

Elektrisch leitfähige, textile Bikomponentenfasern auf Basis von Polymer-Nanoverbundwerkstoffen

IGF-Vorhaben 18005 N

D. Lellinger, D. Kunkel, S. Stock und I. Alig

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt, E-Mail: dirk.lellinger@lbf.fraunhofer.de

B. Weise und J. Mroszczok

Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen, Otto-Blumenthal-Str. 1, 52074 Aachen

Einleitung

Ein Trend in der heutigen, digital vernetzten Welt ist die Integration von Elektrik oder Elektronik in Funktionstextilien (engl: „smart textiles“, „smart clothes“, „wearable electronics“). Häufig müssen dabei elektrische Signale zu einer Auswerteeinheit weitergeleitet werden oder in die Bekleidung integrierte Sensorik und andere Funktionseinheiten mit Strom versorgt werden. Die Anforderungen an geeignete elektrische Leiter sind dabei hoch: Sie müssen eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um Signale und Strom möglichst verlustarm übertragen zu können. Weiterhin muss die Integrierbarkeit in Textilien gegeben sein.

Konzept elektrisch leitfähige Bikomponentenfasern

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer neuartigen, intrinsisch leitfähigen Faser bestehend aus zwei Polymeren in Kern-Mantel-Geometrie (Abb. 1). Als Mantelpolymer sollte ein Polymer verwendet werden, welches bereits in Bekleidungsstücken Anwendung findet und die Faser nach außen hin elektrisch isoliert. Um die Leitfähigkeit des Kerncompounds zu erreichen, sollten kohlenstoffbasierte Nanoadditive wie Leitruß (CB) und/oder Kohlenstoffnanoröhren (CNT) zum Kernpolymer zugemischt werden.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit sollte die neu entwickelte Faser hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit oder Elastizität mit konventioneller Textilfasern vergleichbar sein.

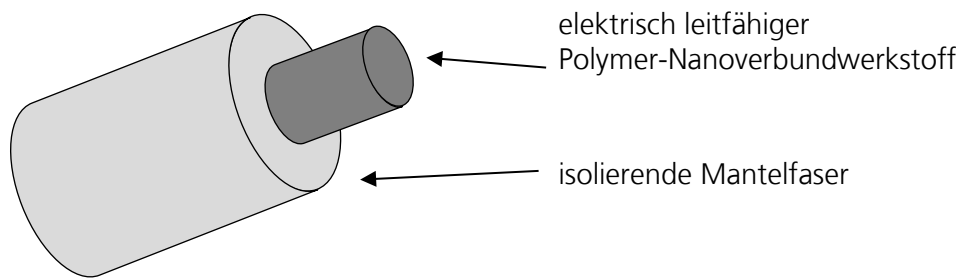


Abbildung 1: Zweikomponentige Ausführung des leitfähigen Garns

In ersten Schritt war hierzu ein geeignetes Kerncompound mit hinreichender Leitfähigkeit zu entwickeln und ein Mantelmaterial auszuwählen, das eine deutlich höhere Schmelztemperatur als das Kerncompound besitzt.

Bei der Entwicklung der Bikomponentenfaser sollte von vornherein die gesamte Prozesskette (Abb. 2) vom Compoundieren, Schmelzspinnen und Verstrecken bis hin zum nachträglichen Tempern der Faser einbezogen werden.



Abbildung 2: Prozessschritte zur Herstellung des Bikomponentengarns

Voraussetzung für die Herstellung einer solchen Bikomponentenfaser ist die Entwicklung eines hinreichend leitfähigem Kerncompounds und des Prozessfensters für dessen Compoundierung. Beides ist entscheidend für das Erreichen der geforderten elektrischen Leitfähigkeit sowie für die Stabilität des nachfolgenden Spinnprozesses. Das Bikomponentengarn wird in einem gemeinsamen Schmelzspinnprozess von Kern- und Mantelmaterial gesponnen. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Steifigkeit) ist es notwendig, das Garn zu verstrecken. Dies kann inline- oder in einem nachfolgenden Prozess erfolgen. Durch die Dehn- und Scherbelastung in der Faser wird das leitfähige Füllstoffnetzwerk in der Polymermatrix des Kernmaterials beschädigt und die elektrische Leitfähigkeit verringert sich (siehe [1-5]). Durch das zumindest teilweise „Zerreißen“ des Perkolationsnetzwerkes der leitfähigen Füllstoffe fällt die elektrische Leitfähigkeit der Faser um mehrere Größenordnungen ab [6].

Dies macht eine thermische Nachbehandlung erforderlich, da ein erneutes Aufschmelzen der Kernfaser eine Regenerierung des Füllstoffnetzwerkes und damit der Leitfähigkeit ermöglicht. Dabei darf das Mantelpolymer nicht schmelzen oder relaxieren, um die Formstabilität zu erhalten und die Verstreckung der Faser nicht zu revidieren. Diese kann großtechnisch z.B. auf der ganzen ausgespinnenen Faserspule realisiert werden.

