazione avvenuta in DSC.

## 7. CONCLUSIONI

Le prove eseguite hanno permesso di individuare l'effetto del tipo di intreccio dell'anima sulle proprietà meccaniche delle corde da arrampicata.

### 7.1. TRAZIONE E ROTTURA

Le curve sforzo-deformazione delle corde o dei trefoli presentano un buon grado di riproducibilità. La forma delle curve è in stretta relazione con il tipo di avvolgimento con cui è stato ottenuto il trefolo, in particolare la risposta alla prova è influenzata dalla percentuale di vuoti presente nella struttura.

Il modulo elastico dei materiali ritorti e intrecciati raggiunge appena il 15-30% di quello del materiale in massa quando i vuoti costituiscono l'82-70 % del volume apparente. Ciò è indice di un diverso processo di allungamento rispetto a quello del materiale in massa nella fase iniziale, processo che riguarda un ri-arrangiamento della macrostruttura del trefolo con diminuzione del numero di avvolgimenti per centimetro (avvicinamento degli sfilacci).

Le fibre di PA 6 presentano all'incirca un 30% di cristallinità e per effetto del processo di filatura e dell'elevato rapporto di stiro, anche una forte anisotropia delle zone cristalline con orientamento assiale dei cristalliti. Dopo le prove di trazione si osserva al microscopio ottico la presenza di zone fuse nel campione sia sui campioni rotti per superamento del carico di rottura, sia su quelli recisi all'80% del carico massimo. La fusione è confermata dalle analisi ai raggi-X, le quali permettono di individuare, proprio in corrispondenza del punto di recisione, la formazione di cristalliti con distribuzione isotropa, dovuta ad un processo di fusione-ricristallizzazione in assenza di stiro. L'analisi ai raggi-X rivela, inoltre, che nelle fibre possono trovarsi cristalliti in forma  $\alpha$  e/o  $\gamma$ : nei campioni sottoposti a trazione si ha un aumento della fase cristallina  $\gamma$ , se già presente nel campione di partenza. Non appena nel campione in trazione si dà adito alla rottura per intaglio di alcuni stoppini, questi ritornano a velocità molto elevata verso i vincoli rilasciando per attrito una quantità elevata di energia in un tempo molto breve. Ciò contribuisce alla fusione superficiale delle fibre propagando il processo di rottura. La formazione della fase  $\gamma$  è indotta dal processo di fusione e cristallizzazione ad alta velocità che si verifica in questo fenomeno. Questo processo, seguito con una macchina fotografica ad alta frequenza di scatto ha permesso di stimare la velocità del processo in 0.8 m/s per i campioni in PA6

ritorti ed in 0.04 m/s per il campione in treccia, evidenziando nel contempo come la rottura del trefolo sia innescata dalla recisione di alcuni stoppini (all'incirca uno sfilaccio nei campioni ritorti e alcuni sfilacci nel campione in treccia) e come si abbia poi una propagazione autonoma della rottura indotta dalla fusione del campione. L'incisione prodotta dalla lama, infatti, induce la liberazione dell'energia, accumulata dal trefolo sotto tensione, sottoforma di calore, generando un'onda di ritorno lungo il campione. La propagazione di quest'onda è responsabile della diffusione della fusione lungo la superficie del campione stesso.

Durante la prova di sollecitazioni cicliche si è verificato che la prima deformazione provoca la distruzione della macrostruttura del trefolo, la quale non viene recuperata, e si induce un irrigidimento del campione. Questi risultati sono in accordo con quanto riportato in relazione alle prove al Dodero, nelle quali, a causa dell'irrigidimento della corda in seguito alla prima caduta, durante le cadute successive si misura un aumento della forza d'arresto.

Inoltre, per quanto concerne le prove al Dodero, le corde la cui anima è composta da trefoli ritorti con un'elevata percentuale di vuoti sono in grado di dissipare maggiormente l'energia durante la caduta mediante la deformazione non recuperabile. Il trefolo a treccia, invece, non riuscendo a dissipare in questo modo l'energia accumulata, resiste ad un basso numero di cadute (circa 2). Considerando però il test allo spigolo vivo, nel quale sono coinvolte la velocità di ritorno e la temperatura di fusione (205°C-229°C), il trefolo a treccia, il quale presenta una velocità di ritorno inferiore (0.04 m/s) rispetto ai trefoli ritorti (0.8 m/s), mostra una buona resistenza a questa prova.

## **7.2.SVILUPPI FUTURI**

L'analisi ai raggi-X permette di individuare alcune differenze nella forma cristallina in corrispondenza del punto esatto di rottura per quanto riguarda i campioni rotti per superamento del carico oppure recisi.

Inoltre, soltanto nei campioni recisi, si osserva la comparsa del picco a  $2\theta = 29.5^\circ$  o a  $2\theta = 29.5^\circ$ , sull'origine del quale è necessario indagare ulteriormente. Questi aspetti potrebbero rivelarsi di notevole importanza in campo forense, per la determinazione delle cause di un incidente in arrampicata.

La prova di sollecitazioni cicliche al dinamometro ha evidenziato una notevole variazione della curva sforzo-deformazione passando dalla prima sollecitazione alle

successive; questa variazione è provocata da una pronunciata deformazione anelastica durante il primo ciclo. Ulteriori indagini in questa direzione potrebbero rivelarsi di indubbia utilità per verificare la natura dell'irrigidimento della corda e per definire le prestazioni residue della stessa durante le cadute successive.

