

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **232097**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419998**

(51) Int.Cl.

D06M 15/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2016**

(54) **Sposób otrzymywania materiałów tekstylnych elektroprzewodzących,
zwłaszcza do zastosowania w wyrobach odzieżowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.05.2018 BUP 10/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2019 WUP 05/19

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA KURCZEWSKA, Łódź, PL
MARCIN MASŁOWSKI, Łódź, PL
ANNA STRĄKOWSKA, Łódź, PL
KRZYSZTOF STRZELEC, Brzeziny, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 232097 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiałów tekstylnych elektroprzewodzących, zwłaszcza do zastosowania w wyrobach odzieżowych.

Obecnie rozwija się przemysł tzw. tekstyliów inteligentnych nazywanych również aktywnymi, interaktywnymi lub adaptacyjnymi (smart and intelligent textiles and clothing) (Bartkowiak 2010, Mattila i in. 2006, Bendkowska 2002), które zastosowane w wyrobach odzieżowych tworzą odzież inteligentną.

Tekstylne wyroby inteligentne można podzielić na dwie grupy:

- zmieniające swoje właściwości pod wpływem określonych bodźców
- elektroprzewodzące i zintegrowane z elektroniką.

Pierwszą grupę stanowią wyroby tekstylne, które pod wpływem bodźców zewnętrznych (temperatura, wilgotność, pole elektryczne, magnetyczne, promieniowanie nadfioletowe – UV, podczerwone – IR, ciśnienie, nacisk, naprężenia) zmieniają swoje cechy fizyczne. Może to być np. zmiana geometrii, stanu skupienia, emisja promieniowania elektromagnetycznego, zmiana rezystancji elektrycznej, zmiana naprężeń. W tekstyliach inteligentnych wykorzystuje się rozwiązania w postaci włókien, przędz lub naniesień elektroprzewodzących. Wytwarzanie tekstyliów inteligentnych polega na inkorporacji do tworzywa włóknistego określonych, aktywnych materiałów lub modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych w celu nadania wyrobom tekstylnym zamierzonych właściwości. W tej grupie znaczące technologie stanowią między innymi materiały przemiany fazowej (PCM) dostępne w formie mikrokapsuł, włókien, naniesień (Bartkowiak 2012), materiały z pamięcią kształtu dostępne w formie drutu ze stopu metali, naniesień polimerowych, żelów (Wei Z.G i in. 2002., Chang C.Y. 2001 i in., Gall K. i in. 2004, Hayashi S. i in. 2004), które mogą reagować na zmiany wartości temperatury, pole elektryczne, magnetyczne, pH oraz polimery elektroaktywne reagujące na pole elektryczne. Innym przykładem są laminaty lub naniesienia na tekstylia, które emitują światło i w zależności od temperatury zewnętrznej zmieniają barwę.

Drugą grupę stanowią materiały elektroprzewodzące przeznaczone do przenoszenia sygnałów elektrycznych w odzieży, oraz tzw. e-tekstylia, których zadaniem jest nadanie tekstyliom funkcji elektrycznej lub elektronicznej, w tym funkcji sensorycznych, wykonawczych, sygnalizacyjnych (Leśniowski 2013, Mattila 2010, Michalak i in. 2006). W Polsce dziedzinę tę nazwano tekstroniką. Istotą tekstroniki jest integracja czujników, źródeł energii, elektroniki, przetwarzania sygnału i komunikacji w ramach tekstyliów i odzieży, w celu nadania jej dodatkowych funkcji. W tekstronice wykorzystuje się takie dziedziny wiedzy, jak chemia, włókiennictwo, elektronika, informatyka czy automatyka (Tęsiorowski i in. 2008, Michalak 2006). W pracach badawczych autorzy koncentrują się na wprowadzaniu w struktury włókniste elementów elektroprzewodzących, w tym obwodów elektrycznych, elementów piezoelektrycznych w taki sposób, aby otrzymane wyroby nie odróżniały się wizualnie od obecnie stosowanych produktów pozbawionych właściwości elektronicznych (Skrzetuska 2014, Bendkowska 2002). Nie wszystkie elementy elektryczne można jednak wykonać w formie tekstylnej (np. przetworniki elektryczne, procesory, odtwarzacze MP3), dlatego funkcjonuje tzw. elektronika noszona (wearable electronics), gdzie wykorzystuje się dostępne na rynku miniaturowe urządzenia elektroniczne i umieszcza w odzieży. Są to zarówno telefony komórkowe, odtwarzacze, komputery, jak i specjalistyczny sprzęt do pomiarów parametrów środowiska lub użytkownika (Skrzetuska 2014). Elementy tekstroniczne mogą być wykorzystywane do tworzenia sieci bezprzewodowych i systemów monitorowania sygnałów fizjologicznych człowieka (Coyle 2009). Tekstroniczne elementy odzieży mogą być wykorzystane do monitorowania parametrów fizycznych i funkcji życiowych, takich jak: temperatura pododzieżowa, częstość skurczów serca, częstość oddechu (pneumografia), bez ograniczania komfortu użytkownika i wydajności organizmu (Walter i in. 2011, Coyle 2009, Scilingo i in. 2005, Krucińska 2012). Pomiar częstości oddechu odbywa się poprzez rejestrowanie odkształceń klatki piersiowej, czyli poprzez pomiar sygnałów mechanicznych (Scilingo i in. 2005). Odkształcenia klatki piersiowej generują sygnały niskiej częstotliwości, które są mierzone za pomocą tensometrów oraz czujników piezoelektrycznych.

Tekstronika wykorzystywana jest nie tylko do odzieży inteligentnej, ale również np. w tapicerkach samochodowych (Walter i in. 2011), wyposażonych w czujniki umożliwiające identyfikację ilości pasażerów w samochodzie, lub monitorowanie parametrów EKG kierowcy, zwłaszcza monitorowanie osób starszych. Tkanina wykonana między innymi z elektroprzewodzących włókien węglowych (o nazwie handlowej Detect), zastosowana w obiciach foteli pełni rolę sensora nacisku oraz przekaźnika sygnału

informując samochodowy układ sterowniczy, ile osób znajduje się w samochodzie. Dzięki temu komputer pokładowy dostosuje zawieszenie do obciążenia. Podobny układ materiałowy jest wykorzystywany do tworzenia miękkich, elastycznych klawiatur Qwerty (Bartkowiak 2010).

Powyższe rozwiązania obok zastosowania w akcesoriach i odzieży sportowej, do monitorowania użytkownika lub w codziennych sytuacjach, do zapewnienia mu funkcji rozrywkowych (iPod), pełnią również rolę w ochronie człowieka i poprawie jego bezpieczeństwa w środowisku pracy. Dotyczy to zwłaszcza stanowisk, na których wymagana jest duża aktywność fizyczna, gdzie występuje stres i zagrożenie czynnikami niebezpiecznymi np. termicznymi. W takich warunkach miniaturyzacja i integracja elektroniki z odzieżą może wyeliminować utrudnienia w wykonywaniu czynności związanych ze stosowaniem tradycyjnej elektroniki np. w formie dużych niewygodnych urządzeń pomiarowych. Tekstylna inteligentna wykorzystywane są w specjalistycznych wyrobach ochronnych, w tym w odzieży ochronnej. W ostatnich dziesięciu latach w ramach programów narodowych oraz w europejskich programach ramowych prowadzone były projekty ukierunkowane na opracowanie odzieży inteligentnej monitorującej użytkownika lub środowisko w tym odzieży ochronnej.