Compoundentwicklung

Bei der im Projekt neuentwickelten elektrisch leitfähigen Faser handelt es sich um ein Bikomponentengarn: Als Mantelpolymer wird Polyamid 6 (PA 6) verwendet, welches in Bekleidungsstücken Anwendung findet und die Faser nach außen elektrisch isoliert. Die Leitfähigkeit des Kerncompounds wird durch Zugabe einer Mischung aus Leitruß (CB) und Kohlenstoffnanoröhren (CNT) realisiert. Als Kernmaterial wird Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) mit einem Füllstoffanteil von 1,5 Masse-% Ruß und 1,5 Masse% Multiwalled-Carbon-Nanotubes (MWCNT) verwendet. Mit dieser Füllstoffkonzentration kann ein befriedigender Kompromiss zwischen elektrischer Leitfähigkeit und nicht zu hoher Viskosität des Kernmaterials (Abb. 3) bei noch hinreichender Verarbeitbarkeit erzielt werden.

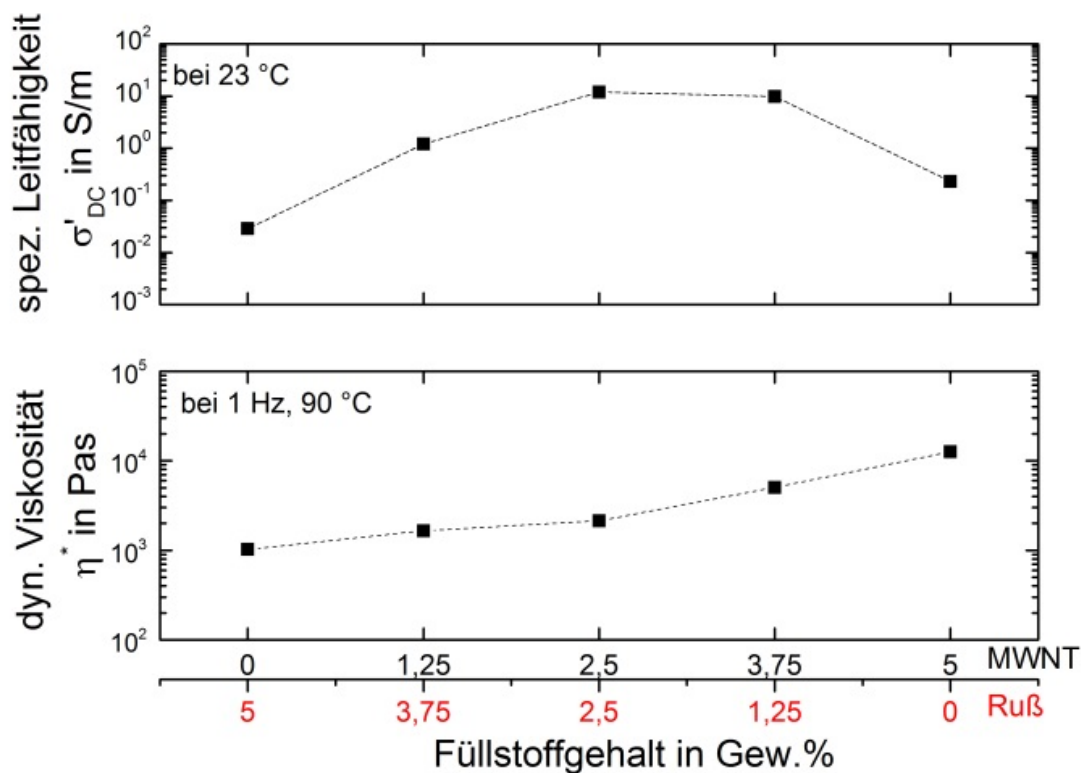


Abbildung 3: Spezifische elektrische Leitfähigkeit (oben) und dynamische Viskosität eines Poly- ϵ -Caprolacton-MWCNT/Ruß-Komposits bei Variation der Anteile von Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) und Ruß bei einem konstantem Gesamtfüllstoffgehalt von 5 Masse%. Die höchste Leitfähigkeit wird hier bei einem Füllstoffverhältnis von 1:1 erreicht.

Abbildung 4 zeigt Beispiele für den Leitfähigkeitsanstieg durch die Agglomeration der Füllstoffpartikel des Kernmaterials beim Tempern bei 59 bzw. 61 °C in der isothermen Haltephase nach dem Aufheizen mit einer Temperaturrampe von 0,2 K/min.

Die roten Kurven zeigen die Anpassungen mit einem Agglomerationsmodell [1, 2, 4, 5]. Als Startwerte für die Anpassung der Messkurve bei 61 °C wurden die Fitparameter für die

Messkurve bei 59 °C verwendet. Details zum Modell und zur Anpassung sowie die Parameter finden sich in [7].