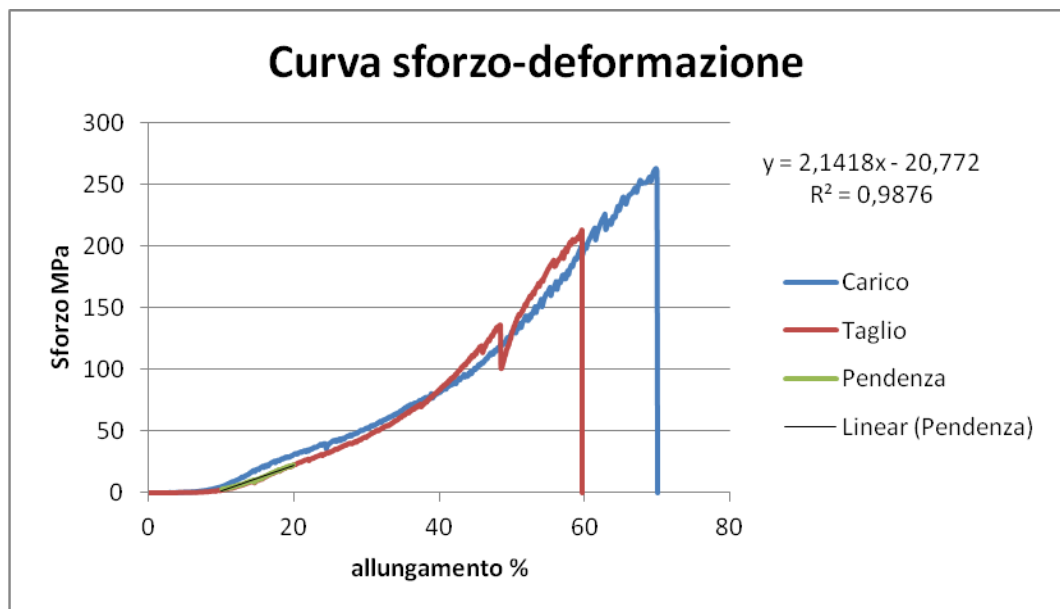
Le prove di trazione, eseguite su una corda in PA6,6 e su tre campioni (una corda e due cordini) in UHMWPE hanno evidenziato le buone caratteristiche meccaniche di questi materiali, in termini di allungamento a trazione, carico sopportato dal materiale e modulo elastico.

L'uso di questi materiali per la costruzione di corde da arrampicata potrebbe rivelarsi una buona soluzione. In realtà si suppone che la PA6,6 sia già utilizzata a questo scopo al di fuori dell'Europa, per cui sarebbe utile estendere lo studio a trefoli ottenuti con diverso tipo di avvolgimento anche per le corde in PA6,6. Per quanto concerne l' UHMWPE, oggi utilizzato per la produzione di cordini, per l'ampliamento dell'utilizzo nel campo delle corde, è necessario indagare approfonditamente i problemi relativi al fissaggio, emersi durante le prove di trazione al dinamometro. Inoltre questo materiale presenta un costo indubbiamente più elevato rispetto alla PA6 ed alla PA6,6.

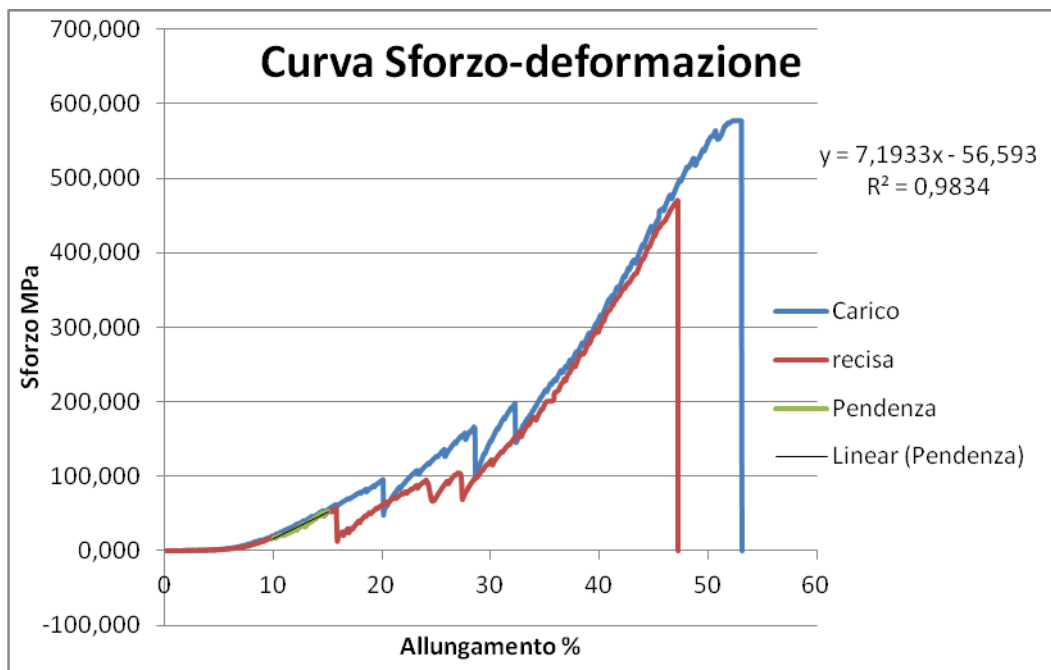
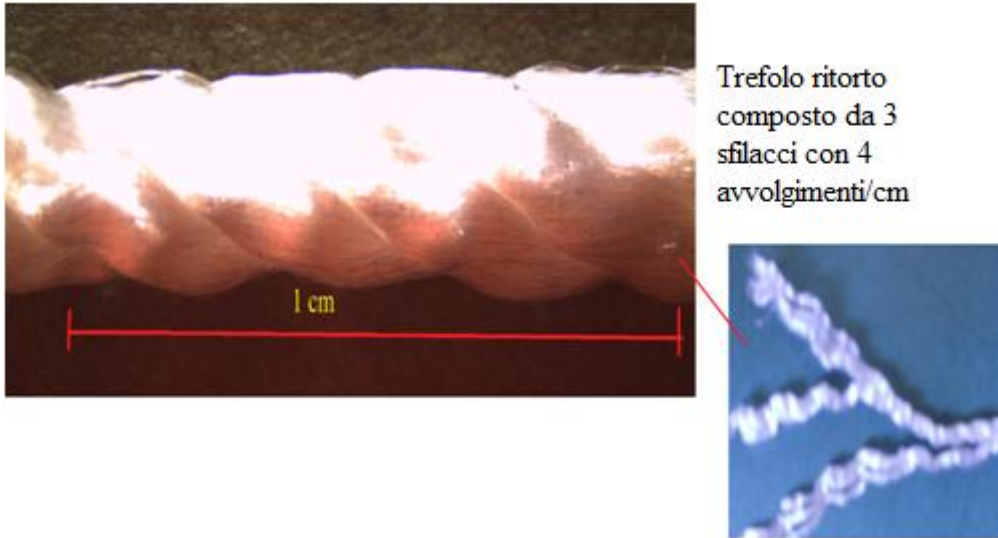
È possibile supporre che, se tali materiali venissero utilizzati per la produzione di corde da arrampicata, le corde costituite in PA6,6, data l'elevata temperatura di fusione (245°C-265°C), a parità di tipo di intreccio potrebbero mostrare una resistenza maggiore rispetto alle corde in PA6 per quanto riguarda la prova dello spigolo vivo. Viceversa, la bassa temperatura di fusione dell'UHMWPE (130°C-170°C) potrebbe influire negativamente sul comportamento di corde in Dyneema a questo test.