Jako przykład prac badawczych wymienić można realizację następujących projektów:

- I-protect "Intelligent PPE system for personnel in high-risk and complex environments, którego celem było opracowanie zaawansowanego sprzętu ochrony osobistej (PPE) zapewniającego informacje i wsparcie dla pracowników działających w środowisku wysokiego ryzyka w tym strażaków, ratowników chemicznych oraz ratowników górniczych. W projekcie zastosowano integrację czujników substancji chemicznych z odzieżą, oraz zastosowano czujniki częstości skurczów serca z wykorzystaniem włókien optycznych,
- PROETEX "E-Tekstylna ochrona – systemy zbudowane z mikro i nanostruktur włókienniczych do zastosowań w warunkach katastrof" – w projekcie wbudowano miniaturowe sensory (temperatury, częstości oddechu, częstości skurczów serca) w wyroby odzieżowe,
- WearIT@work, w którym system komputerowy wbudowano w wyrób odzieżowy,
- My Heart – w projekcie zastosowano czujniki do monitorowania częstości skurczów serca i połączono je z systemem monitorującym oraz zintegrowano z wyrobem odzieżowym w formie koszulki,
- BioTex – zastosowano sensory biochemiczne do analizy i monitorowania płynów ustrojowych i umieszczono je w odzieży,
- Stella – Stretchable Electronics for Large Area Applications – w projekcie zastosowano czujniki do monitorowania częstości skurczów serca, saturacji krwi, temperatury,
- Context – w projekcie zastosowano wbudowane w odzież czujniki do rejestracji zmian elektromechanicznych w mięśniach (miografii) oraz czujniki do monitorowania częstości skurczów serca,
- Ofseth – podjęto próbę opracowania czujników z polimerowych włókien optycznych do monitorowania częstości skurczów serca oraz częstości oddechu będących częścią tkaniny.

W polskim projekcie realizowanym przez Politechnikę Łódzką PŁ oraz CIOP-PIB opracowano odzież przeznaczoną dla służb ratowniczych, np. jednostek strażackich, z zaimplementowanymi mikroukładami elektronicznymi umożliwiającymi monitorowanie parametrów fizjologicznych użytkownika odzieży oraz poziomu zagrożeń (Owczarek 2007). Zadaniem tej odzieży była kontrola stanu fizjologicznego strażaka, z uwzględnieniem warunków otoczenia i stopnia wysiłku podczas pracy (wydatku energetycznego i wynikającego z niego obciążenia organizmu). W kolejnym projekcie realizowanym przez PŁ będącym kontynuacją prac opracowano bezpieczny ubiór strażacki, wyposażony w sieć funkcjonalnych czujników, monitorujących stan fizjologiczny strażaka. Wytworzona koszulka wyposażona została w czujniki do pomiaru tętna, częstotliwości oddechu oraz temperatury przy skórze. Częstotliwość oddechowa mierzona była za pomocą piezorezystancyjnego czujnika tekstylnego złożonego z 5 sensorów umiejscowionych wraz z czujnikiem temperatury w pasie na wysokości klatki piersiowej.

Celem opisanych powyżej prac było zwiększenie bezpieczeństwa ludzi w życiu codziennym oraz w środowisku pracy. Dotyczy to zwłaszcza zmieniających się warunków oraz nieznanymi zagrożeniami środowiska pracy, gdzie zgodnie z Dyrektywą 89/656/EWG [Dyrektywa] w sprawie minimalnych wymagań bezpieczeństwa i ochrony zdrowia dotyczących stosowania przez pracowników środków ochrony indywidualnej w miejscu pracy, pracownicy powinni stosować środki ochrony indywidualnej. Niestety wszystkie opracowane technologie nie są wystarczająco dojrzałe, aby zostać wdrożone do produkcji. W wymienionych projektach, gdzie stosowane są czujniki tradycyjne dostępne handlowo lub opracowane czujniki tekstroniczne, występuje problem ich łączenia między sobą, a także ze źródłem zasilania,

z układem pomiarowo-sterującym lub modulem komunikacji. W projektach tradycyjne czujniki łączone były za pomocą tradycyjnych przewodów (laminowanych w folii wodoodpornej) lub za pomocą przędzy elektroprzewodzącej wplecionej w strukturę tkaniny lub haftów wykonanych nitkami elektroprzewodzącymi.

Techniki nadawania tekstyliom właściwości elektroprzewodzących

W celu opracowania materiałów inteligentnych stosowane są różne techniki nadania materiałom włókienniczym funkcji przewodzenia elektrycznego pod kątem łączenia elementów takich jak: sensory, siłowniki (aktuatory – materiały zmieniające jedną formę energii w inną, najczęściej mechaniczną), tranzystory, źródło prądu. Z jednej strony stosuje się technikę wbudowywania lub łączenia z tekstyliami istniejących urządzeń elektrycznych czy elektronicznych, a z drugiej strony rozwija się nowe technologie, aby opracowywać urządzenia elektryczne czy elektroniczne oparte na tekstyliach. Podstawą do tworzenia takich struktur jest opracowanie tekstylnych obwodów elektrycznych. Nie jest to łatwe z uwagi na liczne ograniczenia technologiczne, zwłaszcza w zakresie łączenia elementów elektronicznych i tekstylnych. Poniżej przedstawiono przegląd osiągnięć w dziedzinie opracowania tekstyliów elektroprzewodzących, w tym elastycznych obwodów elektrycznych. Nanoszenie materiałów elektroprzewodzących na materiały nietekstylne.

Obwody drukowane konwencjonalnie są to struktury wielowarstwowe, które tworzą układ przewodzących przewodów na nieprzewodzącym podłożu. W obwodach drukowanych najczęściej stosuje się żywice fenolowe lub epoksydowe wzmocnione szkłem z naniesioną warstwą miedzi. Płytki trawione są za pomocą fotolitografii lub za pomocą wiązki elektronów. Te tradycyjnie drukowane obwody są sztywne. W ostatnim dziesięcioleciu rozwinęła się technologia wytwarzania elastycznych obwodów i układów elektronicznych, wykonywanych z zastosowaniem powszechnie znanych metod drukarskich takich, jak sitodruk, offset, czy druk strumieniowy. Stwarza ona możliwości taniego i łatwego drukowania obwodów elektrycznych jako alternatywa dla powszechnie stosowanych obwodów trawionych czy układów półprzewodnikowych. Stosując techniki wykorzystywane w przemyśle drukarskim, możliwe jest wytwarzanie obwodów elektronicznych na podłożach elastycznych w tym foliach. Za pomocą tych technik można tworzyć nie tylko obwody drukowane w formie ścieżek elektroprzewodzących, ale również obwody z elektronicznymi elementami biernymi (np. rezystorami).

