

Hochfunktionale leitfähige Beschichtungen aus CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtungen für intelligente Textilien (AiF 17109 N)

Autoren Dr. Erik Frank
Volker Bauch

Erschienen 31.08.2013

Zusammenfassung

Das Einbringen von Mikroelektronik in sogenannte intelligente Textilien (smart textiles) benötigt leitfähige Strukturen, an die höchste Anforderungen in Hinblick auf die Leitfähigkeit und die textile Integration gestellt werden.

Diese leitfähigen Strukturen werden nach dem Stand der Technik durch das Einarbeiten von metallischen Strukturen in das Grundtextil verwirklicht. Die Realisierung dieser Eigenschaften in einem einzigen textilen Material durch die Verwendung von leitfähigen Kunststoffen bietet ein enormes Potential im wachsenden Bereich intelligenter Textilien. Im Gegensatz zu konventionellen Kunststoffen mit ihren charakteristischen Eigenschaften und typischen Anwendungsfeldern beispielsweise als Isolatoren, zeigen sogenannte intrinsisch leitfähige Kunststoffe bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit metallähnliche Eigenschaften. Dies wird durch sogenannte „Dotierungen“ des konjugierten Elektronensystems und den dadurch entstehenden beweglichen Ladungsträger erreicht. Großtechnische Anwendungen selbstleitender Polymere als Fasermaterial werden jedoch durch fehlende thermoplastische Verarbeitbarkeit und geringe mechanische Eigenschaften eingegrenzt.

Als Alternative zu metallbasierten Systemen, in der Regel Metallfasern oder metallbeschichtete Synthetikfasern, kann eine leitfähige Beschichtung dienen, vorausgesetzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine preisgünstige Herstellung sind realisierbar.

Neben den intrinsisch leitfähigen Polymeren kommen auch Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) mit ihren bekannten, herausragenden Eigenschaften für diese Aufgabe in Betracht. Jedoch können diese Systeme für sich alleine auf Grund von Defiziten bei der Leitfähigkeit und der Beständigkeit bzw. durch hohe Herstellungskosten für sich alleine nicht mit Metallfasern konkurrieren.

Aus diesem Grund wurde in diesem Projekt eine Kompositbeschichtung, basierend auf Polypyrrol (PPy) und Carbon Nanotubes, auf einem Naturfaser-Textil untersucht. Dieses Coating soll neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit weitere Funktion wie beispielsweise eine homogene elektrische Beheizbarkeit, eine Abschirmung elektromagnetischer Strahlung und eine Energiespeicherung in sich vereinen. Das Problem der Freisetzung der CNTs in die Atmosphäre wird hierbei durch das Einbetten der Nanoteilchen in der Polypyrrolmatrix verhindert.

Die Darstellung von Polypyrrol erfolgte durch eine in-situ-Polymerisation direkt auf dem Baumwollgewebe. Die oxidative Polymerisation kann chemisch als auch elektro-chemisch durchgeführt werden. Auf Grund des nichtleitenden Substrats erfolgte die oxidative Polymerisation von Pyrrol nach der erstgenannten Methode mit einer Eisen(III)chlorid-Lösung. Es wurden verschiedene Beschichtungsvarianten durchgeführt, mit dem Ziel eine möglichst hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Beibehaltung der textilmechanischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials zu erreichen. In der optimierten Variante wurden die verwendeten CNTs mit Hilfe intensiver Ultraschallbehandlung in Wasser dispergiert und durch Aufsprühen homogen aufgetragen. Die anschließende gleichmäßige Polymerisation wurde mit Hilfe eines dip-coating-Prozesses verwirklicht. Zum Vergleich der Beschichtungsvarianten wurde auch jeweils eine reine Polypyrrolbeschichtung durchgeführt und analysiert.

Die Kompositbeschichtungen wurden unter anderem hinsichtlich ihres Oberflächenwiderstands, ihrer elektrischen Beheizbarkeit, ihres Abschirmverhaltens und ihrer Waschbeständigkeit untersucht. Der CNT-Zusatz zeigte in allen Bereichen eine Verbesserung der Eigenschaften. Weitere Optimierungen beispielsweise beim Dispergiervorgang, bei den Polymerisationsbedingungen oder eine Variation der Dotierungsreagenzien bieten großes Potential für eine zukünftige technische Anwendung.

1) Dispergieren von Carbon Nanotubes in pyrrolhaltigen Lösungen

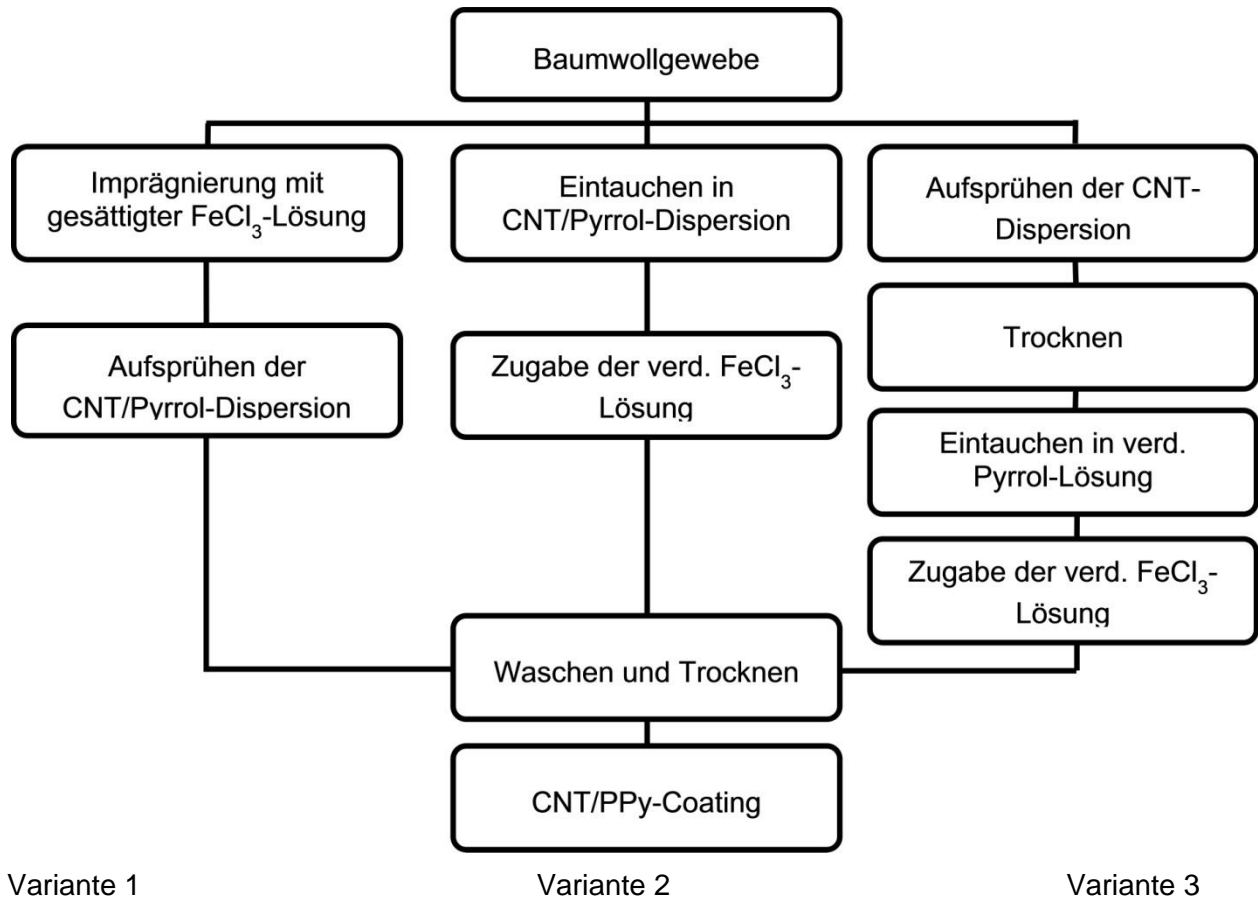
Es wurden Dispersionen von verschiedenen Carbon Nanotubes in Pyrrol oder in Mischungen von Pyrrol in Wasser oder Ethanol entsprechend der Projektplanung untersucht (Tabelle 1). Das verwendete Pyrrol ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) wurde vor der Verwendung destilliert. Die CNTs, das in AP 2 eingesetzte Eisen(III)chlorid Hexahydrat (J.T. Baker) sowie alle weiteren verwendeten Reagenzien wurden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Der CNT-Gehalt wurde anhand von Erfahrungswerten zwischen 0,25- 2 % variiert.