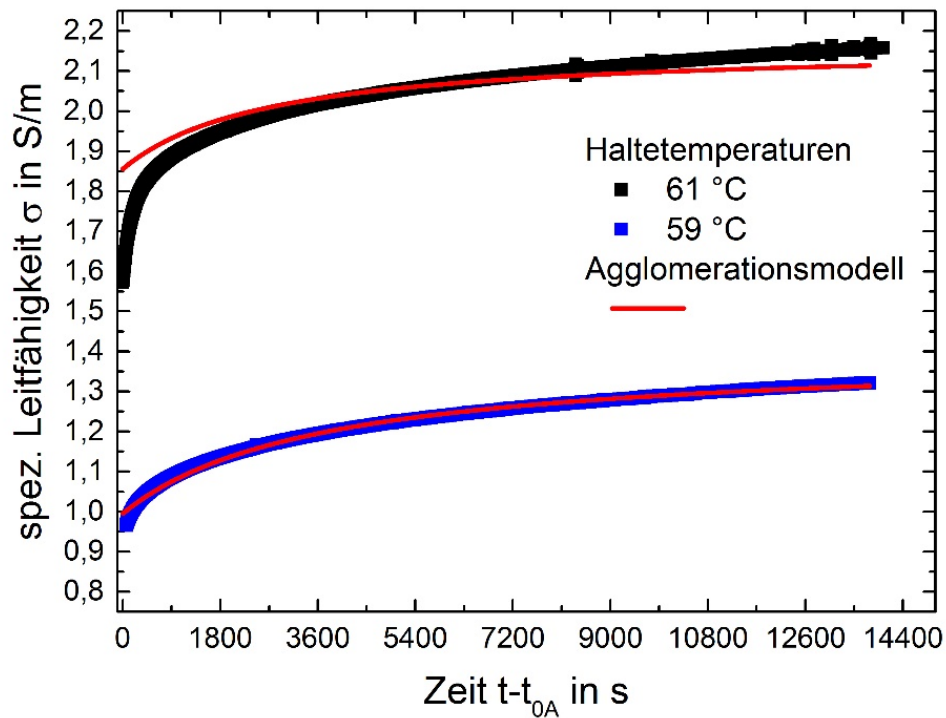
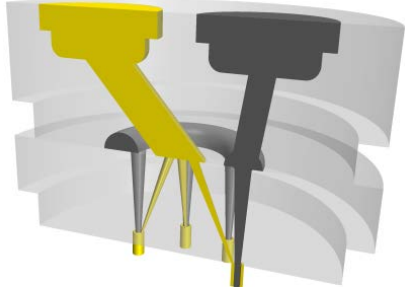
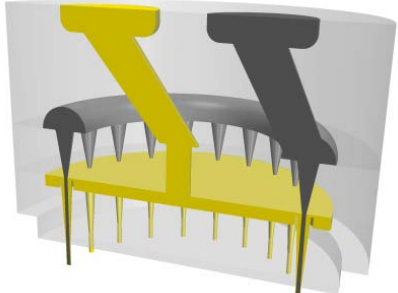


Abbildung 4: Anpassungen der Kurvenverläufe mit den kinetischen Gleichungen des Agglomerationsmodells. [1, 2, 4, 5].

Entwicklung des Spinnprozesses

Zur Entwicklung eines Schmelzspinnprozesses wurden zunächst Spinnversuche an einer kleinen Bikomponenten-Schmelzspinnanlage (*BiKo*) durchgeführt. In einem zweiten Schritt erfolgten Spinnversuche an einer größeren Hochtemperatur-Bikomponenten-Schmelzspinnanlage (*HT-BiKo*). Eine Übersicht über die verwendeten Schmelzspinnanlagen und Spinnpakete ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über die Spinnversuche

	Spinnversuch 1	Spinnversuch 2
Maschine	Bikomponenten-Schmelzspinnanlage (Biko)	Hochtemperatur-Bikomponenten-Schmelzspinnanlage (HT-Biko)
Spinnpaket	<u>Kernseite</u> Gewebefilter mit 6.000 Maschen <u>Mantelseite</u> Gewebefilter mit 6.000 Maschen	<u>Kernseite</u> Gewebefilter mit 17.000 Maschen <u>Mantelseite</u> 20g Sand zwischen zwei Gewebefiltern mit je 17.000 Maschen
	<u>7-Loch-Düsenplatte</u> 	<u>20-Loch-Düsenplatte</u> 

Das hergestellte Garn entspricht in Feinheit und Filamentzahl konventionellen Textilfasern. Das Mantelpolymer schirmt den leitfähigen Verbundwerkstoff nach außen ab (Abb. 5). Die Geometrie ermöglicht auch die Färbbarkeit. Die textile Verarbeitung erfolgt gemäß des Mantelwerkstoffes PA 6. Damit ist eine Integration des Garns in Polyamid-Gewebe möglich.