## ALLEGATO A – Struttura dei campioni e relative curve sforzo-deformazione

- **Campione A:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



- **Campione B:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.

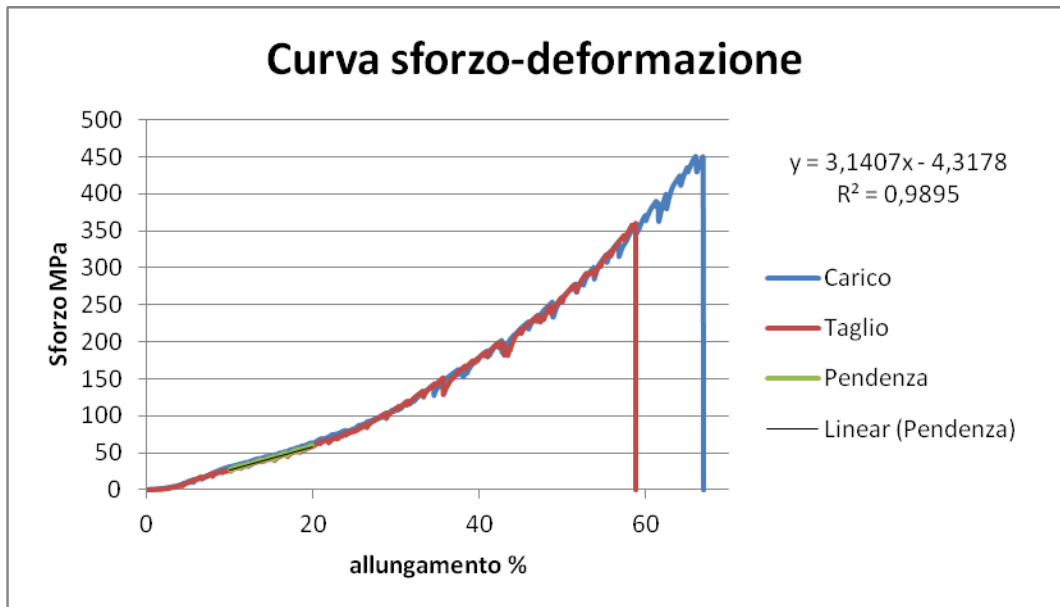




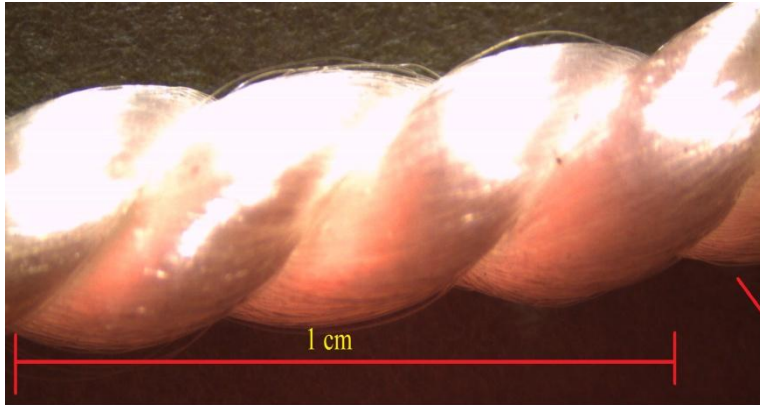
- **Campione C:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



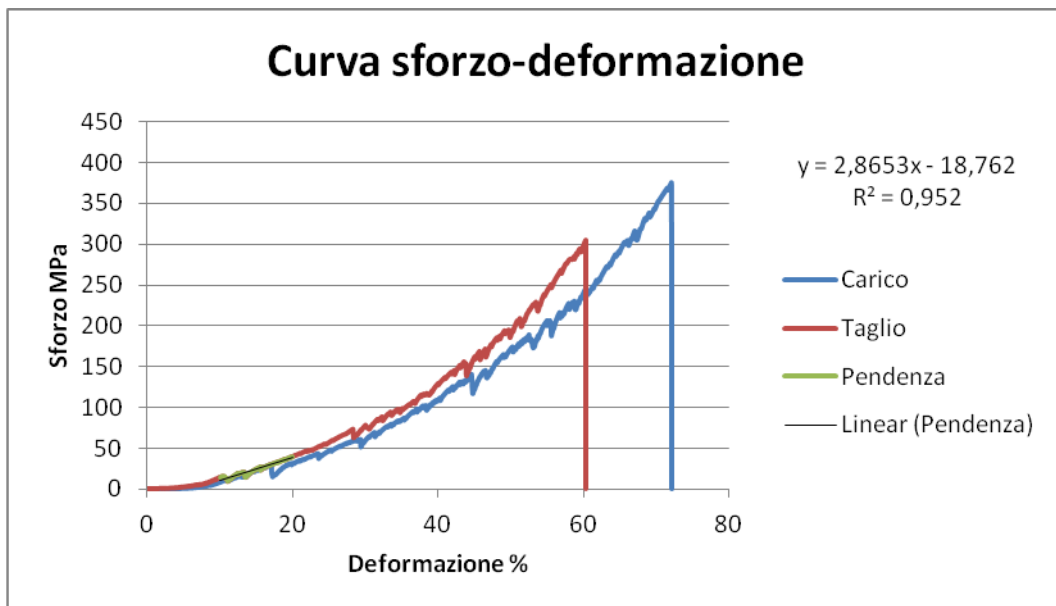
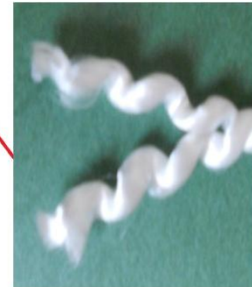
Trefolo ritorto  
composto da 3  
sfilacci con 4  
avvolgimenti/cm