Do nadania foliom właściwości elektroprzewodzących stosuje się różne naniesienia. Mogą to być polimery elektroprzewodzące takie, jak: poliacetylen, polifenylen, polifenilenowinylen, polipirol, politiofen, polianilina (Kinal 1998, Oh 1999, Mattila 2010). W wymienionych polimerach łańcuchy zawierające wiązania podwójne TT zapewniają dużą ruchliwość elektronów wewnątrz cząsteczki i łatwość usunięcia lub dostarczenia dodatkowego elektronu, czyli powstania nośnika ładunku. Niestety wymienione polimery charakteryzują się małym przewodnictwem elektrycznym, w ciemności mającym wartości rzędu 10^{-6} – 10^{-9} S/cm. Domieszkowanie ich takimi substancjami jak np. AsF_5 , SbF_3 , $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $MoCl_5$ powoduje wzrost ich przewodnictwa o kilka rzędów wartości, osiągając w niektórych przypadkach poziom charakterystyczny dla metali. W wyniku domieszkowania powstają kompleksy z przenośnym ładunkiem elektrycznym, które wykazują niezależność przewodnictwa od temperatury lub wzrost przewodnictwa z obniżeniem temperatury (Leszkowski 2010).

Dodatki w postaci nanocząstek również wprowadza się do polimerów nieprzewodzących w celu nadania im właściwości przewodności elektrycznej. Najczęściej są to:

- metale (srebro, miedź) i związki metali;
- cząstki węglowe: fulereny, nanorurki węglowe (jedno-, dwu- lub wielościennie), grafit.

W ten sposób tworzy się nanokompozyty polimerowe tj. dyspersje cząstek stałych o rozmiarach rzędu nanometrów w matrycy polimerowej. Ze względu na rozmiar nanododatków i ich niezwykle rozwinętą powierzchnię, powstają efekty, które nie są obserwowane w tradycyjnych kompozytach. Już niewielki dodatek nanonapełniacza, w ilości od 3% mas. do 5% mas. często wystarcza do zmiany właściwości elektrycznych a także mechanicznych (zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie), termicznych (zwiększenie wytrzymałości termicznej) i optycznych.

Nową formą węgla, którą udało się uzyskać na większą skalę i stosować jako nanododatek do polimeru jest grafen. W ostatnich pięciu latach opracowano metodę wytwarzania grafenu, w tym jednoatomowych, dwuatomowych lub kilkuatomowych warstw grafenu epitaksjalnego na podłożach gładkich oraz grafenu w formie płatków metodami chemicznymi (Park 2009) lub ultradźwiękowymi z grafitu. Opracowanie metod produkcji grafenu metodami chemicznymi na większą skalę stworzyło możliwość jego szerszego zastosowania. Grafen charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami tj. dużą wartością

przewodności elektrycznej, dla płatków grafenu: $R_s=0,081 \Omega/m^2$ oraz cieplnej (Gallego i in. 2011). Dlatego jest traktowany jako materiał elektroniczny, który może zastąpić krzem. Wykorzystuje się go również do budowy okładek superkondensatorów (Linh i in. 2011, Stoller 2008) oraz tranzystorów Fet (Kang i in. 2011). Ponadto grafen jako element kompozytów nadaje kompozytom zwiększoną odporność mechaniczną. W zależności od efektów, jakie chce się uzyskać stosuje się płatki grafenu, tlenek grafenu lub tlenek grafenu wzbogacony grupami karboksylowymi. W celu nadania polimerom właściwości elektroprzewodzących najlepsze efekty uzyskuje się przy wprowadzeniu do polimeru płatków grafenu (Jakubowska 2012).

Na świecie trwają prace nad nanoszeniem elektroprzewodzących warstw grafenu na folię celem wytworzenia przezroczystych folii elektroprzewodzących, które mogą łączyć w sobie funkcję elektroniki oraz wyświetlacza, (np. tabletu w formie folii) (Jakubowska 2010).

Kompozyty polimerowe zawierające wypełniacze węglowe sprawdziły się w elastycznych czujnikach wykonywanych między innymi technikami drukarskimi (Jakubowska 2013, Moon 2008).

W Zakładzie Materiałów Grubowarstwowych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) prowadzono wstępne prace w kierunku opracowania past zawierających nanomateriały węglowe do nanoszenia na materiał metodą sitodruku (Jakubowska 2010, 2011, 2012).

Opracowano pasty z zawartością wielościennych nanorurek węglowych (MCWNT-multiwall carbon nanotubes) oraz nanopłatków grafenowych (GNP) (Janczak i in. 2013). Użyto nanorurek węglowych o średnicy 10–160 nm oraz długości 0,5–5 μm oraz płatków grafenu o średniej wielkości 15 μm i grubości do 10 nm. Nanomateriały zawieszono w toluenie z dodatkiem dyspergatorów poddano procesowi sonifikacji w celu rozbicia aglomeratów a po odparowaniu toluenu materiał wypełniacza dodano do roztworu polimetakrylanu metylu (PMMA) lub polifluorku winylidenu (PVDF) w octanie karbitolu butylowego (OKB).

Proces przygotowania pasty stanowiącej kompozycję nanopłatków lub nanorurek z polimerowym nośnikiem miał na celu rozbicie aglomeratów wypełniacza węglowego ujednorodnienie rozkładu nanomateriałów w osnowie zapewniając powtarzalność właściwości mechanicznych i elektrycznych warstw nanoszonych technologią sitodruku. Po wstępnym wymieszaniu w młynku pasty była dwukrotnie walcowana na trójwalcarce o walcach z węgla krzemowego. Pasty nadrukowywane były na polimerowej folii a następnie utwardzane w temperaturze 120°C w czasie 30 min. Wytworzono pasty z różną zawartością wielościennych nanorurek węglowych: 0,25% wt, 0,5% wt, 1% wt, 2% wt MCWNT oraz nanopłatków grafenu: (1,5 – 2) wg% GNP. Średnia grubość dla wszystkich drukowanych warstw rezystywnych wynosiła 10 μm . W pomiarach wykazano spadek rezystancji powierzchniowej wraz ze wzrostem udziału procentowego wypełniacza węglowego w kompozycie polimerowym. Jednocześnie stwierdzono, że nośnik PMMA pozwala na uzyskanie warstw o niższej rezystancji powierzchniowej niż PVDF dla past o porównywalnej zawartości wypełniacza. Warstwy o rezystancji ok. 120 $k\Omega/\square$ uzyskano dla past 1.5 wg% GNP/PMMA, 2 wg% GNP/PVDF, 0,5 wg% CNT/PVDF. Po przeprowadzeniu mechanicznych testów zmęczenia na warstwach rezystywnych stwierdzono doskonałą adhezję nadrukowanych powierzchni do polimerowej folii oraz minimalne zmiany rezystancji powierzchniowej nieprzekraczające 5%.

W innych badaniach nad rezystywnymi warstwami zawierającymi wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) w matrycy polimeru PMMA i zastosowaniu octanu karbitolu butylowego (OKB) jako rozpuszczalnika, autorzy wyciągnęli podobne wnioski. Rezystancja naniesień past na folii poliestrowej malała ze wzrostem udziału MWCNT. Uzyskano rezystancje w zakresie 2,1 ($k\Omega/m^2$) dla 2 wt% MWCNT do 44,7 ($k\Omega/m^2$) dla 0,25 wt% MWCNT (Janczak 2013, Słoma i in. 2013).