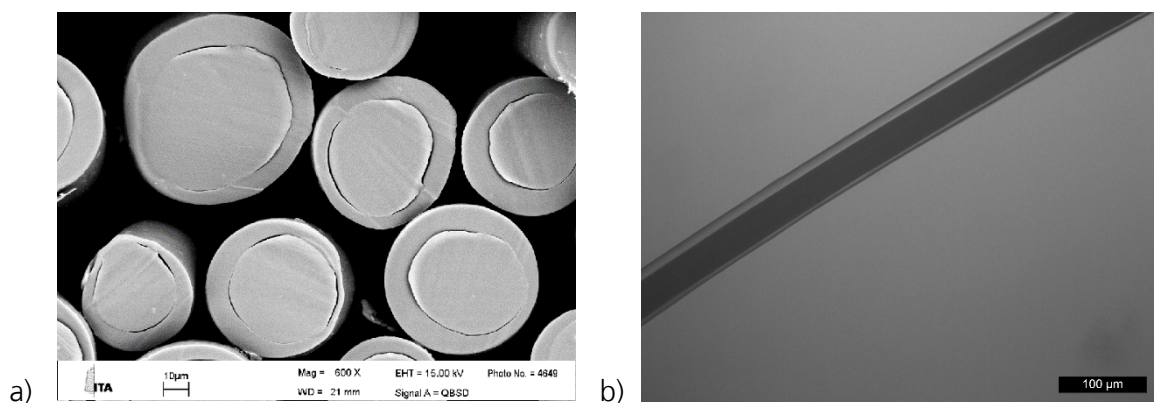


Abbildung 5: a) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts. b) Lichtmikroskopische Seitenaufnahme eines Filaments.

Eine kontinuierliche Prozessführung des Spinnprozesses über einen längeren Zeitraum konnte im Rahmen des Projektes noch nicht erreicht werden. Ursache hierfür ist die makroskopische Agglomeration der Füllstoffe, die zu einem vorzeitigen Verstopfen der Spinndüse führt. Durch die Zugabe der Nanomaterialien wächst die Viskosität der Polymerschmelze stark an, so dass Filamentbrüche auftreten. Deshalb konnten bisher keine hohen Aufwickelgeschwindigkeiten und damit keine hinreichende Verstreckung der Filamente erreicht werden, die für eine spätere textile Flächenherstellung erforderlich ist.

Die Umsetzung in einem kontinuierlichen, semi-industriellen Spinnprozess soll in einem Folgeprojekt erfolgen. Um eine ausreichende Verstreckung nach dem Spinnprozess zu ermöglichen, ist ggf. eine andere Polymerkombination zu wählen. So ist z.B. das PCL sehr spröde. Für den Spinnprozess sind ähnliche Schmelzeviskositäten wünschenswert, wobei die Leitfähigkeit des Kernmaterials wieder erreicht werden muss.

Eigenschaften der Faser

Es ist notwendig, die Fasern nach dem Verweben zu kontaktieren. Hierzu wurden im Projekt umfangreiche Vorversuche zur Kontaktierung [7] des leitfähigen Kernmaterials der Filamente durchgeführt. Es musste ein Material gefunden werden, welches den Kontakt zwischen der Schnittflanke eines Filaments (Abb. 6a) und einem Metalldraht herstellt (Abb. 6b). Der Metalldraht dient als elektrische Verbindung zwischen dem Filament und dem elektrischen Messgerät. Das Kontaktmittel muss sich chemisch neutral in Bezug auf beide Polymerbestandteile der Faser verhalten unempfindlich gegenüber erhöhten Temperaturen bei der Wärmebehandlung sein.

Im Projekt wurden 3 verschiedene Kontaktiermittel getestet, eine Silberleitpaste, ein leitfähiger Epoxidharzklebstoff und eine bei Raumtemperatur flüssige Metalllegierung.

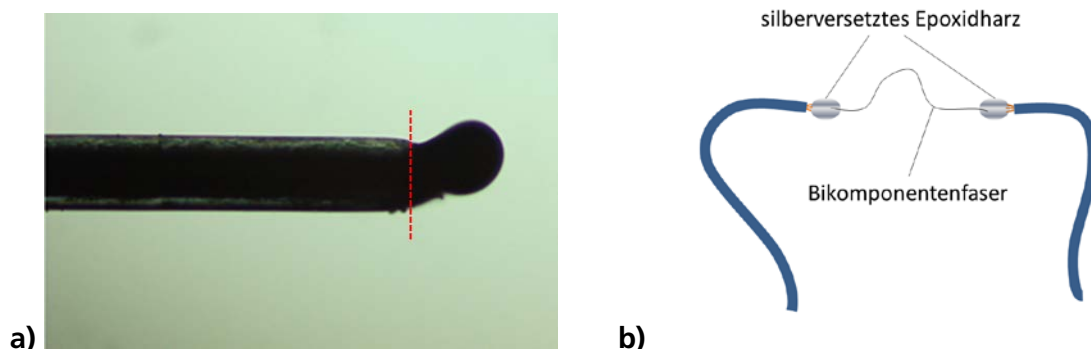


Abbildung 6: a) Angeschnittenes Bikomponentenfilament unter dem Mikroskop mit austretendem Kernmaterial und b) Kontaktierung eines freitragenden Filaments mit leitfähigem Epoxidharzklebstoff zwischen zwei Drähten für Zugversuche.