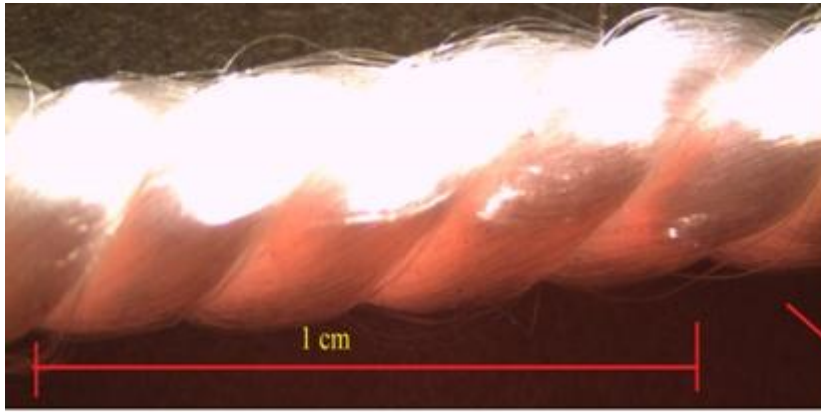
- **Campione D:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



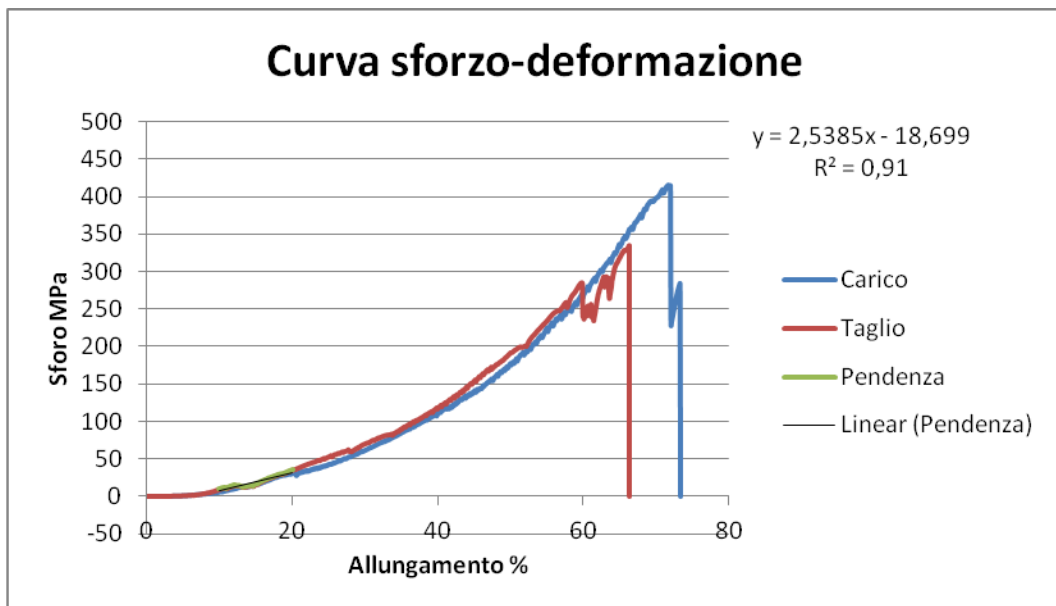
Trefolo ritorto composto da 2  
sfilacci con 3 avvolgimenti/cm.



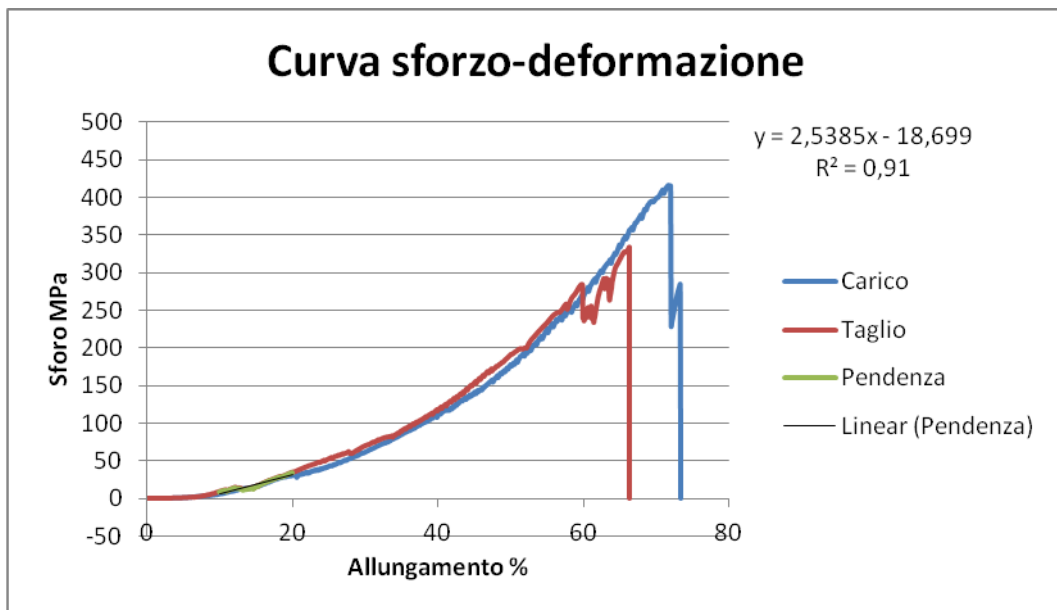
- **Campione E:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