Po przeprowadzeniu prób odporności materiału na zginanie wykazano minimalną zmianę rezystancji powierzchniowej od 11,87 Ω/\square dla materiału nowego do 11,93 Ω/\square po 61500 cyklach zginania.

W innych badaniach w ramach współpracy ITME oraz Politechniki Warszawskiej opracowano opisane poniżej trzy przewodzące tusze przeznaczone do nanoszenia na materiał techniką natrysku (Słoma 2012): tusz z zawartością nanorurek węglowych, tusz z płatkami grafenu (GNP), tusz na bazie pasty z cząstkami srebra.

Tusz z zawartością nanorurek węglowych

Do opracowania tuszu użyto nanorurek węglowych dwuściennych (DWCNT) od firmy Cheap Tubes Inc. o czystości 60 wt.%, wymiarach 2 do 4 nm i długości mniejszej niż 50 μm . Jako rozpuszczalnika, użyto octanu karbitolu butylowego. Do mieszania nanorurek węglowych z rozpuszczalnikiem dodawano stopniowo nośnik, którym był polimetakrylan metylu, aż do momentu otrzymania tuszu, który nie sedymentował przez 72 godziny. Ostatecznie opracowany tusz z nanorurkami węglowymi miał nastę-

pujący skład: 0,308% DWCNT (dwuścienne nanorurki węglowe), 0,025% PMM (polimetakrylan metylu), 99,667% OKB (octan karbitolu butylowego). Warstwy tuszu nakładano na podłoże z folii poliestrowej przy ciśnieniu zasilającym aerograf równym 0,2 MPa i odległości natrysku około 100 mm. Następnie warstwy suszono w 120°C przez 1 h.

Tusz z płatkami grafenu (GNP)

Tusz z płatkami grafenu opracowano na bazie nanopłatków grafenu nabytych komercyjnie od firmy Cheap Tubes Inc. Warstwy grafenu mogą tworzyć aglomeraty poprzez łączenie się między sobą, jedna warstwa na drugiej. Nanopłatki grafenowe mogą składać się z wielu warstw grafenowych (Yasmin 2004, Serena 2012). W opracowywaniu tuszy do nanoszenia natryskowego użyto nanopłatków grafenu typu C (GNPC) o średniej grubości 10 nm, średniej wielkości 15 μm i powierzchni około 100 m^2/g . Warstwy z opracowanego tuszu nanoszono przy ciśnieniu 0,5 MPa w odległości 100 mm od podłoża, a następnie utwardzano w 120°C przez 20 min. Stwierdzono, że nierównomierne rozmieszczenie płatek grafenowych w matrycy polimeru oraz brak zachowanego łączenia między płatkami powoduje mniejszą przewodność elektryczną polimeru.

Tusz na bazie pasty z cząstkami srebra

Kolejnym materiałem użytym przy opracowywaniu tuszy do metody nanoszenia natryskowego była pasta z cząstkami srebra PALMIX I, która zawierała nanoproszki srebra otrzymane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych poprzez termiczny rozkład soli srebra kwasów tłuszczowych. Wymiary nanoproszków zawierały się w zakresie 15 do 20 nm. Tusz nanosrebrowy składał się z 1 g pasty z cząstkami srebra PALMIX I (200°C, 1h 30') oraz 1,4 g octanu karbitolu butylowego. Tusz srebrowy naniesiono natryskowo (ciśnienie 0,5 MPa, odległość 100 mm) na podłoże, a następnie poddano suszeniu w temperaturze 120°C przez 1 h. Po wysuszeniu, próbki wypalano w temperaturze 300°C przez 1 h.

Wytworzone warstwy z cząstkami srebra wykazywały rezystancję powierzchniową między 0,7 a 0,8 $\text{k}\Omega/\text{m}^2$. Warstwy zawierające nanorurki węglowe wykazywały rezystancję powierzchniową w zakresie 2 do 7 $\text{k}\Omega/\square$ natomiast warstwy z nanopłatków grafenu miały rezystancję powierzchniową w zakresie 35–52 $\text{k}\Omega/\square$. Opracowane tusze stosowano na podłożu z folii, nie stosowano na podłożach tekstylnych, gdyż ich przeznaczeniem było nadanie folii przezroczystej właściwości elektroprzewodzących. Tego typu naniesienia można wykorzystać na membranach z laminowanymi z materiałem włókienniczym bądź bezpośrednio na materiałach tekstylnych.

Metodę nanoszenia natryskowego można stosować, gdy zachodzi zapotrzebowanie na warstwy o grubościach mniejszych niż warstwy wykonywane metodą sitodruku.

Nanoszenie warstw elektroprzewodzących na materiały tekstylne

W celu nadania tekstyliom funkcji przewodzenia elektrycznego, zwłaszcza do formowania ścieżek elektroprzewodzących stosuje się nanoszenie na tekstylia przewodzących lub nieprzewodzących polimerów a następnie usuwanie (trawienie, redukcję lub fizyczne usuwanie materiałów przewodzących z wybranych rejonów. Inną metodą jest metoda nakładanie polimerów elektroprzewodzących z zastosowaniem maski tak, że na materiale tekstylnym powstaje zaprojektowany wzór z materiału elektroprzewodzącego, podobnie jak w przypadku druku na folii elastycznej (de Angelis i in. 1995, Kuhn i in. 1987, Slade i in. 2002).

De Angelis opracował metodę nanoszenia nieprzewodzącego polimeru na włókninę lub dzianinę a następnie na tym podłożu nanoszenia polimeru elektroprzewodzącego za pomocą maski (de Angelis i in. 1995). W ten sposób uzyskał zaprojektowane elektroprzewodzące fragmenty na elastycznym podłożu tekstylnym.

Zamiast nanoszenia na podłoże polimerów elektroprzewodzących można je syntezować bezpośrednio na materiale lub włóknie (Kuhn i in. 1987). W pracach Kuhna materiał lub włókno było zanurzane w płynnym roztworze polimeru i na powierzchni materiału w obecności czynnika utleniającego powstawała powłoka polimeru elektroprzewodzącego. Ten proces może być stosowany do formowania obwodów elektroprzewodzących na tkaninach.

Adams ze współpracownikami opisali jeszcze inną technikę wykonania materiału elektroprzewodzącego. Na tkaninę nanosili cienką warstwę polimeru elektroprzewodzącego a następnie usuwali polimer z wybranych miejsc, za pomocą strumienia wody o wysokim ciśnieniu (Adams 1990). Bardziej precyzyjną metodę zastosował Gregory ze współpracownikami (Gregory 1990). Warstwę domieszkiwanego polimeru elektroprzewodzącego (polipyrrolu) nanosił na tkaninę a następnie w wybrane miejsca tkaniny stosował czynnik redukujący. W miejscach, gdzie zastosowano reduktor osiągnięto zmianę

przewodności materiału. Czynniki redukujący był stosowany w wybranych miejscach w różnych wartościach stężenia, w różnym czasie oraz w różnych wartościach temperatury. W ten sposób uzyskano materiał o niejednorodnej przewodności elektrycznej.