Im Projektverlauf wurde die Beschichtungsmethode in Hinblick auf die Leitfähigkeit und die textilmechanischen Eigenschaften der Kompositbeschichtungen optimiert, der Pyrrol/ CNT-Auftrag erfolgte demnach in zwei separaten Arbeitsschritten. Aus diesem Grund wurden zusätzlich wässrige CNT-Dispersionen untersucht.

Die Dispergierversuche wurden mit einem Ultraschall-Homogenisator in einem Eisbad durchgeführt. Die Dauer der Ultraschallbehandlung wurde zwischen 10 und 30 min variiert, der Gehalt an Dispergierhilfsmittel betrug 0,5 - 2 %. In reinem Pyrrol konnten bis zu bis zu 1 % CNTs mit Hilfe eines Ultraschall-Homogenisator dispergiert werden. Bei der Erhöhung des CNT-Gehalts ließ sich auch nach Optimierung der Ultraschallbehandlung keine zufriedenstellende Dispersion herstellen, es waren stets Agglomerate sichtbar.

Dispergierversuche mit alkoholischen Mischungen lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Verdünnte wässrige Pyrrol-Lösungen sowie rein wässrige Systeme konnten mit bis zu 1 % CNT dispergiert werden und waren über die Verarbeitungsdauer stabil. In Hinblick auf die Haltbarkeit zeigten wässrige Dispersionen im Vergleich zu verdünnten Pyrrol-Lösungen ausgesprochen gute Langzeitstabilitäten. Des Weiteren bieten wässrigen Dispersionen bei der Auftragung mittels Sprühtechnik zusätzliche Vorteile wie die einfachere Handhabung und die geringere Umweltbelastung. Im Laufe des Projekts stellte sich als gut geeigneter Dispergierprozess eine 20-minütige Ultraschallbehandlung der Carbon Nanotubes mit Tensidgehalten von 1 % heraus. Als Dispergierhilfsmittel bewährten sich Natriumdodecylsulfat und insbesondere Triton® X-100.

2) Beschichten von Naturfasergeweben mit CNT/Pyrrrol-Lösungen zur Ausbildung eines Nanokomposits



Das Arbeitsziel, eine homogene CNT/Polypyrrol-Beschichtung eines Naturfasergewebes unter der Beibehaltung der textilmechanischen Eigenschaften des Gewebes, wurde durch eine Optimierung der Arbeitsschritte und der Reaktionsbedingungen der in situ-Polymerisation realisiert. Das verwendete Baumwollgewebe (NINO AG, Nordhorn, Deutschland) besitzt ein Flächengewicht von 140 g/m². Es ist entschlichtet, mercerisiert und gesengt. Für die Beschichtungen wurden Proben mit einer Größe von 100 x 100 mm ausgestanzt und bis auf den ersten Teilschritt bei Variante 3 ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Das Aufsprühen der CNT-Dispersionen in den entsprechenden Arbeitsschritten wurde mit einer handelsüblichen Airbrush-Pistole mit Kompressor (Conrad Electronic SE, Hirschau, Deutschland) durchgeführt.

Aufgrund der leichteren Steuerung der Reaktionsbedingungen wurde die Beschichtung des Baumwollgewebes mit einem dip-coating-Prozess untersucht (Variante 2). Das Gewebe wurde hierbei direkt in eine CNT/Pyrrrol-Dispersion (0,2 mol/l) getaucht und nach einer Einwirkzeit von 0,5 h mit einer verdünnten Eisen(III)chlorid-Lösung (0,3 mol/l) versetzt. Die beschichteten Gewebe wurden nach 2,5 h im Eisbad analog zur ersten Methode 2- 3mal mit heißem Wasser und Aceton ausgewaschen und getrocknet.

Diese dip-coating-Methode führte ebenfalls zu leitfähigen Beschichtungen, die neben verbesserten elektrischen Leitfähigkeiten auch eine erhebliche Verbesserung der textilmechanischen Eigenschaften zeigten. Dies spiegelte sich auch optisch in einer homogenen Schwarzfärbung der Probe unter Beibehaltung der Oberflächenstruktur des Ausgangsmaterials wider. Ein Vergleich mit einer reinen Pyrrrol-Lösung statt den eingesetzten CNT/Pyrrrol-Dispersionen zeigte jedoch, dass die zugesetzten Carbon Nanotubes praktisch keine messbare Verbesserung des elektrischen Widerstandes ergaben.

Um einen definierten CNT-Auftrag auf dem textilen Substrat gewährleisten zu können wurde dieser Prozess nochmals optimiert. Diese dritte Methode kombiniert die Auftragstechniken der beiden vorangegangenen Beschichtungsprozesse in zwei getrennten Schritten. Die Carbon Nanotubes wurden in Form von wässrigen Dispersionen mittels Sprühtechnik (Airbrush) auf das Baumwollgewebe aufgebracht. Das Gewebe wurde zuvor für einen homogenen CNT-Auftrag mit Isopropanol imprägniert. Nach einem Trocknungsschritt wurde das CNT-beschichtete Textil in eine verdünnte Pyrrrol-Lösung (0,2 mol/l) getaucht und anschließend mit einer verdünnten Eisen(III)chlorid-Lösung (0,3 mol/l) analog zur zweiten Methode versetzt. Die Aufreinigung erfolgte analog zu den beiden vorangegangenen Methoden.

Die lichtmikroskopische Aufnahme (Zeiss Axioskop, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) des Faserquerschnitts in Abbildung 2 zeigt die Kompositbeschichtung als dünne homogene schwarze Schicht auf der Oberfläche der Cellulosefaser. Die Beschichtung erfolgte nach Variante 3 mit separaten CNT-Auftrag (0,5 % L-MWNT-1030, NTP). Die Graufärbung des Faserinneren lässt auf eine Infiltration des Pyrrrols vor Zugabe des Eisen(III)chlorids schließen. In der Faser ist das sogenannte Lumen als schwarzes Zentrum zu erkennen. In der höheren Auflösung der REM-Aufnahme (Zeiss Auriga, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) ist das Lumen als kompakter Spalt sichtbar. Das Komposit zeigt sich als einheitliche und kompakte Schicht ohne Risse mit teilweise anhaftenden Beschichtungsrückständen.

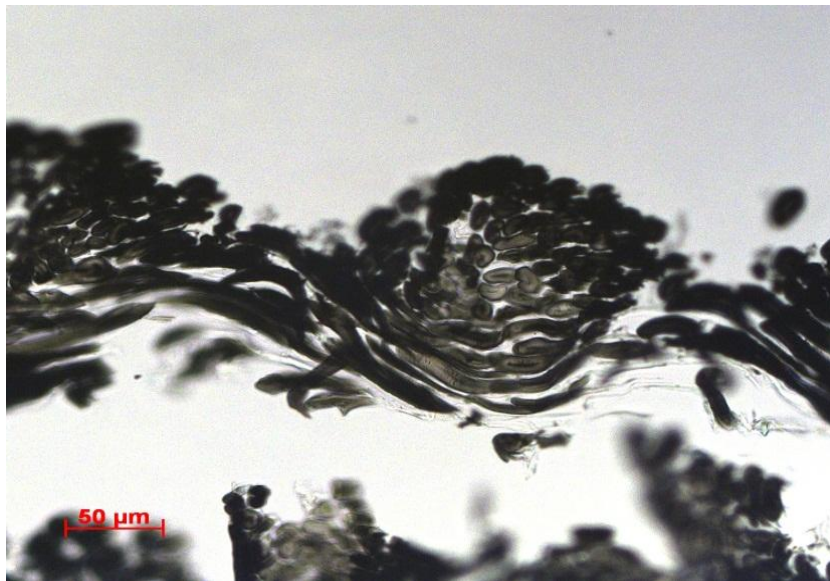


Abbildung 1: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtung auf Baumwolle.