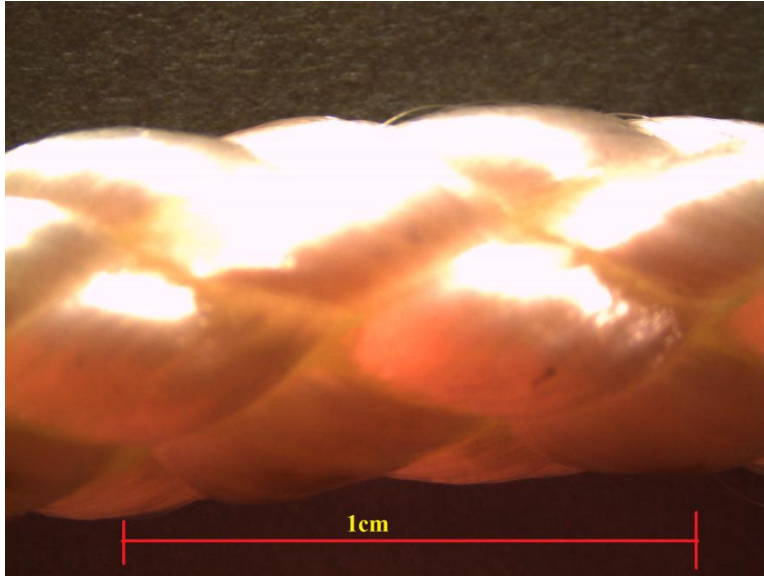
Trefolo ritorto  
composto da 3  
sfilacci con 4  
avvolgimenti/cm



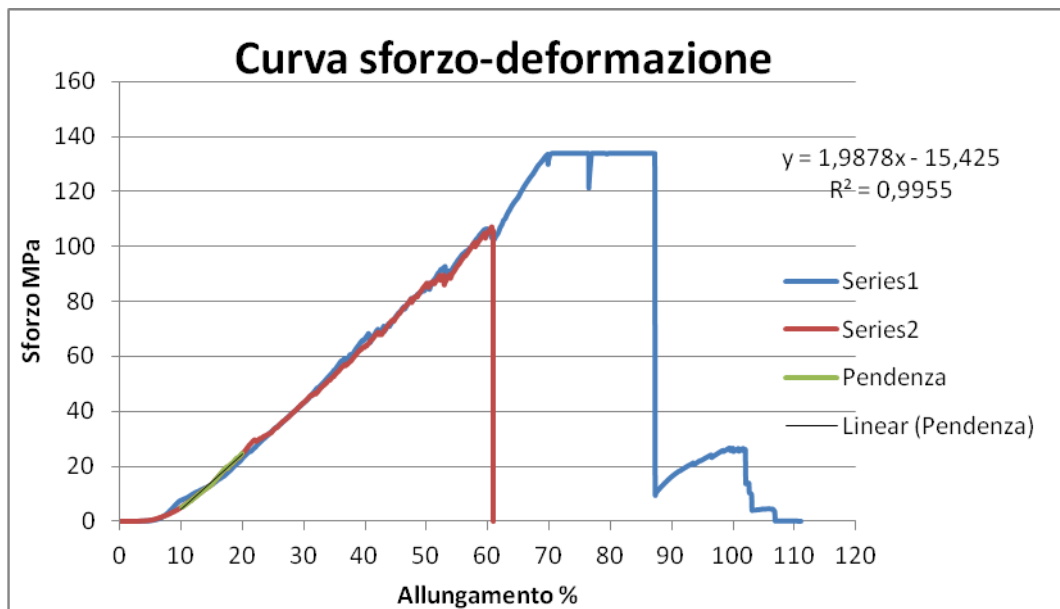
- **Campione F:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



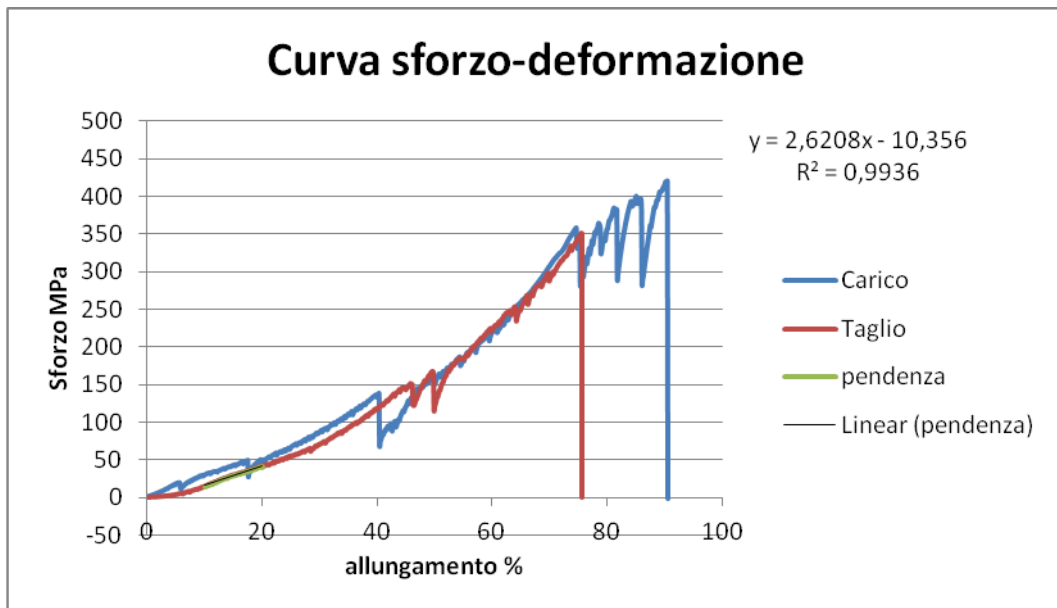
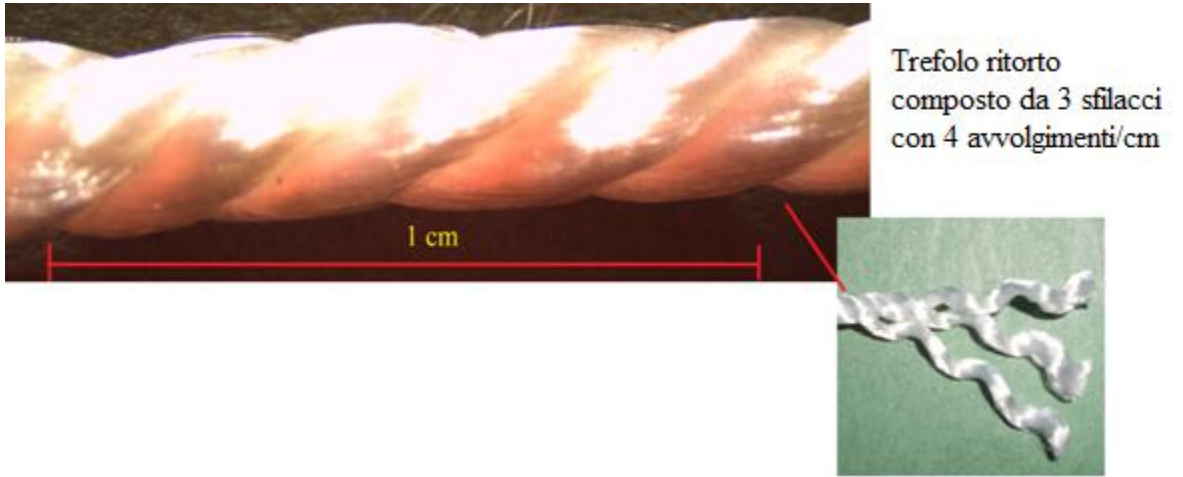
- **Campione G:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