Für temperaturabhängige Messungen der Leitfähigkeit wird der Kern des Filamentes dadurch kontaktiert, dass es durch die lokale Erwärmung des Kontaktmittels zu einem lokalen Aufschmelzen des Kernmaterials kommt, dadurch ein wenig Kernmaterial aus dem Filament austritt und auf diese Weise eine Kontaktfläche zwischen der Metalllegierung und Kernmaterial entsteht, siehe Abb. 5a.

Wie Temperexperimente an einer gut kontaktierten Faser zeigen (Abb. 7), kann für ein Mischungsverhältnis von Ruß zu CNT von 1:1 bei 3 Masse% Gesamtfüllstoffanteil nach dem Tempern bei 70 °C eine Leitfähigkeit etwa 10 bis 15 S/m erreicht werden. Durch das Tempern ergibt sich damit ein Leitfähigkeitsanstieg auf 170 % der Leitfähigkeit zu Beginn der Messung.

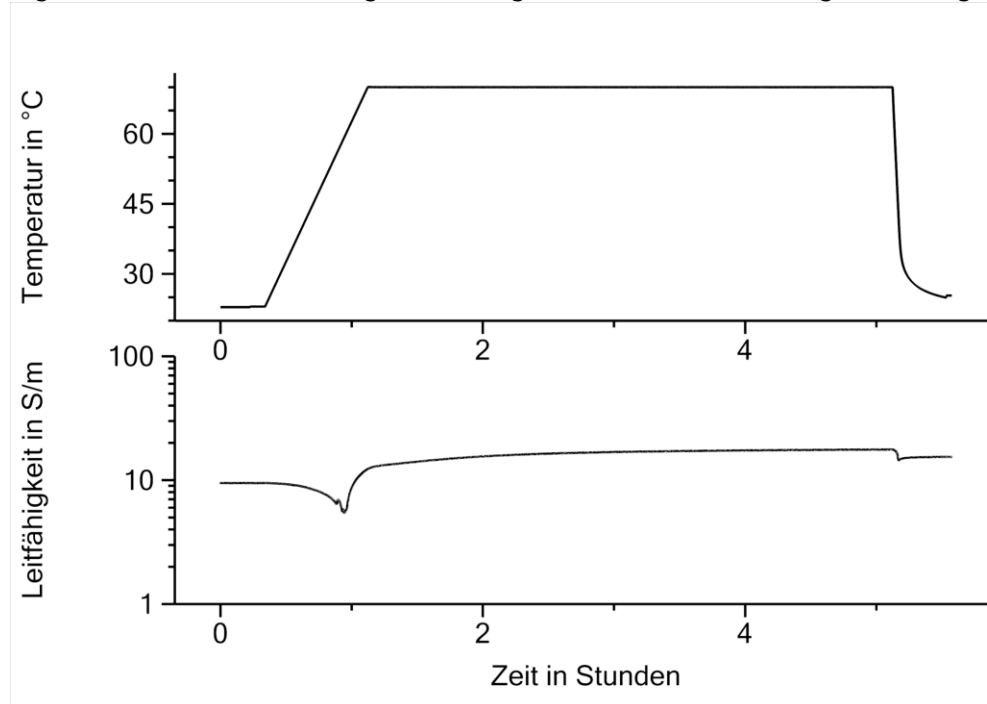


Abbildung 7: Temperaturverlauf (oben) und elektrische Leitfähigkeit (unten) über der Zeit für ein Temperexperiment (3 Masse% Gesamtfüllstoffanteil im Kern). Das Experiment besteht aus der Aufheizphase, Temperphase und Abkühlphase.

Filamente mit 1,5 Masse% Ruß und 1,5 Masse% MWCNT im Kernmaterial wurden hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens unter Dehnbeanspruchung bei Normklimabedingungen (23°C, 50% rF) untersucht. Hierzu wurde die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit des Kernmaterials in Abhängigkeit der Dehnung für verschiedene Dehnraten erfasst (Abb. 8). Der Widerstand wurde auf den Anfangswiderstand ohne Dehnung normiert. Es ist zu sehen, dass der Widerstand bis zu Dehnungen von einigen Prozent nur geringfügig zunimmt. Die Bruchdehnung des Kernmaterials (bestimmt aus Widerstandsmessungen) ist statistisch verteilt und liegt im Bereich von 7 bis 13 %.