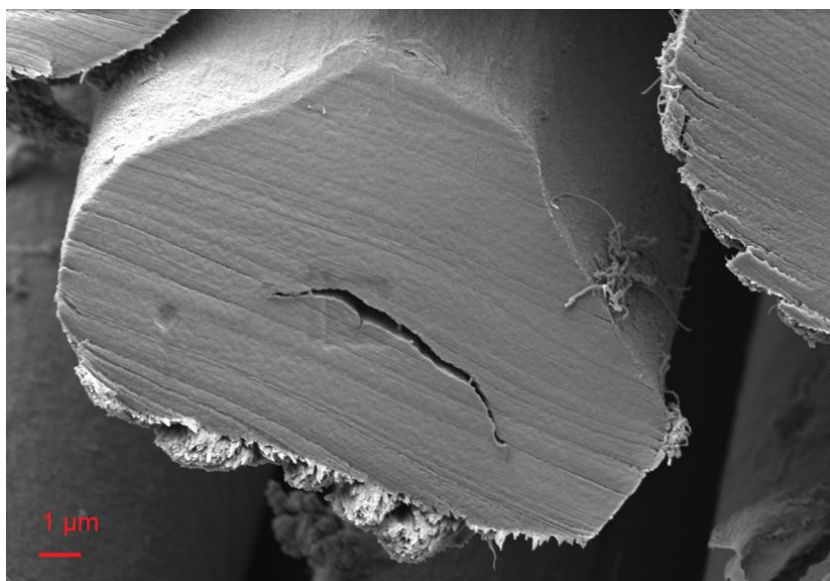


Abbildung 2: REM-Aufnahme des Querschnitts eines beschichteten Baumwollfilaments.

Die Untersuchung der textilmechanischen Eigenschaften umfasste die Messungen der Biegesteifigkeit und der Dauerbiegesteifigkeit. Die Biegesteifigkeit wurde an einem Testgerät der Firma Karl Frank GmbH (Weinheim, Deutschland) gemessen.

Die Messungen bestätigten den haptischen Eindruck. Die erste Beschichtungsvariante fällt mit einer relativ steifen Haptik im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf. Die erhöhten Biegekräfte

spiegeln diesen Eindruck wider. Die in-situ Polymerisationen des Pyrrols über einen dip-coating-Prozess (Variante 2 und 3) lieferten dagegen bessere Werte, die nur geringfügig über denen der unbeschichteten Baumwolle lagen. Der geringe CNT-Gehalt in der Kompositbeschichtung nach Variante 2 zeigte sich hier in der identischen Biegesteifigkeit im Vergleich zur reinen Polypyrrolbeschichtung (vgl. Arbeitspaket 4). Der separate CNT-Auftrag in der dritten Beschichtungsvariante zeigt im Gegensatz zu reinen unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellten Polypyrrolbeschichtung einen minimalen Anstieg der Biegekraft der jedoch in der Praxis den Griff des beschichteten Baumwollgewebes nicht negativ beeinflusst (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der Beschichtungsmethoden bezüglich Biegekraft und Biegesteifigkeit

Probe	Biegekraft F [mN]	Biegesteifigkeit [mNcm ²]
BW unbehandelt	5,0	1,1
PPy (Var. 1)	14,0	3,2
PPy (Var.2 bzw. 3)	5,7	1,3
0,5 % CNT/PPy (Var.1)	17,5	4,0
0,5 % CNT/PPy (Var.2)	5,8	1,3
0,5 % CNT/PPy (Var.3)	7,2	1,6

Die Dauerbiegesteifigkeit wurde mit einem Bally-Flexometer (DIN 53351) durchgeführt und lichtmikroskopisch (Stereomikroskop, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) ausgewertet. Die rasche Polymerisation und die schwierige Reaktionskontrolle bewirken bei Variante 1 die Bildung einer nahezu geschlossenen Schicht des Nanokomposits, die nach ca. 60.000 Zyklen deutliche Beschädigungen an der stark beanspruchten Biegestelle aufweist. Ein völlig anderes Bild zeigt sich dagegen bei Beschichtungsvariante 2 und 3. Die gute Reaktionskontrolle und die langsame Abscheidung des Polypyrrols mit Hilfe des dip-coating-Verfahrens ergaben relative dünne Schichten unter Beibehaltung der textilen Oberflächenstruktur. Nach 100.000 Zyklen konnten keine Schädigungen an den Biegestellen festgestellt werden.

3) Untersuchung der Beschichtungen durch Raman-Mikroskopie

An ausgewählten beschichteten Textilproben nach Variante 3 wurden Raman-Messungen vorgenommen. Im lichtmikroskopischen Bild wurden die Fasern zuerst an Ihrer Oberfläche erfasst. Die Fasern erschienen leicht texturiert mit „dunkleren“ Bereichen durchsetzt, wobei hier Bereiche geringerer Reflektivität gemeint sind.

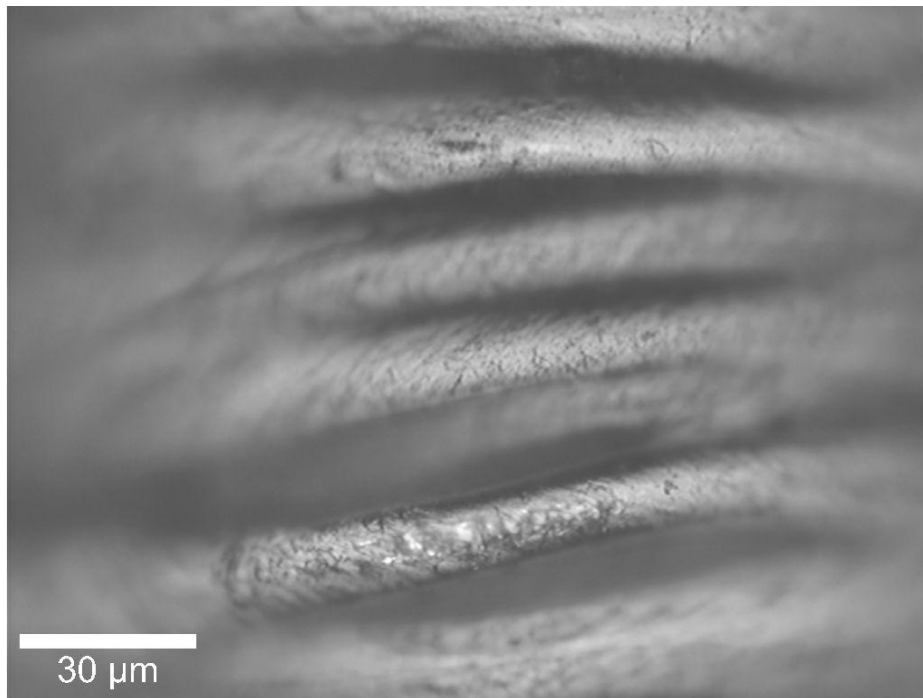


Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Faseroberflächen eines beschichteten Baumwollgewebes (Variante 3).

In einer zweiten Aufnahme wurde ein größerer dunklerer Bereich ausgewählt. Vom inneren Bereich der Aufnahme wurde ein Bildausschnitt von ca. 10x10 unter Anregung eines Lasers mit 532 nm angeregt und die Raman-Emissionen dieses Bereiches abgescannt und den zugehörigen Raman-Summenspektren. Das grüne Spektrum zeigt einen erhöhten Anteil an CNT-Agglomeraten während das rote Spektrum hauptsächlich Polypyrrol zeigt.