Kolejną techniką wytwarzania tekstyliów elektroprzewodzących jest technika nanoszenia materiału elektroprzewodzącego na włókna, z których wykonywana jest przędza a następnie tkanina. Akbarov i zespół stosowali nanoszenie niklu na włókna PAN (poliakrylonitrylowe). Włókna poddawano kąpielom w NiCl_2 oraz COCl_2 a następnie suszono przez 20 min w 413K. (Akbarov 2005). Podobną metodę zastosowali Tsukada z zespołem. Elektroprzewodzący polielektrolit, poli(3,4-etylenodioksytiofen) poli(styrenosulfonian) (PEDOT-PSS) był elektrochemicznie łączony z przędzą jedwabną. Po dodaniu glicerolu uzyskano dodatkowo wzrost przewodności elektrycznej z 0.00117 S/cm (rezystancja 2.62 Mohm/cm) na 0.102 S/cm (20.6 kohm/cm) (Tsukada 2012).

Guo Ronghui w swojej pracy doktorskiej opracował metodę nanoszenia warstw miedzi i niklu na tkaninę poliestrową. Tkanina była niklowana chemicznie (galwanizacja bezprądowa) w NiSO_4 (Ronghui 2010). Podobną metodę zastosowali Schwarz ze współpracownikami, którzy w swoich badaniach pokrywali włókna paraaramidowe miedzią. Miedź wykazuje dobrą przyczepność do polipyrrolu dlatego na włókno nanoszono warstwę polipyrrolu a następnie warstwę miedzi. Wraz ze wzrostem czasu nanoszenia rosła grubość warstwy miedzi i spadała eksponentalnie rezystancja włókien (Schwarz 2012). W innych pracach również stosowano nanoszenie na tkaniny tekstylne polipyrrolu a następnie cząstek metali (Dall'Acqua i in. 2004, Kim 2004, Boutros 1997).

W celu opracowania materiałów elektroprzewodzących do tekstyliów inteligentnych podejmowane są również prace w zakresie nanoszenia materiałów elektroprzewodzących na podłoża tekstylne metodą napyłania magnetronowego [Ziaja 2008, Nowak i in.].

W pracy Nowak i współpracownicy wytworzyli miedziane ścieżki elektroprzewodzące techniką rozpylania magnetronowego na podłożu z polipropylenowej włókniny spun-bounded o masie powierzchniowej 50 g/m² i grubości 0,5 mm. Autorom nie udało się uzyskać ścieżki elektroprzewodzącej o rezystywności mniejszej niż 50 $\Omega\text{m/m}$ i szerokości mniejszej niż 4 mm. Ponadto stwierdzono, że warstwa metaliczna nie jest tak elastyczna jak podłoże tekstylne, więc przy niewielkich ruchach podłoża ulega ona uszkodzeniu. Jak wynika z danych literaturowych (Parka i in. 2007), stosowanie na tekstyliach naniesienia z miedzi jest obciążone ryzykiem, gdyż miedź jest niestabilna termodynamicznie w warunkach atmosferycznych.

Z przeglądu literatury wynika, że w badaniach materiały elektroprzewodzące nanoszono również metodą sitodruku. W pracy Kazani i współpracowników [Kazani 2012] nanoszono pasty z cząstkami srebra (Electrodag PF 410 firmy Acheson oraz 5025 firmy DuPont) na tkaniny o różnym składzie surowcowym (bawełna, wiskoza, poliamid, poliester mieszanki bawełna/poliester oraz wiskoza/poliester). Autorzy stwierdzili, że rezystancja uzyskanych naniesień zależała od podłoża tekstylnego. Dla jednego rodzaju pasty uzyskano różne rezystancje na różnych podłożach. Stwierdzono również, że dla każdej z past inne było jej rozprzodzenie na materiałach. Ponadto stwierdzono, że rezystancja/□ pasty na tkaninie jest znacznie wyższa niż deklarowana przez producenta, co może się wiązać z faktem, że pasta wnika w strukturę tkaniny a wartość podawana przez producenta dotyczy pomiarów na płaskim i gładkim podłożu. Autorzy badali również rezystancję/□ naniesień po symulacji użytkowania tj. po ścieraniu oraz praniu. Po cyklach ścierania tkaniną wełnianą stwierdzono względną zmianę rezystancji/□ od 14% do 579%. Po cyklach prania również stwierdzono znaczny wzrost rezystancji/□. W celu zabezpieczenia naniesienia przed uszkodzeniem w wyniku ścierania lub prania, autorzy zastosowali powłokę z termoplastycznego poliuretanu o grubości 80 μm co pozwoliło uzyskać dla dwóch z ośmiu materiałów brak zmiany rezystancji po praniu.

W przedstawionych powyżej doniesieniach literaturowych wykazano jak wiele prac było prowadzonych w kierunku opracowania tekstyliów elektroprzewodzących pod kątem zastosowania w odzieży inteligentnej. Jednak aby ocenić ich przydatność do zastosowania w układach tekstronicznych, należy wykonać nie tylko badania rezystancji lub rezystancji/□ ale również sprawdzić te naniesienia w praktycznym zastosowaniu w formie ścieżek elektroprzewodzących w układzie elektrycznym lub elektronicznym w zależności od ich przeznaczenia i obciążenia prądem.

Linie transmisyjne

W odniesieniu do zastosowania ścieżek elektroprzewodzących, bardzo ważne są ich parametry elektryczne. Inne są wymagania dla linii przeznaczonych dla stałych lub wolnozmiennych prądów np. dla linii doprowadzającym zasilanie i inne dla linii transmitujących sygnał wysokich częstotliwości np.

magistrale danych komputerowych, linie doprowadzające sygnał wysokiej częstotliwości do anten tekstylnych. (Kruczyńska i in. 2008), linie przesyłające sygnał w standardzie USB 3.0. (Leśniowski 2013).

W przypadku linii stałoprądowych lub sygnałów wolnozmiennych przy opracowaniu takiej linii ważna jest jej rezystancja elektryczna oraz obciążalność elektryczna, wyrażona poprzez maksymalny prąd jaki można przesyłać linią bez niebezpieczeństwa jej uszkodzenia pod wpływem wytworzonego ciepła. Wiąże się to z maksymalnym dopuszczalnym prądem, jaki można przesać linią zasilającą. Linie o dużej obciążalności cieplnej mogą być używane w odzieży z tekstylnymi systemami grzejnymi (Kurzewska i in. 2008, Leśniowski 2013) w formie płaskich wyrobów włókienniczych wykonanych z elektroprzewodzącej przędzy oporowej lub oporowych naniesień elektroprzewodzących.

Dla linii transmitującej sygnały o dużej częstotliwości jednym z podstawowych parametrów linii sygnałowej jest jej impedancja falowa (charakterystyczna). Dla linii bezstratnej wyraża się ona wzorem:

$$Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}}$$

gdzie:

L – jednostkowa indukcyjność linii,

C – jednostkowa pojemność linii.