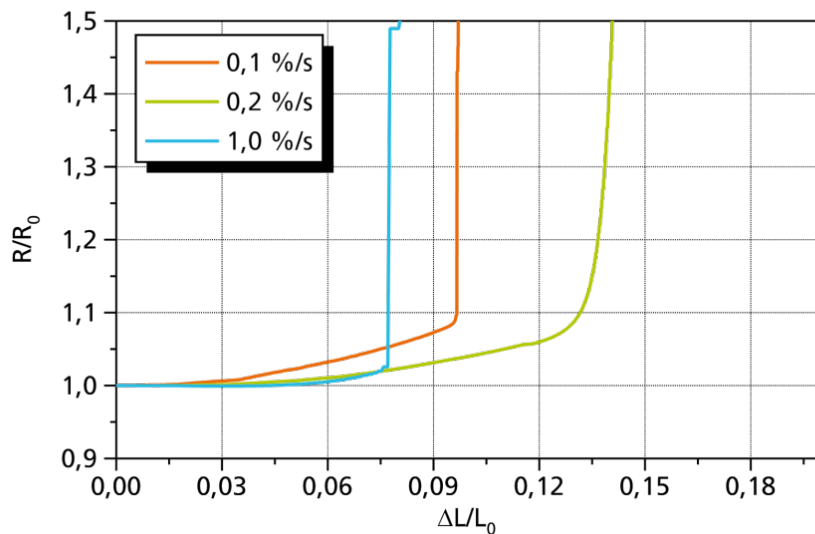


Abbildung 8: Normierter Widerstand eines Filaments in Abhängigkeit der Dehnung. Die Dehnrates wurde im Bereich von 0.1 %/s bis 1 %/s variiert.

Durch Mikroskopaufnahmen ließ sich feststellen, dass es zu einem Bruch des Kernmaterials gekommen war, so dass kein durchgehender elektrischer Leiter mehr vorhanden war. Das Mantelmaterial bleibt jedoch intakt. Durch Erhitzen des Filaments über den Schmelzpunkt des Kernmaterials (PCL) lassen sich die Brüche des Kernmaterials wieder schließen.

Leitfähigkeitsmessungen an einer bei 70 °C in Wasser eingebrachten Faser zeigen, dass die Leitfähigkeit des Filaments auch nach 48 stündiger Einwirkung von Wasser annähernd konstant bleibt. Es wurde eine ähnliche Messgeometrie wie in Abb. 6b verwendet, wobei ca. 90 % der Filamentlänge von Wasser bedeckt war und die restlichen 10% einschließlich der Kontaktstellen außerhalb des Wasserspiegels lagen.

Da als elektrischer Leiter ein nanomodifiziertes Polymer verwendet wird, ergibt sich eine gute textile Verarbeitbarkeit in Vergleich zu Kombinationsgarnen oder Carbonfasern. Die Verwendung eines textilen Standardpolymers als Mantelwerkstoff garantiert eine textile Haptik sowie eine gute mechanische Haltbarkeit und Waschbeständigkeit. Die gewählte Geometrie sorgt zudem für die Isolierung des leitfähigen Kerns.

Kontaktierung der textilen Fläche

Für eine Verwendung der elektrisch leitfähigen Bikomponentenfasern zur Signalübertragung oder andere elektrische Anwendungen (z.B. als Flächenheizung) in einer textilen Fläche ist eine gute Kontaktierung nötig. Für Vorversuche zur Kontaktierung einer textilen Fläche wurde ein Demonstrator in einem Handwebrahmen angefertigt (Abb. 9). Die verwendeten Bikomponentenfasern hatten im Kern einen Gesamtfüllstoffanteil von 2 Masse%.