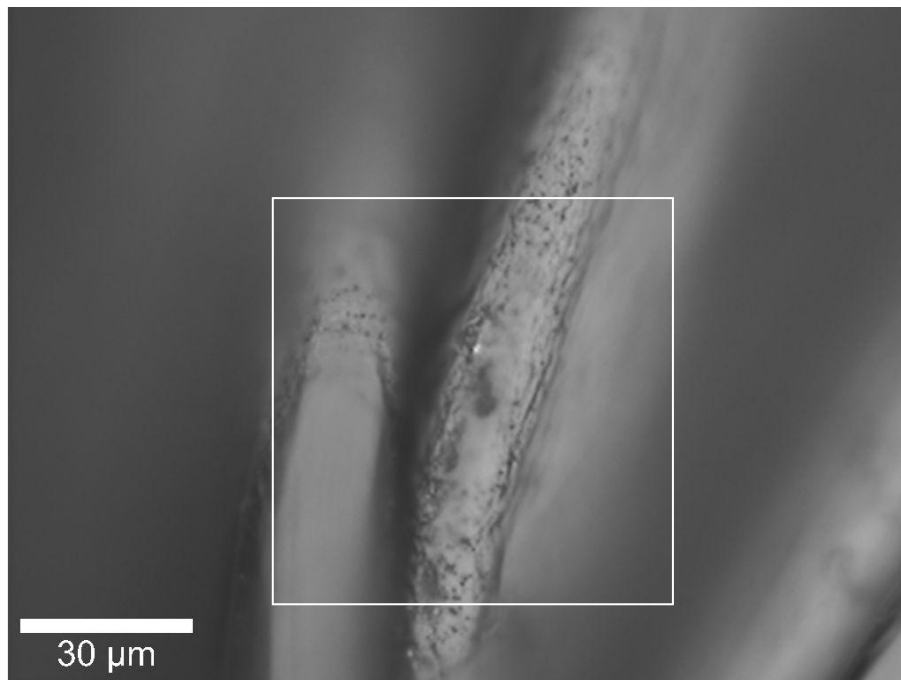


Abbildung 4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Faseroberflächen eines beschichteten Baumwollgewebes (Variante 3)

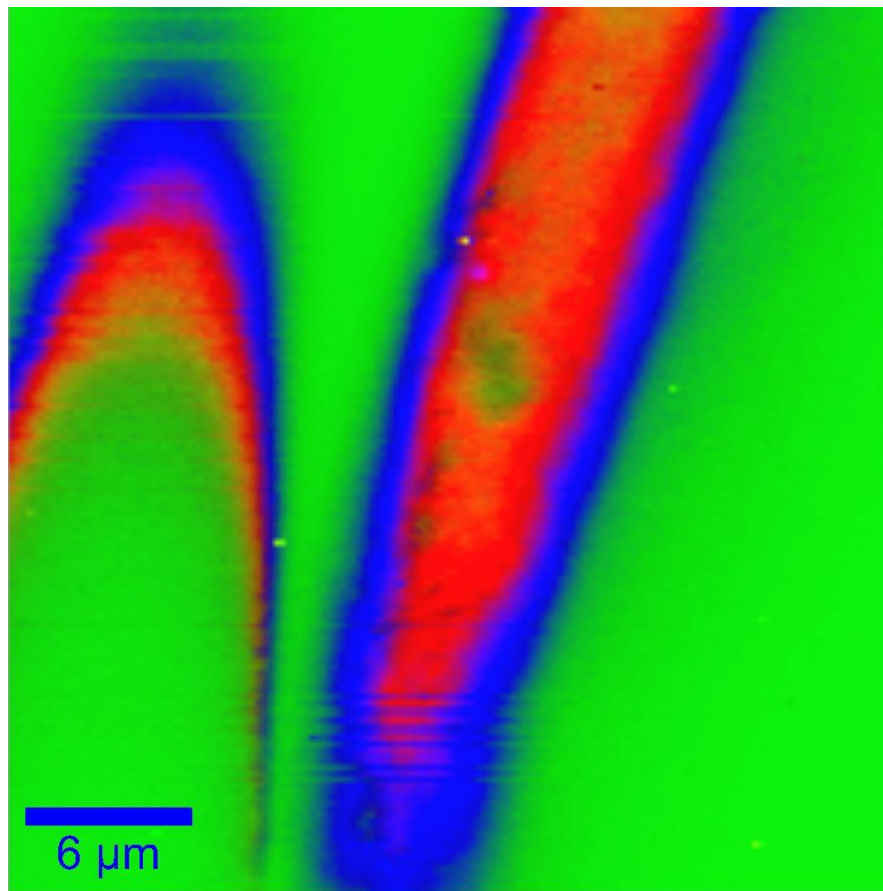


Abbildung 5: Farbcodierte Aufnahme der Raman-Emissionen der Faseroberflächen eines beschichteten Baumwollgewebes (Variante 3).

4) Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und Beheizbarkeit

Die Gewebeprouben im Projekt zeigten einen reproduzierbaren Widerstandswert, der in Anwesenheit der CNTs wesentlich bessere und gleichförmigere Widerstandswerte aufwies als bei reinen Polypyrrol-Beschichtungen.

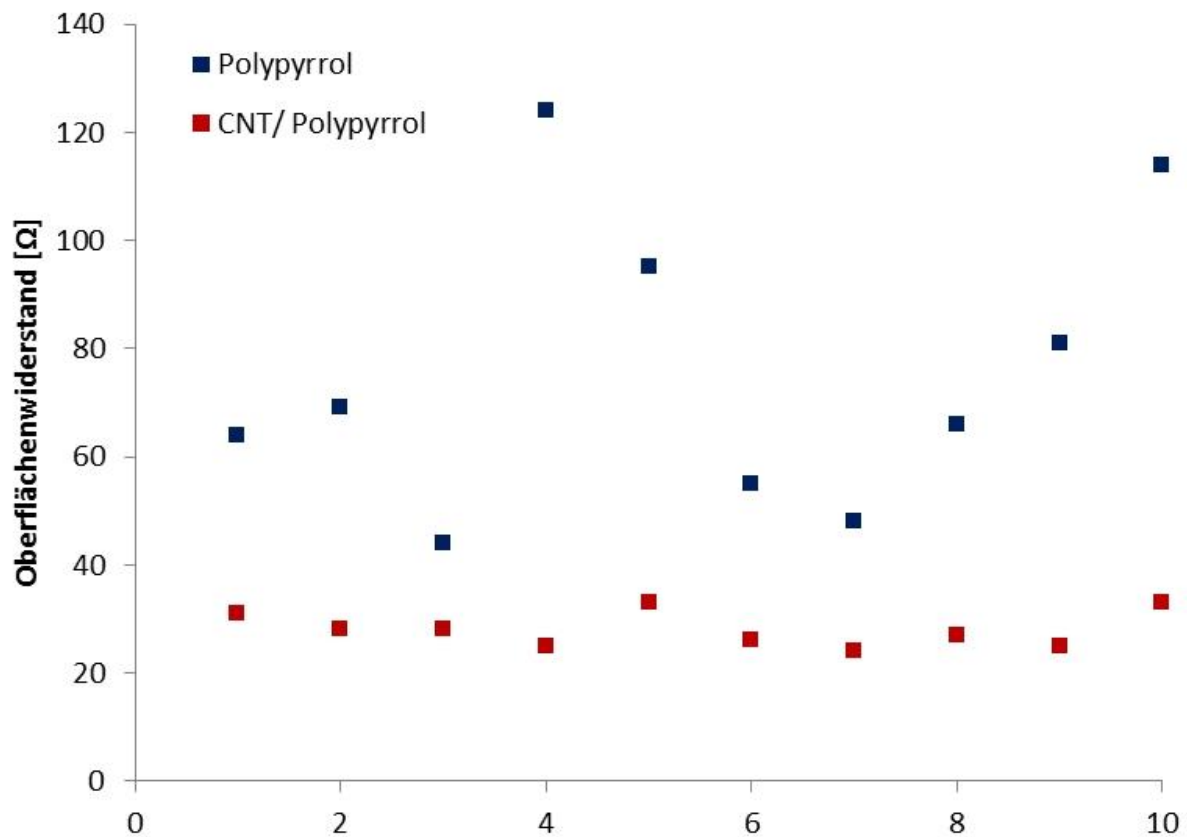


Abbildung 6: Reproduzierbarkeit der Oberflächenwiderstände von CNT/Polypyrrol (0,5 %, CarboDis TN)- und reinen Polypyrrol-Coatings

Die elektrische Beheizbarkeit der beschichteten Baumwollgewebe (100 x 100 mm) wurde mittels einer IR-Kamera (A325, FLIR systems, Wilsonville, Oregon, USA) untersucht.