W rzeczywistej linii sygnałowej występują straty na rezystancji szeregowej elementów elektroprzewodzących, straty na rezystancji szeregowej elementów przewodzących oraz straty dielektryczne wywołane istnieniem konduktancji G o wartości mniejszej niż nieskończoność. Dla takiej linii impedancja wyraża się wzorem:

$$Z_c = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}}$$

gdzie:

R – szeregową rezystancję jednostkową części przewodzącej linii,

G – jednostkowa konduktancja dielektryka,

ω – pulsacja w rad/s.

Na parametry elektryczne (R, L, G, C) projektowanej linii przesyłowej mają wpływ właściwości elektryczne materiałów oraz konfiguracja geometryczna. Zmiany tych wielkości na długości linii mają wpływ na jej impedancję falową i powodują powstawanie nierównomierności impedancji falowej wzdłuż linii sygnałowej. Ma to podstawowy wpływ na jakość transmisji sygnału elektrycznego przez linię. Nierównomierność impedancji falowej prowadzi do odbić transmitowanej fali i nakładania się na falę biegnącą a to może powodować silne zniekształcenie przesyłanej informacji a nawet brak możliwości ich przesyłu.

Ważnym parametrem charakteryzującym właściwości transmisyjne linii jest stała propagacji γ .

$$\gamma = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)} = \alpha + \beta j$$

Wartość rzeczywistą stałej propagacji stanowi współczynnik α , (współczynnik osłabienia), którego wartość określa tłumienie sygnału transmitowanego przez linię. Im większa wartość α oraz im dłuższa linia sygnałowa, tym większym zmianom ulega amplituda transmitowanej fali po przejściu przez linię.

Standardowo dla linii przesyłowych przyjmuje się impedancję charakterystyczną 50 Ω . W literaturze opisano pomiary parametrów elektrycznych tekstronicznych linii sygnałowych dla różnych konstrukcji tych linii. Cottet ze współpracownikami (Cottet 2003) wykonali próby różnych linii transmisyjnych wykonanych z tkaniny z miedzianych drutów pokrytych poliestroimidową izolacją oraz skręconych z przędzą poliestrową. Opracowane linie różniły się liczbą ścieżek masy (od 1 do 2) i sygnałowych (od 1 do 3). Po wykonaniu pomiarów impedancji falowej dla linii tekstylnej o długości 15 cm stwierdzono znaczną różnicę między wartością zmierzoną a wartością odniesienia $Z_c = 50 \Omega$. Użytkano wyniki od 120 Ω do 320 Ω . Ponadto stwierdzono, że wartość impedancji falowej zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby ścieżek sygnałowych. Powoduje to znaczną tłumienność sygnału. Potwierdziły to przeprowadzone badania tłumienia w zależności od częstotliwości sygnału. Pasmo przeniesienia linii w (-3 dB) nie przekracza 1 GHz. W celu zapobiegania zniekształceniom należy wówczas

stosować układy dopasowujące między linią sygnałową a źródłem oraz między linią sygnałową a odbiornikiem transmitowanego sygnału, co bardzo utrudnia konstrukcję układu sygnałowego.

Z kolei w badaniach Pourdeyhimii i współpracowników nanoszono metodą sitodruku trzy rodzaje past elektroprzewodzących na powierzchnię włókniny (Pourdeyhimii 2006). Pasty pochodzące od różnych producentów Creative Materials, Du Pont 50025 oraz DuPont 509 różniły się lepkością oraz napięciem powierzchniowym. Pasty charakteryzujące się większą lepkością wykazywały większą stabilność impedancji linii w czasie ale również większą podatność na uszkodzenia. Wartość impedancji opracowanych linii również wynosiła znacznie powyżej zamierzonej wartości $Z_c = 50 \Omega$. Stwierdzono również, że w zależności od rodzaju pasty uzyskuje się różne dokładności wykonania ścieżek linii, a to wpływa na wartość jej impedancji.

Z przedstawionego powyżej przeglądu literatury wynika, że pomimo przeprowadzonych wielu badań w zakresie opracowania tekstyliów elektroprzewodzących oraz prób wykonania linii transmisyjnych, ciągle pozostaje nierozwiązanych wiele problemów zastosowania opracowanych rozwiązań w praktyce w odzieży inteligentnej.

Największy problem stanowią łączenia elementów elektronicznych z tekstyliami elektroprzewodzącymi. Bardzo trudno jest uzyskać połączenia trwałe, o odpowiedniej rezystancji odporne na działania mechaniczne (Stęplewski 2013). Najczęściej wykorzystywane metody to stosowanie metalowych nap lub zszywanie elementów nićmi elektroprzewodzącymi. Na Politechnice Łódzkiej zrealizowano projekt, w którym opracowano elektroprzewodzące taśmy samoczepne do zastosowania w układach tekstronicznych (Zięba i in. 2012) ale nie są one dostępne w ofercie handlowej. Ponadto mogą być stosowane w specjalnie zaprojektowanych układach.

Kolejny problem stanowi precyzja nanoszenia ścieżek elektroprzewodzących. Przy zastosowaniu metod nanoszenia warstw elektroprzewodzących na cały materiał a następnie usuwania wybranych części elektroprzewodzących trudno o osiągnięcie precyzji naniesienia ścieżek elektroprzewodzących. Bardzo dużą trudność stanowi również uzyskanie odporności tekstylnej linii transmisyjnej na cykle konserwacji oraz działania mechaniczne, zwłaszcza przy nanoszeniu na tekstylia cząstek metali metodą magnetronową. Uzyskuje się naniesienia nieelastyczne i bardzo mało odporne na działania mechaniczne. Ponadto jak wynika z literatury, przy tej metodzie nanoszenia materiału elektroprzewodzącego zaobserwowano ograniczenia w szerokości wykonania ścieżek elektroprzewodzących. Dobre wyniki w zakresie niskiej rezystywności materiału po ścieraniu i praniu uzyskano w przypadku nanoszenia past elektroprzewodzących metodą sitodruku i zabezpieczania ich kolejną warstwą z termoplastycznego poliuretanu. Niestety autorzy wykonali naniesienia na dużej płaszczyźnie a nie wykonali ścieżek elektroprzewodzących. W związku z tym nie oceniono ich obciążalności prądowej, która przy niskich rezystancjach w połączeniu z podłożami bawełnianym, wiskozowym oraz poliestrowym wydaje się nie rokować dużej odporności na przepływ prądu. Z przeglądu literatury wynika również, że zastosowanie jednego wariantu naniesienia na różnych podłożach tekstylnych o różnych splotach, gęstości wątku oraz osnowy przynosi rezultaty w postaci różnych rezystancji i odporności na użytkowanie i bez przeprowadzenia prób nie można przewidzieć efektu.