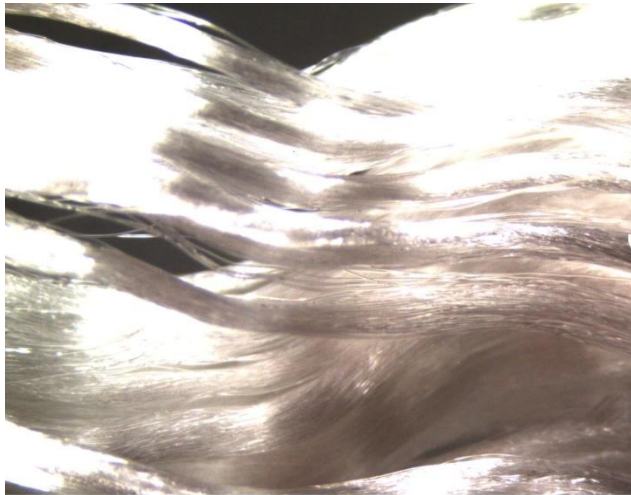
Trefolo a treccia  
composto da 8  
sfilacci.



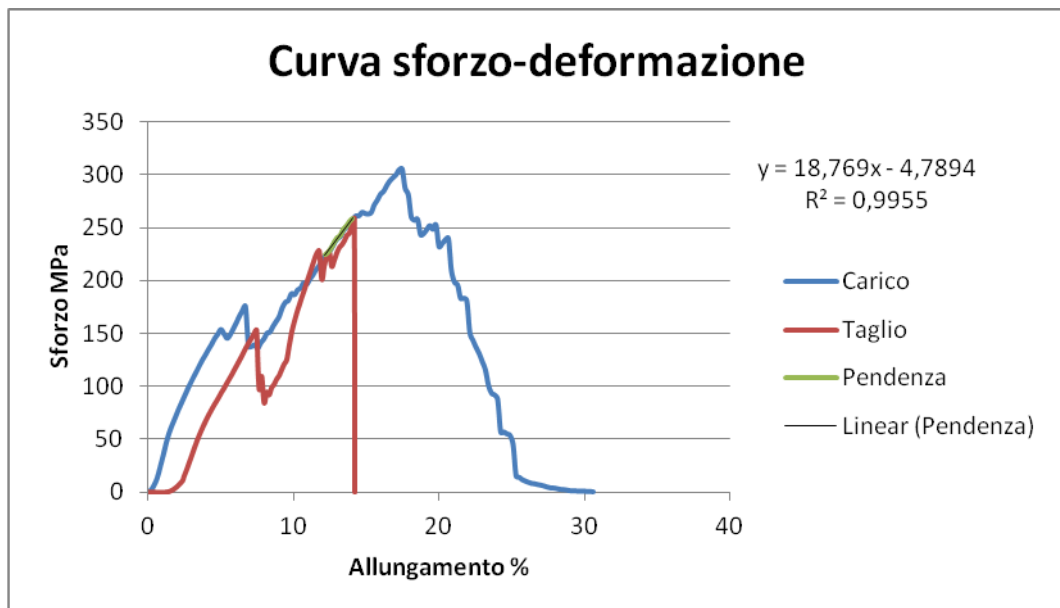
- **Campione H:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



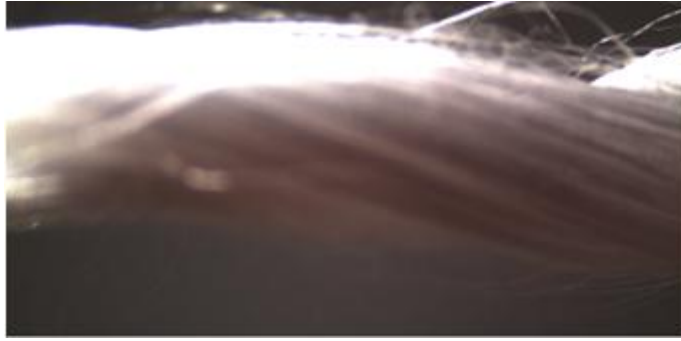
- **Campione I:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.



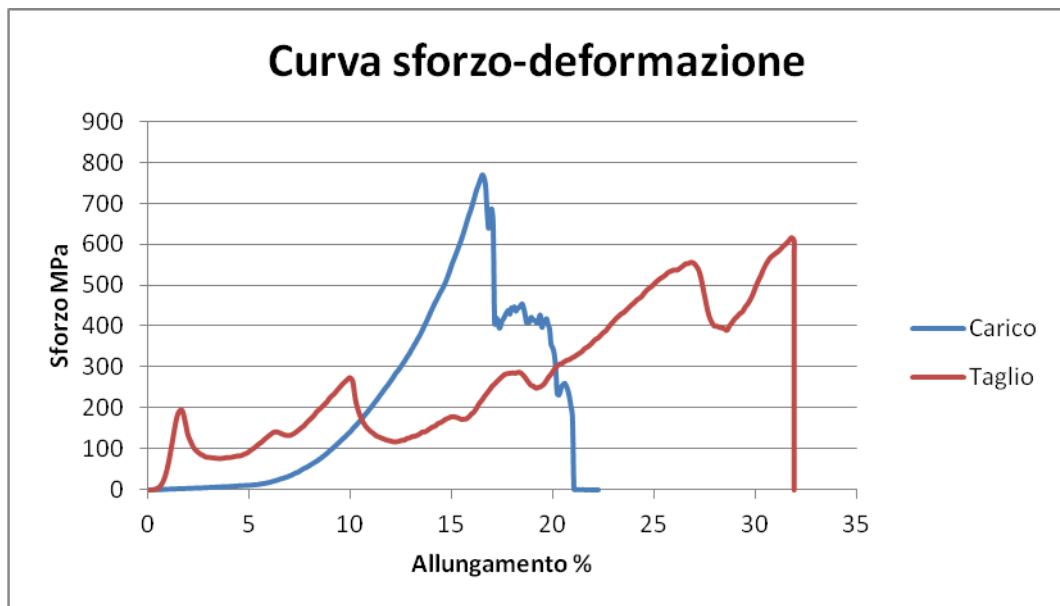
Trefolo costituito da sfilacci paralleli.