Die Proben zeigten nach Anlegen einer elektrischen Spannung über zwei gegenüberliegende Elektroden eine homogene Wärmeverteilung. Der Temperaturgradient auf dem Gewebe wurde entlang zweier Diagonalen aufgezeichnet und gemittelt.

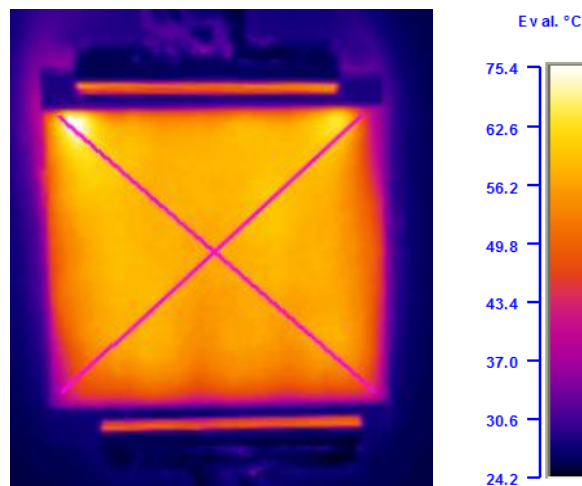


Abbildung 7: Homogene Wärmeverteilung eines CNT/Polypyrrol-beschichteten Baumwollgewebes (0,5 % Baytubes® C 150HP, Variante 3) bei einer angelegten Spannung von $U=12\text{ V}$ nach 90 s. Die Temperaturen wurden entlang der beiden Diagonalen bestimmt und gemittelt.

Ab Spannungen von $U = 2\text{ V}$ stiegen die Temperaturen der Proben stark an. Der Vergleich zwischen einer reinen Polypyrrol-Beschichtung und einem CNT/Polypyrrol-Komposit zeigt deutliche Unterschiede in den gemittelten Temperaturen und Stromstärken. Die CNT/Polypyrrol-Compositbeschichtungen wiesen hierbei deutlich höhere Endtemperaturen auf als reine Polypyrrol-Coatings.

Tabelle 3: Gemittelte Temperaturen einer reinen Polypyrrol (links)- und einer CNT/Polypyrrol- Beschichtung (0,5 % CarboDis TN, Variante 3) (rechts) bei Anlegen einer Spannungsreihe (Kettrichtung, Spannungserhöhung nach jeweils 90 s).

U [V]	I [A]	T [°C]	I [A]	T [°C]
2	0,04	24,1	0,11	25,1
4	0,10	26,0	0,24	29,9
6	0,17	30,4	0,39	39,4
8	0,23	36,5	0,55	52,8
10	0,29	45,4	0,72	69,3
12	0,35	55,7	0,90	88,3

Bei der elektrischen Beheizbarkeit verschiedener Kompositbeschichtungen (Variante 3) sowie reiner Polypyrrol-Beschichtungen konnte eine starke Abhängigkeit der elektrischen Beheizbarkeit von der Kett- und Schussrichtung des textilen Substrats festgestellt werden. In Kett-richtung erreichten die Kompositbeschichtungen, basierend auf im Labormaßstab hergestellten CNT-Dispersionen, Temperaturen von 60 - 70 °C bei einer angelegten Spannung von $U = 12 \text{ V}$. Die Beschichtungen, die mit der käuflich erworbenen CNT-Dispersion hergestellt wurden, erreichten unter identischen Bedingungen über 80 °C. Die zum Vergleich durchgeführten Messungen mit reinen Polypyrrol-Beschichtungen zeigten mit ca. 50 °C deutlich niedrigeren Endtemperaturen (Abbildung 8 und 9).

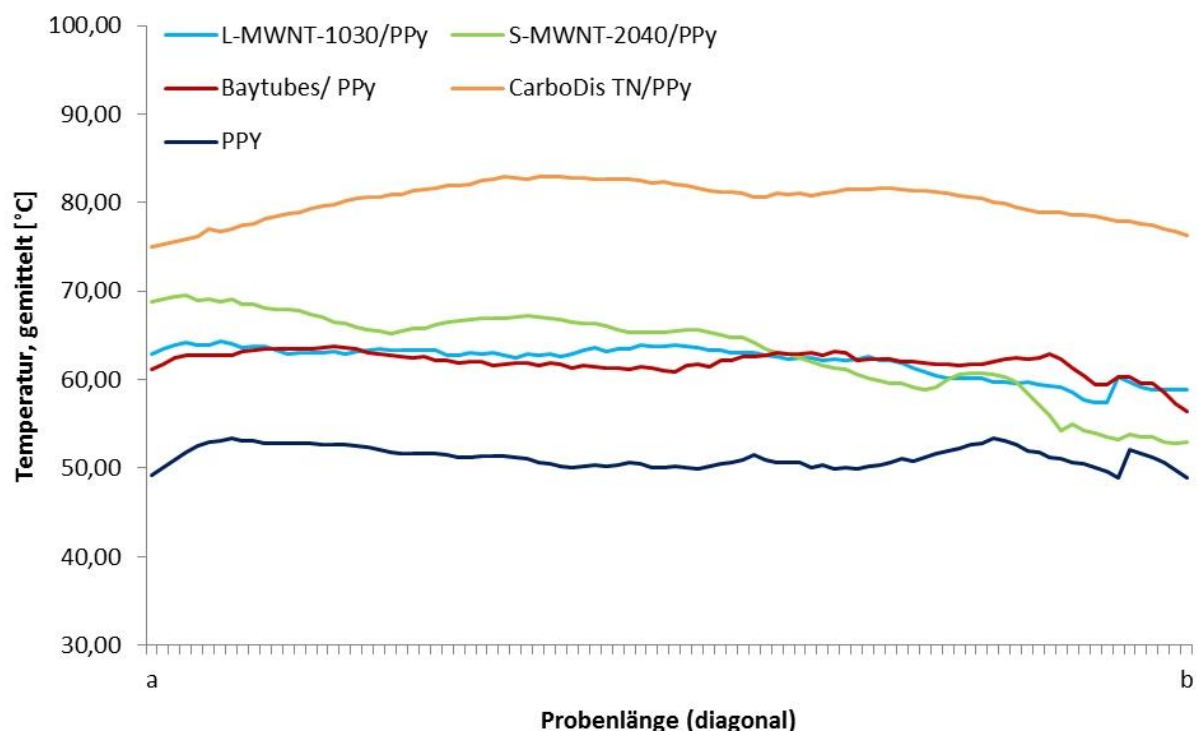


Abbildung 8: Vergleich der Wärmeverteilung von beschichteten Proben (Variante 3) bei einer angelegten Spannung von $U = 12 \text{ V}$ nach 90 s in Kett-richtung.