Sposób otrzymywania materiałów tekstylnych elektroprzewodzących, zwłaszcza do zastosowania w wyrobach odzieżowych polega na tym, że kopolimer etylenowo-oktenowy uplastycznia się poprzez mieszanie, następnie dodaje się napełniacz w postaci sadzy elektroprzewodzącej o wielkości ziarna 10–210 nm w ilości 15–30 cz. wagowych na 100 cz. wagowych kauczuku lub cząstek srebra o wielkości 1,5–5 μm w ilości 25–50 cz. wagowych na 100 cz. wagowych kauczuku i kontynuuje mieszanie, po czym ewentualnie dodaje się jedną ciecz jonową wybraną z grupy: heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy w ilości od 2 cz. wag. do 3 cz. wag. na 100 cz. wagowych kauczuku i ponownie miesza do uzyskania homogennej mieszaniny. Tak uzyskaną mieszaninę poddaje się walcowaniu i formowaniu w postaci arkuszy. W przypadku mieszanek nie zawierających cieczy jonowej poddaje się je wytlaczaniu po procesie walcowania formując w głowicy wytłaczarki pożądane arkusze. Uzyskane arkusze tną się na pasy, układa na tkaninie w pożądany wzór i wulkanizuje z tkaniną.

P r z y k ł a d

Zastosowane materiały

Celem prób zastosowania tego polimeru było uzyskanie kompozytów elastycznych odpornych mechanicznie, przede wszystkim na zginanie, ścieranie tak, aby można je było zastosować w wyrobach

odzieżowych. W celu nadania polimerom właściwości elektroprowadzących zastosowano napełniacze opisane poniżej. Zastosowano materiały opisane poniżej.

Polimer

Jako polimer zastosowano:

- kopolimer etylenowo-oktenowy (EOR) – bez zespołu sieciującego, nazwa handlowa: Engage 8150, stopień krystaliczności: 27%, lepkość wg. Mooney'a (ML(1+4) 121°C): 16, producent: The Dow Chemical Company, USA

Napełniacze

Zastosowano następujące napełniacze tj. cząstki elektroprowadzące:

- sadza elektroprowadząca,
- cząstki srebra,

W tabeli 1 przedstawiono oznaczenia i charakterystykę zastosowanych napełniaczy.

Tabela 1
Oznaczenia zastosowanych napełniaczy elektroprowadzących

Ozn. Napełniacza	Rodzaj napełniacza	Wielkość cząstek
a	Sadza elektroprowadząca (Printex)	(10 — 210) nm
c	Cząstki srebra (Srebro płatkowe AX20L)	(1,5-5) μm (średnio 2,5 μm)

CIECZE JONOWE:

- ciecz jonowa 1 (hydrofobowa)
heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy [PF₆][hmim]
producent: Sigma Aldrich
- ciecz jonowa 2 (hydrofilowa)
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [PF₆][bmim]
producent: Sigma Aldrich
- ciecz jonowa 3 (hydrofilowa)
chlerek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [Cl][bmim]
producent: Sigma Aldrich

MATERIAŁY TEKSTYLNE

Jako materiał tekstylny zastosowano tkaninę

Składy opracowanych błon polimerowych przeznaczonych do wulkanizacji z materiałami tekstylnymi

W celu wykonania błon polimerowych do wulkanizacji z materiałami tekstylnymi opracowano dwie serie mieszanek polimerowych różniące się rodzajem napełniaczy. Wykonano:

- w pierwszej serii polimery z dodatkiem sadzy elektroprowadzącej
- w drugiej serii polimery z dodatkiem cząstek srebra

Wykonano 20 wariantów mieszanek z dodatkiem sadzy oraz 8 mieszanek z dodatkiem srebra.

W ramach każdej z grup zastosowane różne składy mieszanek: tj. różną zawartość napełniacza, dodatki w postaci cieczy jonowych. Alternatywnie zastosowano metodę wyłaczania polimeru.

Poniżej podano składy mieszanek.

MIESZANKI Z DODATKIEM SADZY ELEKTROPRAWODZĄCEJ

W tabeli 2 podano skład mieszanek polimerowych z dodatkiem sadzy elektroprowadzącej.

Tabela 2

Skład mieszanek polimerowych z kopolimeru etylenowo – oktenowego bez zespołu sieciującego z dodatkiem sadzy elektroprzewodzącej, cieczy jonowych oraz z zastosowaniem procesu wytłaczania

Oznaczenie mieszanki	EOR [phr]	PRINTEX [phr]	DCP [phr]	Ciecz jonowa
	100	15-30	0	Brak cieczy jonowej
	100	15-30	0	Ciecz 1
	100	15-30	0	Ciecz 2
	100	15-30	0	Ciecz 3
	100	15-30	0	Brak cieczy jonowej, proces wytłaczania

MIESZANKI Z DODATKIEM CZĄSTEK SREBRA

W tabeli 3 podano skład mieszanek polimerowych z dodatkiem cząstek srebra.

Tabela 3

Skład mieszanek polimerowych z kopolimeru etylenowo – oktenowego bez zespołu sieciującego z dodatkiem srebra, cieczy jonowych oraz z zastosowaniem procesu wytłaczania

EOR [phr]	Srebro [phr]	DCP [phr]	Ciecz jonowa
100	25 - 50	0	Brak cieczy jonowej – referencyjna
100	50	0	Ciecz 1
100	50	0	Ciecz 2
100	50	0	Ciecz 3
100	50	0	Brak cieczy jonowej, proces wytłaczania

Technologia wytworzenia polimerów elektroprzewodzących oraz błon polimerowych i wulkanizatów
Poniżej przedstawiono opis sporządzania mieszanek polimerowych

Etap 1

Mieszanki polimerowe sporządzone zostały za pomocą mieszarki laboratoryjnej, firmy Brabender GmbH & Co. KG.

Najpierw uplastyczniano przez ok. 5 minut sam polimer, następnie dodawano odpowiednią ilość napelnacza i kontynuowano mieszanie przez kolejne 5 minut. Ostatnim etapem było dodanie cieczy jonowej tam, gdzie to miało zastosowanie i dalsze mieszanie przez kolejne 5 minut w celu homogenizacji mieszaniny.

Parametry mieszarki:

- Objętość komory: V=80 [cm³];
- Zakres pomiarowy momentu obrotowego: 0–200 [Nm];
- Stosunek obrotowy wirników: 2:3;
- Medium grzewcze: olej parafinowy;
- Masa próbki: 70–80 [g];
- Temperatura: 333 [K];
- Czas mieszania: 10 [min.];

Czas wykonywania mieszanki – 15 minut.

Etap 2

Mieszanki polimerowe przygotowane metodą 1 zostały następnie ujednolicone oraz uformowane w postaci arkuszy o grubości ok. 3 mm za pomocą walcarki laboratoryjnej.

Parametry walcarki:

- długość walców $L = 450$ [mm];
 - średnica walców $D = 200$ [mm];
 - szerokość szczeliny między walcami: 1,5–3,0 [mm];
 - szybkość obrotowa walca przedniego: $V_p = 16$ [obr./min];
 - frykcja: 1,0 – 1,2;
 - średnia temperatura walców: 300 [K];
- Czas sporządzania mieszanki – 15 minut.

Etap 3 opcjonalny wtedy gdy nie ma cieczy jonowej

Wytlaczanie wybranych mieszanek polimerowych

Wybrane mieszanki polimerowe po procesie walcowania, poddano wytlaczaniu na mikrowytlaczarce laboratoryjnej Lab-Station Plasti-Corder N50 firmy Brabender GmbH & Co. KG. Proces wytlaczania polegał na uplastycznieniu mieszanki za pomocą ślimaków, po czym mieszanka kierowana była do głowicy wytlaczarskiej, formującej pod ciśnieniem pożądany kształt wytłoczyny. Charakterystyczną cechą tego procesu jest możliwość otrzymywania wytłoczyn o zorientowanej strukturze.