- **Campione L:** Struttura del trefolo e curva sforzo-deformazione.

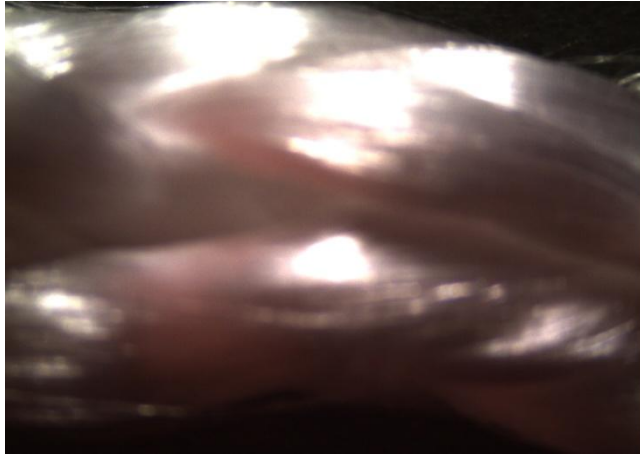


Trefolo composto da 2 sfilacci con 1 avvolgimento ogni 3 cm

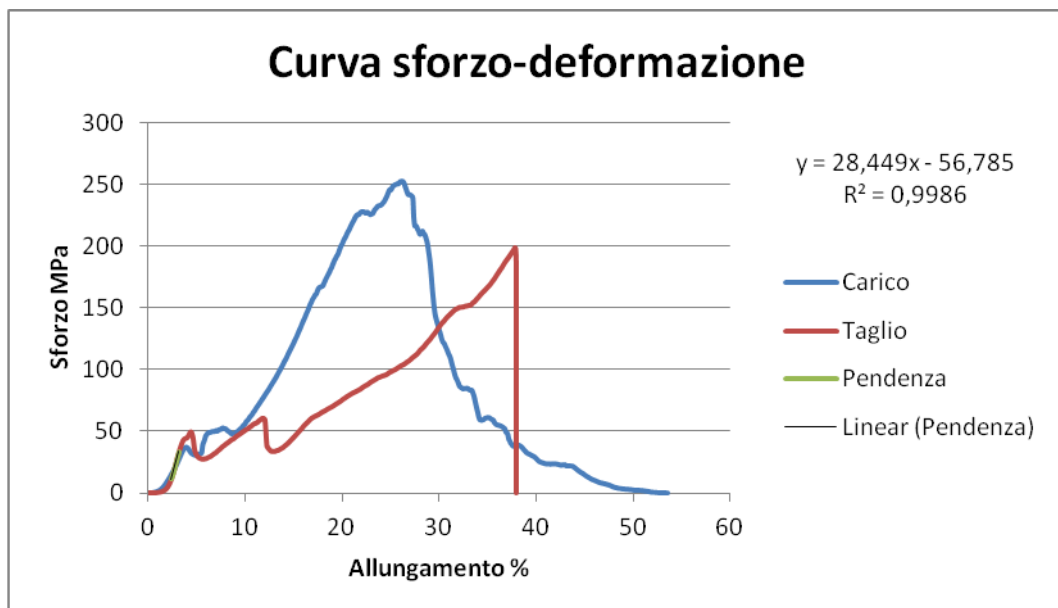




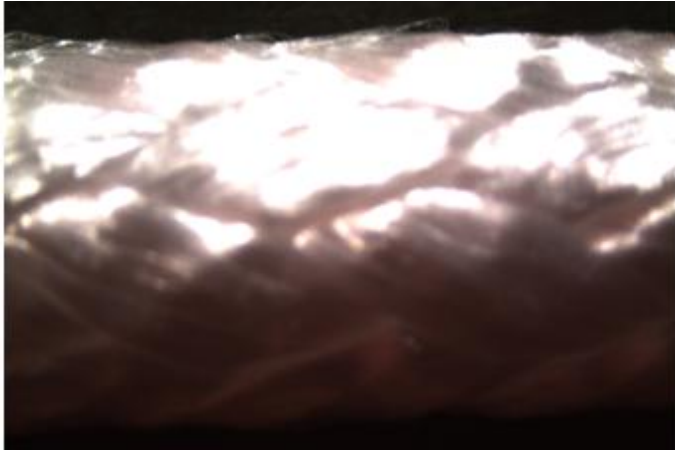
- **Campione M:** Struttura dell'anima del cordino e curva sforzo-deformazione.