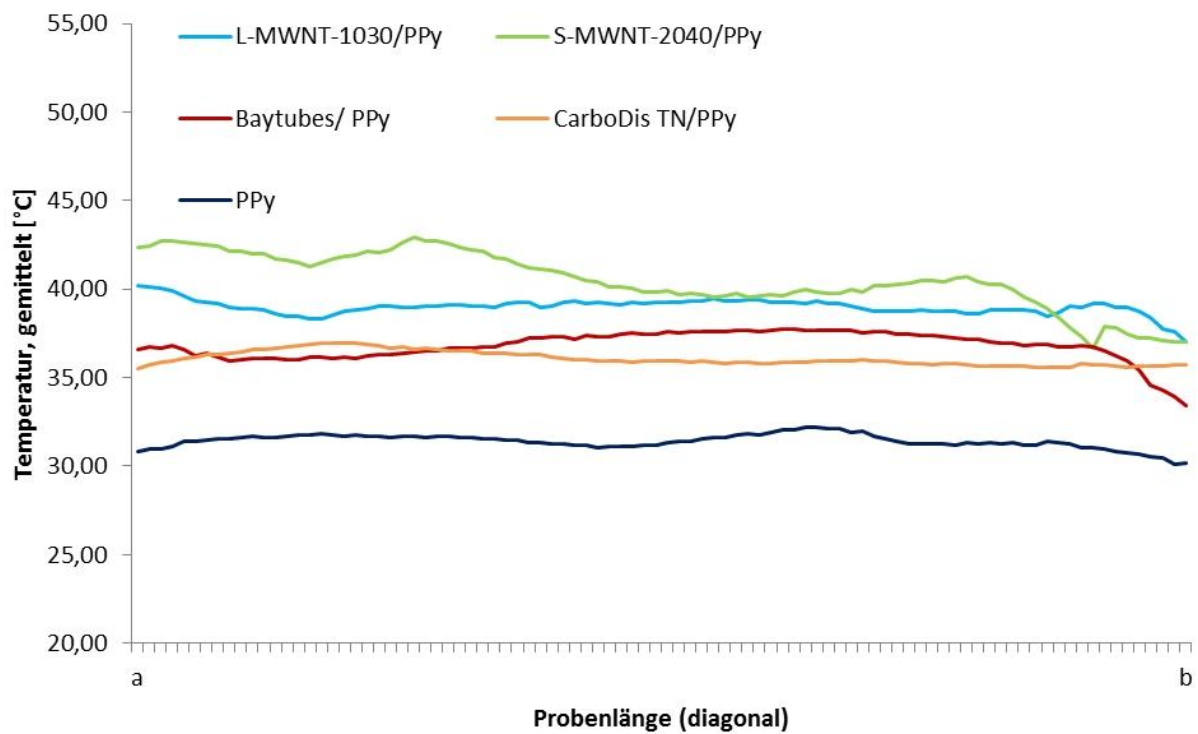


Abbildung 9: Vergleich der Wärmeverteilung von beschichteten Proben (Variante 3) bei einer angelegten Spannung von $U=12\text{ V}$ nach 90 s in Schussrichtung.

5) Untersuchung des Abschirmverhaltens gegenüber elektromagnetischer Strahlung

Das Abschirmverhalten der Kompositbeschichtungen bezüglich elektromagnetischer Strahlung wurde mit Hilfe eines Spektrumanalysators (Willtek 9102 Handheld Spectrum Analyzer, Aeroflex GmbH, Ismaning, Deutschland) im Frequenzbereich von 1 - 4 GHz durchgeführt. Da die verwendete 1800 MHz-Antenne den unteren Bereich nicht vollständig abdeckte, wurde für diesen Bereich zusätzlich eine 900 MHz-Antenne verwendet. Die Baumwollproben (100 x 210 mm) wurden nach Variante 3 hergestellt. Anschließend wurde das Gewebe in Längsrichtung gefaltet und vernäht, sodass eine längliche Tasche entstand, die als Schutzhülle bei der Messung über die Sendeantenne gezogen wurde (Abbildung 10). Die Abschwächung des Signals wurde aufgezeichnet.

Die Messwerte sind in nachfolgender Abbildung dargestellt. Erwartungsgemäß sind die Signalstärken der freilegenden Sendeantenne und der mit reinem Baumwollgewebe umhüllten nahezu deckungsgleich. Die beiden Kompositbeschichtungen, die sich durch einseitiges (CNT/ PPy a) bzw. beidseitiges Auftragen (CNT/ PPy b) der CNT-Dispersion unterscheiden weisen eine deutlich verringerte Signalstärke auf. Die Ergebnisse zeigen, dass das beidseitige Aufbringen der CNTs (Airbrush) in bestimmten Frequenzbereichen eine minimal verbesserte Abschirmung aufweist, d.h. im Umkehrschluss man kann gute Abschirmungen wie in diesem Fall im Bereich von > 20 dB schon mit einer einseitigen dünnen CNT-Auftragung erreichen. Um den Einfluss der CNTs zu verdeutlichen wurden zusätzlich reine Polypyrrol-Beschichtungen identisch hergestellt und vermessen. Diese erreichen jedoch über einen großen Frequenzbereich nicht die Abschirmleistung der Kompositbeschichtungen.

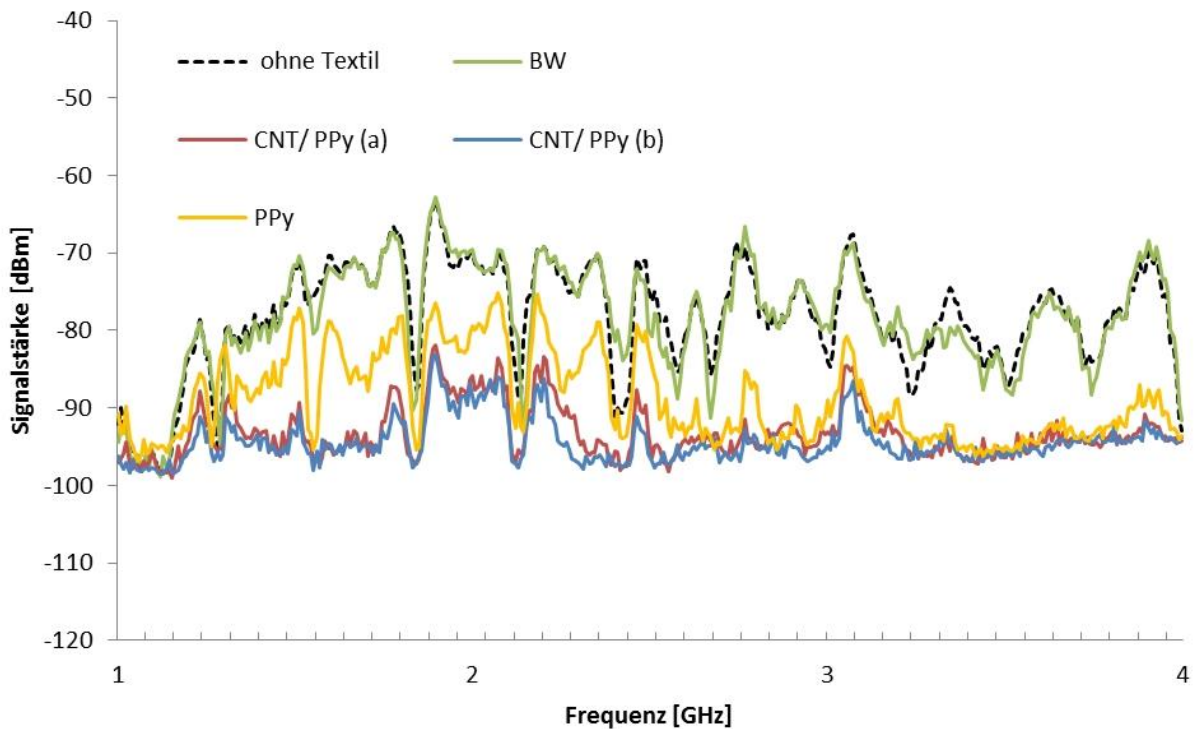


Abbildung 10: Vergleich der Signalstärken bei freiliegender und abgedeckter Sendeantenne (1800 MHz). Die beiden Kompositbeschichtungen unterscheiden sich durch einseitiges (CNT/PPy a) bzw. beidseitiges Auftragen (CNT/PPy b) der CNT-Dispersion.