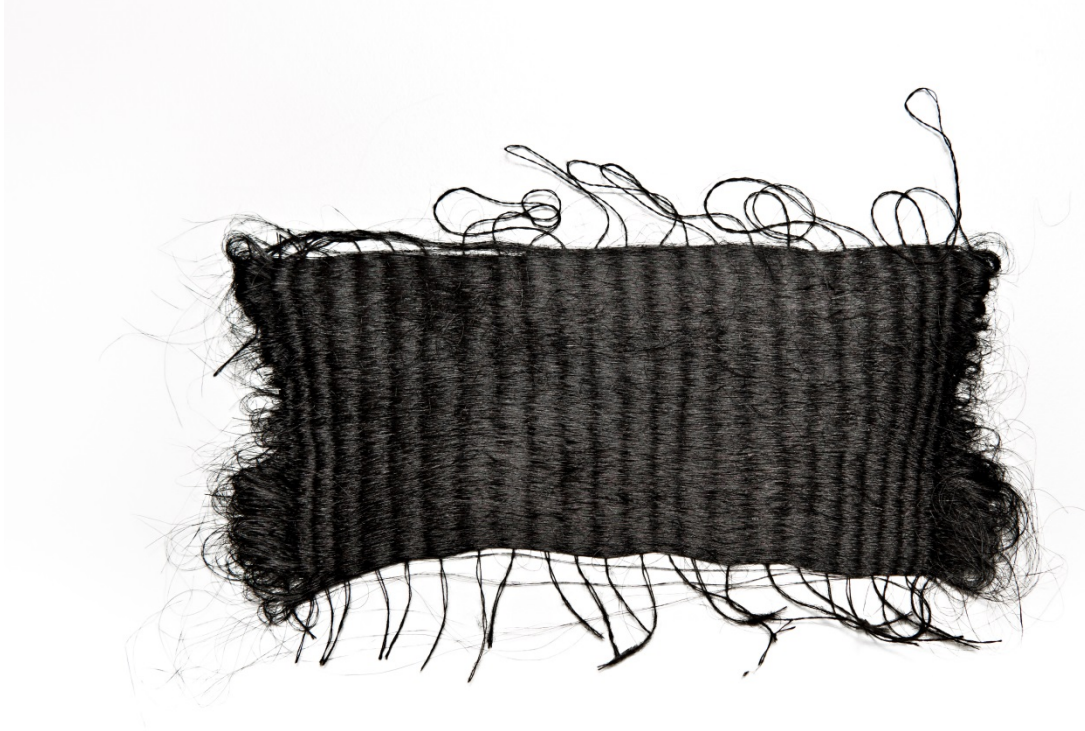


Abbildung 9: Handgewebte Textile Fläche aus Bikomponentenfasern

Zur Kontaktierung des Gewebes wurde aus der textilen Fläche zunächst ein rechteckiger Streifen mit den Abmessungen 15 mm x 40 mm ausgeschnitten, um die Stirnseiten der Fläche zu kontaktieren. Zur Kontaktierung wurde silbergefülltem Epoxidharz verwendet, wobei zunächst die Stirnseiten der textilen Flächen mit Epoxidharz benetzt wurden. Die textile Fläche wurde danach in einen Umluftofen auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur getempert, um die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der textilen Fläche von der Temperatur zu bestimmen. Da unbekannt war, wie viele Filamente mit der oben beschriebenen Kontaktierungsmethode kontaktiert worden sind, ist in Abb. 10 der Strom aufgetragen.

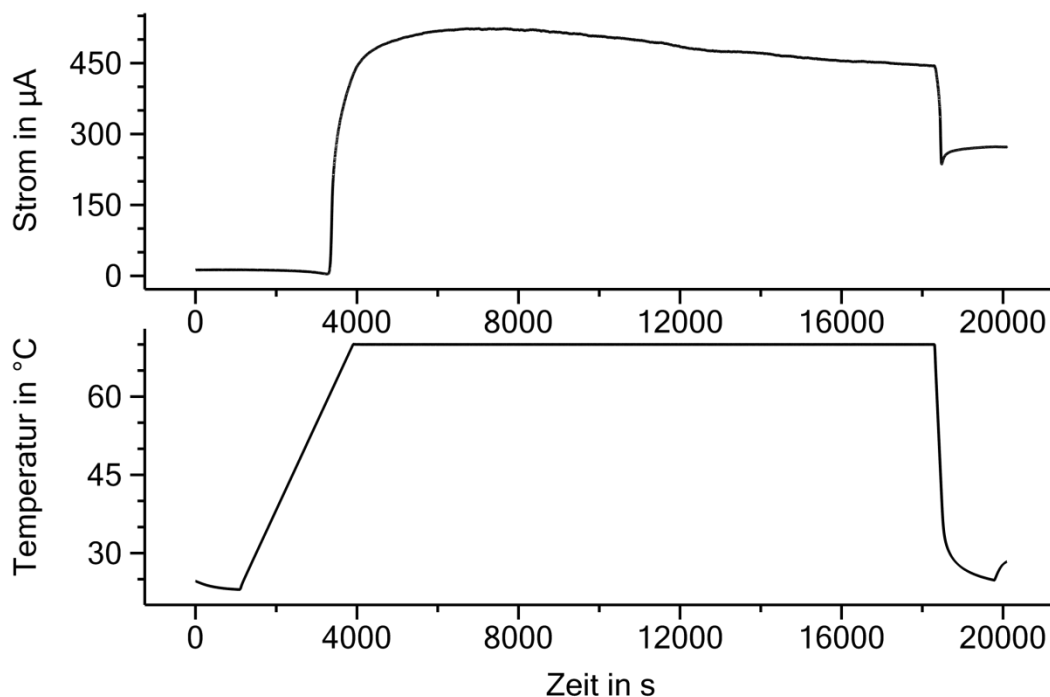


Abbildung 10: Abhängigkeit des Stromes durch eine textile Fläche von der Temperatur, bei anschließendem Tempern der textilen Fläche bei 70°C.