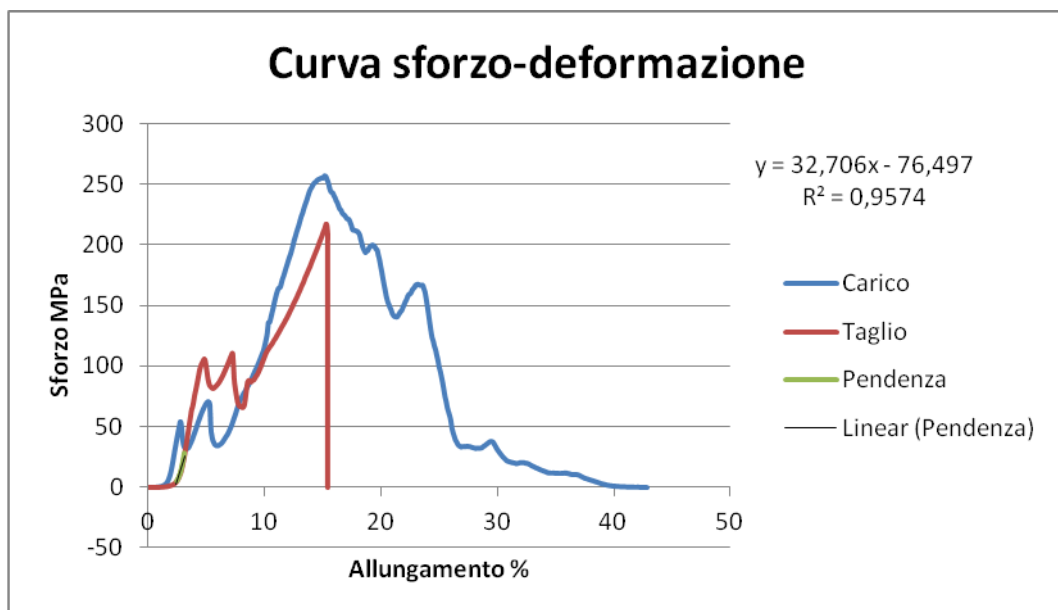
Unica treccia composta da 12 trefoli.



- **Campione N:** Struttura dell'anima del cordino e curva sforzo-deformazione.



Unica treccia  
composta da 16 trefoli.



## BIBLIOGRAFIA

Bruckner S., Allegra G, Pegoraro M, La Mantia F.P., *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, EDISES 2007

Carboni, la torre di Padova, *Didattica di assicurazione e test dei materiali*, Le Alpi Venete 1, 2002, pp. 98-103.

Club Alpino Italiano, *I materiali per alpinismo e le relative norme*, CCMT, 2012, vol.15, pp. 15-17.

Contri L., Secchi S., *Snapping of ropes under stress*, Nylon and Ropes for Mountaineering and Caving, Torino, marzo 2002

Contri L., Secchi S., *Recisione istantanea di corde sotto sforzo*, Le Alpi Venete, febbraio 2001.

Fermeglia M, *Invecchiamento delle corde da alpinismo*, Commissione Interregionale Materiali e Tecniche V.F.G. Le Alpi Venete Estate 1995a pp.92-94.

Gui-Fang Shan, Wei Yang, Ming-Bo Yang, Bang-Hu Xie, Zhong-ming Li, Jian-min Feng, *Effect of crystallinity level on the double yielding behavior of polyamide 6*, Polymer Testing 25, 2006, pp. 452-459.

Gui-Fang Shan, Wei Yang, Ming-Bo Yang, Bang-Hu Yang, Bang-Hu Xie, Qiang Fu et Yiu-Wing Mai, *Investigation on tensile Deformation Behavior of semi-crystalline polymers*, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2009, pp.799-811.

Hummel,Scholl, *Atlas of polymer and plastics Analysis*, vol.2. part b/I, 1988, a, p.382.

Hummel,Scholl, *Atlas of polymer and plastics Analysis*, vol.2. part b/I, 1988, b, pp.379-382.

Hummel,Scholl, *Atlas of polymer and plastics Analysis*, vol.2. part b/I, c, 1988, pp.322-325.

Hummel,Scholl, *Atlas of polymer and plastics Analysis*, vol.2. part b/I, d, 1988, pp.369-371.

Melchiorri C., Zanantoni C., Casavola P., *L'apparecchio Dodero: Passato presente e futuro*, la Rivista del Club Alpino Italiano, luglio-agosto 2001, pp. 88-94.

Oxford Diffraction Ltd, *Manuale di utilizzo*, 2008.

Pellizzari E., Gugliermi P., *Anche le corde hanno un'anima*, Alp. 122, giugno 1995

Perkin Elmer, *Manuale di utilizzo*, FT-IR ATR.

Signoretti G., *Corde e Dintorni*, CCMT CAI, Rivista della Montagna, marzo 2002, p.110.

Signoretti, *L'acqua che non ti aspetti*, La Rivista del Club Alpino Italiano, gennaio-febbraio 2001.

TA Instrumets *Manuale di utilizzo*, DSC Q 200.

Takuya Hasebe, Shotaro Nishitsuji, Takashi Inoue, Sadayuki Kobayashi, *Temperature Fall and Rise of Plastics During Uniaxial Stretching*, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2011, pp.2061-2069.

Trossarelli L., Brunella V., *Enciclopedia degli Idrocarburi. Fibre di sintesi*, pp. 917-930, Enciclopedia Treccani.

Yanzhu Zhang, Yi Zhang, Siwei Liu, Aiping Huang, Zhenguang Chi Jiarui Xu, James Economy, *Phase Stability and Melting Behavior of the  $\alpha$  and  $\gamma$  Phases of Nylon 6*, Journal of Applied Science, 2011, vol.120, pp. 1885-1891.

Zanantoni C., *Corde e Dodero*, CSMT CAI, La rivista del Club Alpino Italiano gennaio-febbraio 2000, pp. 96-100.

#### BIBLIOGRAFIA INTERNET

<http://www.caimateriali.org/norme/norme-uiiaa.html>

## **RINGRAZIAMENTI**

Il mio primo pensiero va alla Professoressa Luda ed al Professor Costa per aver seguito lo sviluppo di questo lavoro ed avermi aiutata con preziosi consigli.

Un ringraziamento particolare alla Dottoressa Marabello per il sostegno fornitomi per quanto riguarda la diffrazione di raggi X.

Ci tengo a ringraziare il la sede di Vercelli del Politecnico di Torino, in particolare il Professor Avalle ed il Dottor L. Peroni, che mi hanno permesso di effettuare le prove di trazione e di registrare i filmati con la macchina fotografica ad alta velocità di scatto. A questo proposito un ringraziamento all'Ing. Manes, che ha registrato personalmente le prove, ed al Sig. Bedogni per aver seguito l'esito delle prove. Infine ancora un ringraziamento all' Ing. Zanantoni ed al Signor Bressan, presidente della Commissione Materiali e Tecniche del CAI, per avermi fornito parte del materiale utilizzato per la stesura dell'elaborato.