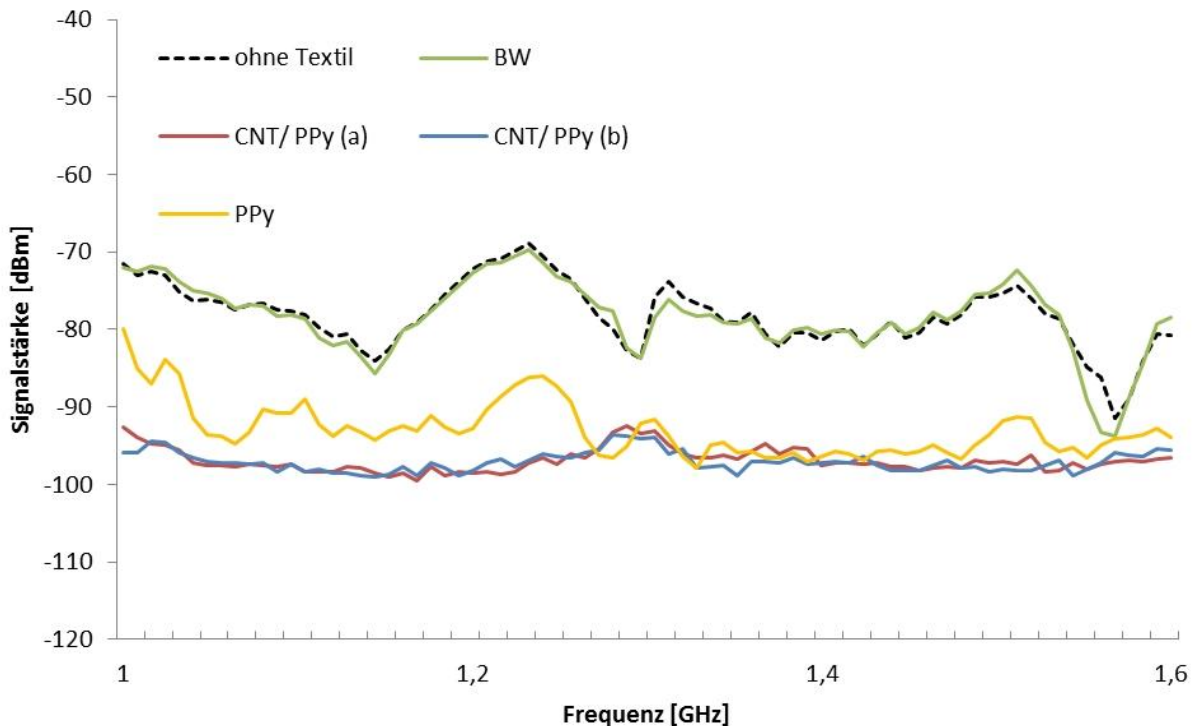


Abbildung 11: Vergleich der Signalstärken bei freiliegender und abgedeckter Sendeantenne (900 MHz). Die beiden Kompositbeschichtungen unterscheiden sich durch einseitiges (CNT/PPy a) bzw. beidseitiges Auftragen (CNT/PPy b) der CNT-Dispersion.

6) Untersuchung der beschichteten Materialien auf ihre Eignung als Kondensator/ Energiespeicher

Durch geeignete Dotierungen mittels redoxaktiven Additiven sind leitfähige Polymere in der Lage erhebliche Energiemengen zu speichern. Obwohl in diesem Projekt kein Hauptaugenmerk auf diese Eigenschaft gelegt wird, wurden grundlegende Arbeiten geleistet. Geeignete Dotierungsmittel sind literaturbekannt wie beispielsweise das Dinatriumsalz der 5,5'-Indigodisulfonsäure (Indigocarmin, IC) sowie das Diammoniumsalz der 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonsäure (ABTS). Beide Farbstoffe sind kommerziell verfügbar. Indigocarmin wird unter anderem als pH-Indikator oder als Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt (E132), ABTS findet als Detektionsmittel bei biochemischen Reaktionen Anwendung.

Als Metallgewebe wurde ein glattes Quadratmaschengewebe aus nichtrostendem Stahl mit einer Maschenweite von $w = 0,056$ mm und einen Drahtdurchmesser von $d = 0,016$ mm (Spörl

SD-PLUS 56/16, Spörl KG, Sigmaringendorf, Deutschland) verwendet. Die Metallgewebe wurden vor der Abscheidung mit Aceton abgespült, im Ultraschallbad mit verdünnter Salzsäure (0,5 mol/L) für 2- 3 min behandelt und anschließend mit Wasser abgespült. Die entsprechenden Farbstoffe wurden in verschiedenen Verhältnissen in verdünnter Pyrrol-Lösung (0,2 mol/l) gelöst. Um den Einfluss des Einbaus von Fremdionen in die Polypyrrolmatrix zu vermeiden, wurden keine weiteren Elektrolyte zur Lösung hinzugefügt. Die elektrochemische Abscheidung der jeweiligen Halbzelle erfolgte homogen innerhalb von 5- 10 min bei Spannungen bis $U= 6$ V. Das abgeschiedene redoxaktive Polypyrrol (ca. 35 x 30 mm) ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



Abbildung 12: Metallgewebe (Spörl SD-PLUS 56/16) vor (links) und nach der elektrochemischen Abscheidung von PPy/IC (rechts).

Nach der Abscheidung wurden die entsprechenden Halbzellen mit Wasser abgespült und anschließend in verdünnter Salzsäure (0,2 mol/l) Lade- und Entladevorgängen unterzogen. Hierbei wurden die Halbzellen bei einer angelegten Spannung von $U= 1$ V für 1 min geladen und anschließend erfolgte die Aufzeichnung der messbaren Stromstärke gegen die Zeit. Die Strommessungen erfolgten mit einer Source-Meter-Einheit (SourceMeter® 2400, Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA). Ein Vergleich der hergestellten Polypyrrolschichten auf Metallgewebe mit dem auf einfachem Stahlblech als Elektrodenmaterial abgeschiedenen Material zeigt unter identischen Abscheidungs- und Ladebedingungen ein erhöhtes

Speicherpotential auf Grund der vergrößerten Oberfläche des Gewebes. Die redoxaktiven Schichten wurden in diesem Fall mit den jeweiligen Farbstoffen in 0,2 mol/l Pyrrol im Stoffmengenverhältnis 1:8 bei einer Spannung von $U = 6 \text{ V}$ innerhalb von 5 min abgeschlossen, unter den genannten Bedingungen einem Ladevorgang unterzogen und vermessen.

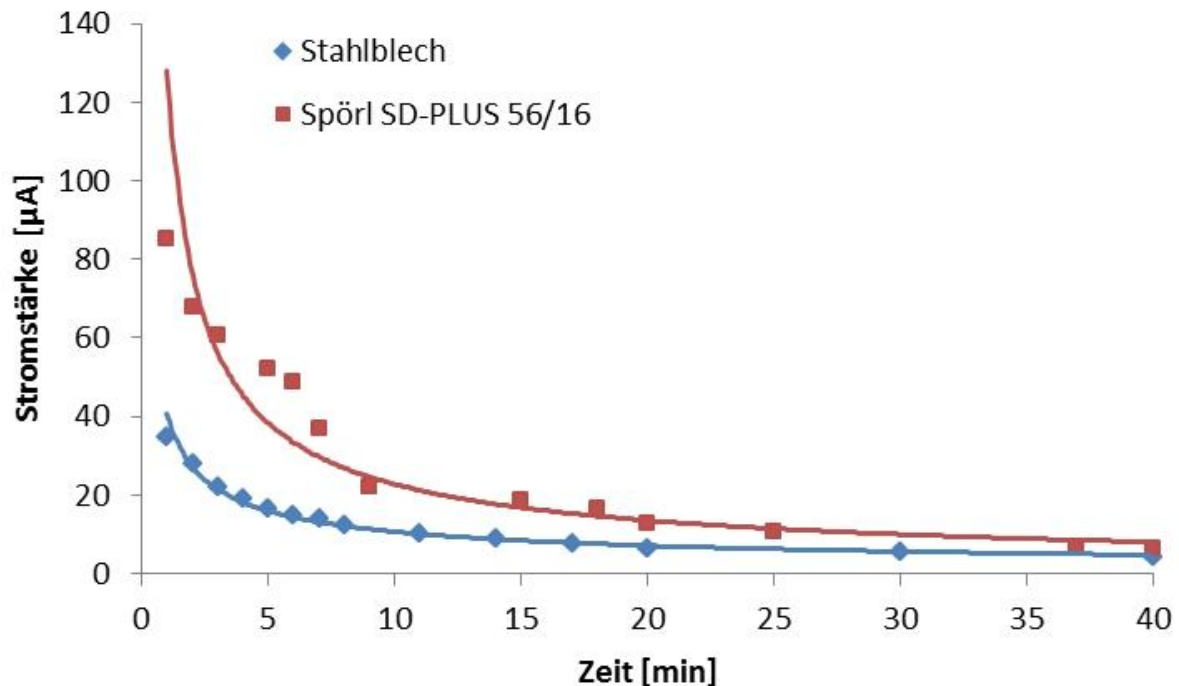


Abbildung 13: Entladung des PPy/ABTS-PPy/IC-Systems (Halbzellen jeweils 30 x 35 mm) in verdünnter Salzsäure (0,2 mol/l).

7) Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit des beschichteten Materials

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt der hergestellten Kompositbeschichtungen ist ihre Wärmeleitfähigkeit. Die Untersuchungen sollen zeigen in wie weit die hohe Wärmeleitfähigkeit der Carbon Nanotubes in den CNT/PPy-Kompositbeschichtungen zum Tragen kommt. Die Messanordnung besteht aus einem Peltierelement und einem flächigen Temperatursensor, zwischen die eine entsprechende Probe gepresst wird. Die beschichteten Gewebe (100x 100 mm) wurden mehrfach gefaltet, um einen gewissen Abstand des Temperatursensors zur Wärmequelle zu wahren und Fehler durch Wärmeströmungen zu verringern. Es wurden Vergleichsmessungen von unbehandeltem Baumwollgewebe (Referenz), CNT- und CNT/Polypyrrol-beschichteter Baumwolle bei einer eingestellten Temperatur des Peltierelements von $T = 50 \text{ °C}$

untersucht. Die Untersuchungen ergaben mit gemessenen Temperaturunterschieden $\Delta T < 1$ K keine merklichen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Gewebeproben.

8) Untersuchung der Permanenz und der Oxidationsbeständigkeit bei Waschprozessen

Die Kompositbeschichtungen wurden nach den DIN-Normen DIN EN 20105-C01, -C02, -C03, -C04, -C05 und nach DIN 54015 gewaschen (Labomat, Werner Mathis AG, Oberhasli, Schweiz). Diese Waschprozesse im Temperaturbereich von 40- 95 °C stellen in Kombination mit stark oxidativen Waschsubstanzen für leitfähige Polymere eine enorme Belastung dar. Verschiedene Deaktivierungseffekte im konjugierten π -Elektronensystem können letztendlich zum Verlust der elektrischen Leitfähigkeit führen. Um das Ausmaß der Leitfähigkeitsabnahme zu untersuchen, wurde der Oberflächenwiderstand jeweils direkt vor und nach dem entsprechenden Waschprozess gemessen. Weiterhin wurden reine Polypyrrol-Beschichtungen unter identischen Bedingungen behandelt um den Einfluss der Carbon Nanotubes zu bewerten.

Die Massenkonzentration der Seifenlösung betrug bei den durchgeführten Waschprozessen jeweils 5 g/l und das Flottenverhältnis betrug jeweils 50:1. Die Waschprozesse ≥ 60 °C enthielten noch 2 g/l Natriumcarbonat. Bei den 95 °C-Wäschen wurden zusätzlich noch Edelstahlkugeln eingesetzt, die für eine erhöhte mechanische Beanspruchung sorgten. Der Peroxid-Waschprozess wurde nach DIN 54015 mit Natriumperborat (0,8 g/l) durchgeführt. Nach den Wäschen wurden die Proben entsprechend den Normen mit reichlich Wasser und anschließend Aceton ausgewaschen.

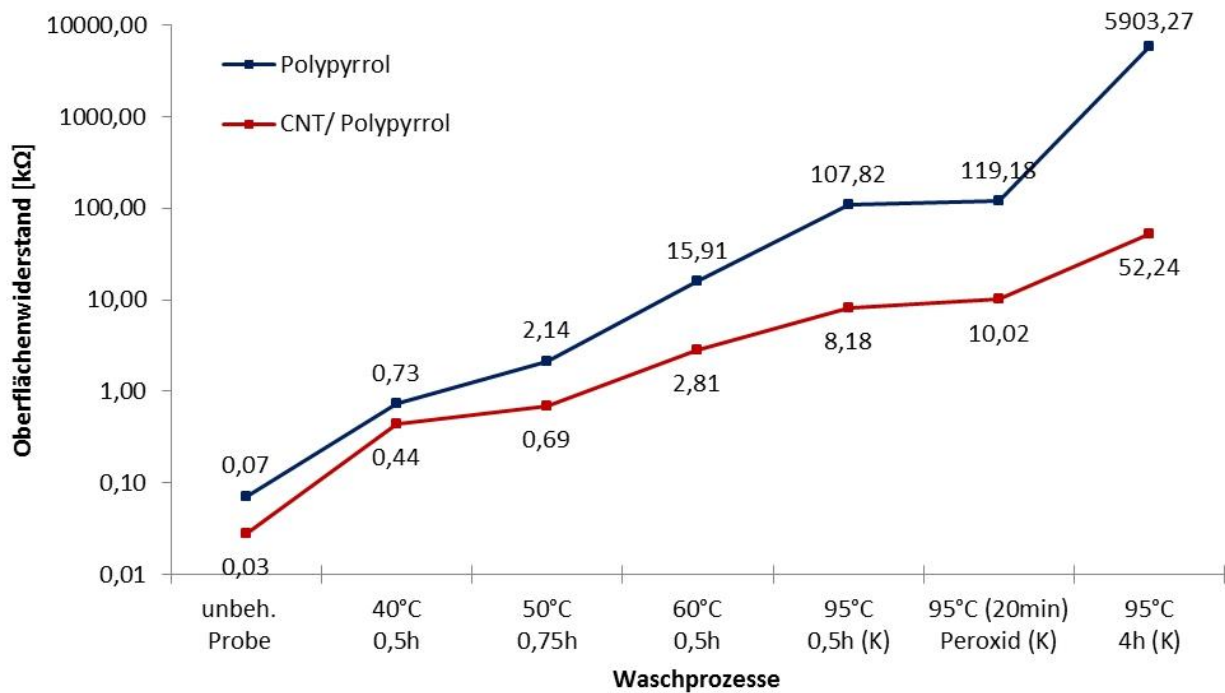


Abbildung 14: Vergleich des elektrischen Oberflächenwiderstands einer reinen Polypyrrol- und einer CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtung (0,5 % CarboDis TN, Variante 3) nach genormten Waschprozessen (K: mit Kugeln)

Bei allen Proben konnte nach den jeweiligen Waschprozessen noch ein Oberflächenwiderstand gemessen werden. Dieser stieg erwartungsgemäß bei den Waschprozessen mit höherer Temperatur an. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Waschflotte zeigte sich deutlich im Peroxid-Waschtest, bei dem bereits nach 20 min höhere elektrische Widerstände gemessen wurden als bei den Proben nach der halbstündigen 95 °C-Wäsche ohne Peroxidzusatz. Der deutlich geringere Anstieg der Widerstandswerte der CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtungen im Vergleich zu den reinen Polypyrrol-Beschichtungen spricht für eine gute Haftung der Nanoröhren in der Polypyrrol-Matrix. Beispielsweise beträgt der elektrisch Oberflächenwiderstand nach einer 4-stündigen 95 °C-Wäsche bei der Kompositbeschichtung ca. 52 kΩ, die der reinen Polypyrrol-Beschichtung ca. 6 MΩ.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17109 N der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117
Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und
-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und
Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages gefördert.

Unser Dank gilt weiterhin den am Projekt über den Projektbegleitenden Ausschuss
mitwirkenden Firmen.

Der Abschlussbericht zum Vorhaben „Hochfunktionale leitfähige Beschichtungen aus
CNT/Polypyrrol-Kompositbeschichtungen für intelligente Textilien“ (AiF 17109 N) ist am Institut
für Textilchemie und Chemiefasern, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Erik Frank (erik.frank@itcf-denkendorf.de)