Um abzuschätzen, wie viele Filamente der textilen Fläche wirklich kontaktiert worden sind, wurde ein Filament aus der textilen Fläche extrahiert, auf die gleiche Länge wie der Streifen der textilen Fläche zugeschnitten und ebenfalls mit leitfähigem Epoxidharz kontaktiert. Dann wurde an diesem Einzelfilament die gleiche Messung wie an der textilen Fläche durchgeführt. Zur Abschätzung, wie viele Fasern kontaktiert worden sind, wurde der gemessene Strom durch den Streifen der textilen Fläche durch den gemessenen Strom durch das Einzelfilament dividiert.

Zu Beginn des Versuches bei Raumtemperatur waren unter den gemachten Annahmen ca. 710 Fasern des textilen Streifens kontaktiert. Während des Aufheizens wurden weitere Filamente kontaktiert, so dass zu Beginn der Temperphase ca. 2100 Filamente kontaktiert waren. Rein rechnerisch waren Ende der Temperphase noch 1880 Filamente kontaktiert.

Zusammenfassung

Im vorliegenden Projekt wurde eine neuartige, elektrisch leitfähige Bikomponentenfaser in Kern-Mantel-Geometrie entwickelt. Bei der bisher realisierten Faser handelt es sich um ein geringverstrecktes Bikomponentengarn bestehend aus zwei Polymeren. Als Mantelpolymer wird Polyamid 6 (PA 6) verwendet, welches die Faser nach außen elektrisch isoliert. Die Leitfähigkeit des Kerncompounds wird durch Zugabe der kohlenstoffbasierten Nanoadditive Leitruß (CB) und Kohlenstoffnanoröhren (CNT) erreicht. Als Kernpolymer wird Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) mit

einem Füllstoffanteil von 1,5 Masse% Ruß und 1,5 Masse% Multiwalled-Carbon-Nanotubes verwendet. Diese Füllstoffkonzentration des Kernmaterials stellt einen Kompromiss zwischen guter elektrischer Leitfähigkeit und nicht zu hoher Viskosität dar. Nach dem Tempern des Bikomponentengarns bei 70 °C wurde für dieses Mischungsverhältnis eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 10 S/m erreicht.

Die aktuellen Eigenschaften des Garns sind:

- hohe elektrische Leitfähigkeit (Kernfaser, $\sigma = 10 \text{ S/m}$)
- elektrische Isolierung nach außen (Mantelfaser)
- gute mechanische Eigenschaften ($R_m = 1,9 \text{ cN/dtex}$)
- gute textile Verarbeitbarkeit (Polymergarn)
- textile Haptik und Optik (Polymergarn, $d_f \leq 30 \text{ }\mu\text{m}$)
- Waschbeständigkeit

Nach dem heutigen Stand besitzt das Garn eine für eine textile Anwendung ausreichend hohe Leitfähigkeit und ist mit konventionellen Garnen in handelsüblichen Feinheiten kompatibel und damit zur Integration in Smart Textiles geeignet.

In nachfolgenden Forschungsaktivitäten sind Konzepte zur Verbesserung der mechanischen Performance (insbesondere der Zugfestigkeiten) zu entwickeln, um eine Weiterverarbeitung in großtechnischen Prozessen (z.B. Weben, Wirken und Stricken) zu ermöglichen.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18005 N der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) zum Thema

„Elektrisch leitfähige, textile Bikomponentenfasern auf Basis von Polymer-Nanoverbundwerkstoffen“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Literatur

- [1] Alig I., Skipa T., Engel M., Lellinger D., Pegel S. and Pötschke P.: Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 2007; 244(11): pp. 4223-4226.
- [2] Alig I., Lellinger D., Engel M., Skipa T. and Pötschke P.: Polymer 2008; 49(7): pp. 1902-1909,
- [3] Alig I., Pötschke P., Pegel S., Dudkin S. and Lellinger D.: Rubber Fibre Plastics 2008; 3(2): pp. 92-95.
- [4] Alig I., Skipa T., Lellinger D., Bierdel M. and Meyer H.: Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 2008; 245(10): 2264-2267.
- [5] Alig I., Skipa T., Lellinger D. and Pötschke P.: Polymer 2008; 49(16): 3524-3532. Alig I., Pötschke P., Lellinger D., Skipa T., Pegel S., Kasaliwal GR. and Villmow T.: Polymer 2012; 53(1): 4-28.
- [6] Mazinani S., Ajji A. and Dubois C.: Structure and properties of melt-spun PET/MWCNT nanocomposite fibers, Polymer Engineering & Science, ICS: 2010; 50 (10) pp.1956-1968.
- [7] Kunkel D.: Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Bikomponentenfasern unter Einfluss von Temperatur und Dehnung, Master-Thesis, Hochschule Darmstadt und Fraunhofer LBF, 2015.