Z przewalcowanych mieszanek wycięto cienkie paski. Zasilanie wytlaczarki surowcem przeprowadzono możliwie równomiernie. Po zakończeniu wytlaczania jednej mieszanki, w otworze zasilającym umieszczano czysty polimer, po czym przystępowano do wytlaczania kolejnej mieszanki. Zastosowano głowicę z ustnikiem prostokątnym. Podczas wytlaczania mieszanek, regulowano prędkość obrotową w zakresie 25÷45 obr./min w taki sposób, aby ciśnienie i temperatura wewnątrz głowicy nie przekraczały dopuszczalnych wartości wskazanych poniżej. Wytłoczyny wykonane zostały zgodnie z normą ASTM D 2233

Parametry wytlaczarki:

- średnica ślimaka: 19 mm;
- długość ślimaka: 190 mm;
- stosunek długości ślimaka do jego średnicy (L/D): 10;
- maksymalny moment obrotowy: 150 Nm;
- maksymalna temperatura pracy: 300°C;
- maksymalne ciśnienie masy: 700 bar;
- zdolność wytwórcza 0,5÷5 kg/h;

Wulkanizacja mieszanek – sporządzanie kompozytów polimer-tkanina

Wulkanizacja

Sporządzanie kompozytów polimer-tkanina wykonano w prostokątnej formie umieszczonej pomiędzy ogrzewanymi elektrycznie półkami Prasy Hydraulicznej TYP PW-1 o wymiarach gabarytowych płyt grzejnych – ok. 200 x150 mm, prześwit między płytami grzejnymi – ok. 100 mm, ilość półek prasowania – 2 szt.

Warunki prowadzonego procesu:

- temperatura płyt grzejnych: 160°C;
- panujące ciśnienie między płytami (w formie) – 100 - 130 Bar;
- czas przebywania w formie: 30 min.;

Wyniki badań właściwości elektrycznych

Metodyka pomiaru rezystancji powierzchniowej

Do pomiarów rezystancji powierzchniowej ścieżek/materiałów elektroprzewodzących zastosowano metodę pomiaru czteropunktowego. W pomiarach zastosowano cztery elektrody umieszczone w jednej osi w jednakowych od siebie odległościach.

Za pomocą dwóch zewnętrznych elektrod doprowadzano prąd natomiast dwie wewnętrzne służyły do pomiaru napięcia. Pozwoliło to wyeliminować rezystancję przewodów między miernikiem a elektrodą.

Każda z elektrod była zatopiona w cylindrycznym plastiku i zawierała w swojej konstrukcji sprężynę w celu zapewnienia równomiernego docisku do podłoża.

W celu wyeliminowania wpływu nacisku oraz kąta przyłożenia elektrod do podłoża na wynik pomiaru, wykonano konstrukcję stabilizującą położenie elektrod. W tafli szkła akrylowego, za pomocą plotera laserowego, wycięto cztery otwory o średnicy 7 mm (dopasowane do średnicy elektrod pomiarowych), w odległości 9 mm.

W otworach umieszczono elektrody, do których przylutowano przewody do podłączenia multimetru. Całość zabezpieczono jeszcze jedną warstwą szkła akrylowego i skręcono śrubami, co umożliwiło położenie na niej ciężaru w celu zapewnienia stałego nacisku na elektrody.

Podczas pomiaru zastosowano stały docisk przy użyciu ciężaru 1,25 kg. Pomiar przeprowadzono przy użyciu dwóch multimetrów Keithley sourcemeter 2420 w klimacie o parametrach: temperatura 25°C, wilgotność względna: 45%.

Wyniki badań rezystancji powierzchniowej

Poniżej w tabeli 4 przedstawiono wyniki pomiarów rezystancji powierzchniowej uzyskanych naniesień polimerowych.

Tabela 4

Wyniki badań rezystancji powierzchniowej opracowanych naniesień elektroprzewodzących.

Oznaczenie próbki	Skład mieszanki polimerowej	Wartość rezystancji R_s
EOR/sadza-Printex/Ilq		
1	15	4,5 k Ω
2	15/[PF ₆][hmim]	2,5 k Ω
3	15/[PF ₆][bmim]	6,4 k Ω
4	15/[Cl][bmim]	3,4 k Ω
5	15 wytlaczanie	6,1 k Ω
6	20	2,3 k Ω
7	20/[PF ₆][hmim]	1,5 k Ω
8	20/[PF ₆][bmim]	2,0 k Ω
9	20/[Cl][bmim]	1,2 k Ω
10	20 wytlaczanie	3,1 k Ω
11	25	1,7 k Ω
12	25/[PF ₆][hmim]	1,2 k Ω
13	25/[PF ₆][bmim]	1,3 k Ω
14	25/[Cl][bmim]	1,0 k Ω
15	25 wytlaczanie	2,8 k Ω
16	30	1,5 k Ω
17	30/[PF ₆][hmim]	692 Ω
18	30/[PF ₆][bmim]	1,2 kΩ
19	30/[Cl][bmim]	962 Ω
20	30 wytlaczanie	1,7 k Ω
EOR/Ag/Ilq		
21	25/[PF ₆][hmim]	23 G Ω
22	25/[PF ₆][bmim]	26 G Ω
23	25/[Cl][bmim]	24 G Ω
24	50	1,2 M Ω
25	50/[PF ₆][hmim]	1,4 kΩ
26	50/[PF ₆][bmim]	50 kΩ
27	50/[Cl][bmim]	19 G Ω
28	50 wytlaczanie	110 k Ω

Ozn.:

EOR – kauczuk etylenowo-oktenowy

PRINTEX – sadza przewodząca

Ag – srebro

Ilq – ionic liquid/ciecz jonowa

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania materiałów tekstylnych elektroprzewodzących, zwłaszcza do zastosowania w wyrobach odzieżowych, **znamienny tym**, że kopolimer etylenowo-oktenowy uplastycznia się poprzez mieszanie, następnie dodaje się napelniacz w postaci sadzy elektroprzewodzącej o wielkości ziarna 10–210 nm w ilości 15–30 cz. wagowych na 100 cz. wagowych kauczuku lub cząstek srebra o wielkości 1,5–5 μm w ilości 25–50 cz. wagowych na 100 cz. wagowych kauczuku i kontynuuje mieszanie, po czym ewentualnie dodaje się jedną ciecz jonową wybraną z grupy: heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy w ilości od 2 cz. wag. do 3 cz. wag. na 100 cz. wagowych kauczuku i ponownie miesza do uzyskania homogennej mieszaniny, po czym tak uzyskaną mieszaninę poddaje się walcowaniu i formowaniu w postaci arkuszy a w przypadku mieszanek nie zawierających cieczy jonowej poddaje się je wytłaczaniu po procesie walcowania formując w głowicy wytłaczarki pożądane arkusze, uzyskane arkusze tnije się na pasy, układa na tkaninie w pożądany wzór i wulkanizuje z tkaniną.