

## **katinPol – Waschbeständige und permanent funktionalisiert metallisierte Garne durch kathodisch induzierte Polymerisation von Sol-Gel-Monomeren als Haftvermittlerschichten**

*INNO-KOM-Ost VF 150029*

### **Abstract**

Metallisierte Garne werden in geheizter Unterwäsche eingesetzt und dienen der hotspotfreien Stromeinspeisung in CarboTex-Heizungen. Neue Einsatzfelder im Freizeitsport und der Medizin könnten erschlossen werden, wenn sich die Waschbeständigkeit und der elektrische Hautkontakt der leitfähigen Garne deutlich verbessern. Im Rahmen des Vorhabens wurde untersucht, ob sich die kationisch induzierte Polymerisation (katinPol) von Sol-Gel-Monomeren zur Abscheidung der dafür notwendigen Haftvermittlerschichten eignet, welchen Einfluss das textile Substrat auf die Schichteigenschaften hat und ob die daraus resultierenden Prozesskosten eine Fertigungstechnologie rechtfertigen.

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines effizienten und schonenden Verfahrens zur Applikation von nanoskaligen Haftvermittlerschichten auf metallisierten Garnen mittels kathodisch induzierter Polymerisation. Die nanoskaligen Haftvermittlerschichten sind essenziell für die dringend notwendige Verbesserung der Waschbeständigkeit und des elektrischen Hautkontaktes sowie die Funktionalisierbarkeit metallisierter Garne für deren Einsatz bei der Integration elektronischer Komponenten in smarte Textilien.

Metallized yarns are used in heated underwear to provide hotspot-free power in CarboTex heaters. New fields of activity in recreational sports and medicine could be opened up, if the washing resistance and the electrical contact of the conductive yarns are significantly improved. The project investigated if the cationically induced polymerization (katinPol) of sol-gel monomers is suitable for depositing the required adhesion promoter layers, which influence the textile substrate has on the coating properties and if the resulting process costs justify a manufacturing technology.

The aim of the research project is the development of an efficient and gentle process for the application of nanoscale adhesion promoter layers on metallized yarns by cathodically induced polymerization. The nanoscale adhesion promoter layers are essential for the urgently needed improvement in wash resistance, the electrical skin contact and the functionalizability of metallized yarns for their use in the integration of electronic components into smart textiles.

## Aufgabenstellung

Mit der Miniaturisierung elektronischer Komponenten wurden elektronische Geräte, wie zum Beispiel Computer und Telefone, mobil und schließlich tragbar. Diese tragbaren Geräte (Wearables) können Daten von Sensoren und Sensorarrays direkt oder sogar drahtlos über Body Area Networks lesen. Dies bietet neuartige Möglichkeiten für die medizinische Anwendung zur Überwachung der bioelektrischen Signale von einzelnen Patienten sowie in einer Vielzahl anderer Anwendungsbereiche. Um die Spezifikationen für solche Anwendungen zu erfüllen, müssen die Sensorarrays wie auch alle anderen elektronischen Komponenten flexibel und nachgiebig sein, um in die Bekleidung bzw. einen Teil der Kleidung integriert zu werden. Mit Beschichtungen kann eine verbesserte Abriebbeständigkeit das Korrosionsproblem lösen. Die Schutzschichten haben jedoch einen negativen Einfluss auf die elektrischen Kontakte in der textilen elektronischen Struktur. Deshalb werden nanoskalige Schutzschichten benötigt, die die gewünschten elektrischen Kontaktstellen nicht isolieren. Nanoskalige Schutzschichten können flampyrolitisch mittels C-CVD (Combustion-Chemical Vapour Deposition) appliziert werden. Die C-CVD ist ein hocheffizienter, schnell laufender Prozess mit Temperaturen von mehr als 1800 K in der Flamme des Applikationsbrenners. Trotz kurzer Verweilzeiten verursachen die hohen thermischen und mechanischen Belastungen Schädigungen und eine beschleunigte Alterung der Metall-Polymerverbundstruktur des Fadens. Dazu wurden weitere alternative Beschichtungsmethoden getestet.

## Lösungsweg

Es sind selektive elektrochemische Beschichtungsmethoden bekannt, um Nanoschichten zu applizieren. Die elektrochemische Erzeugung vergleichbarer Haftvermittlerschichten durch kathodisch induzierte Polymerisation von Sol-Gel-Monomeren auf Metalloberflächen, wie sie bereits von D. Mandler<sup>1</sup> et. al. und D. Johannsmann<sup>2</sup> gezeigt wurde, bietet die Basis für die Entwicklung einer Technologie zur schonenden elektrochemischen Applikation von Funktionsschichten auf metallisierte Garne. Da die galvanische Verstärkung vormetallisierter Garne ebenfalls elektrochemisch erfolgt, liegt es nahe, die Haftvermittlerschichten durch kathodisch induzierte Polymerisation in einem, der galvanischen Verstärkung nachgeschalteten, Schritt direkt im kontinuierlichen Prozess zu erzeugen. Auf diese Weise können prozessbedingte Beschädigungen der dünnen Metallschicht während der weiteren Verarbeitung vermieden werden.

---

<sup>1</sup> R. Toledano, D. Mandler, Chem. Mater, 22 (2010) 3943.

<sup>2</sup> Bünsow, J.; Johannsmann, D.: Electrochemically produced responsive hydrogel films: Influence of added salt on thickness and morphology. Journal of Colloid and Interface Science 2008, 326, (1), 61-65

Die kathodisch induzierten Polymerisationen lassen sich auch auf Kieselsäure übertragen, um auf diese Weise den flammprolytisch erzeugten Haftvermittlern vergleichbare  $\text{SiO}_x$ -Nanoschichten unter viel milderem Bedingungen abzuscheiden. Bisher kommen diese elektrochemischen Beschichtungsprozesse nicht industriell zum Einsatz. Daher wurde untersucht, ob sich die kathodisch induzierte Polymerisation in eine Fertigungstechnologie überführen lässt. Zur Applikation von  $\text{SiO}_x$ -Haftvermittlerschichten auf metallischen und metallisierten Garnen sind folgende Fragestellungen zu beantworten:

- 1) Lässt sich Monokieselsäure auf einfache Weise kontinuierlich erzeugen und einem Elektrolytbad kontinuierlich zuführen?
- 2) Gelingt es, die Kristallisation auf der Filamentoberfläche der metallischen Garne so zu steuern, dass sich nanoskalige Filme abscheiden lassen?

Da das Prozessfenster für eine nanoskalige Filmbildung klein und die Optimierung der Parameter folglich zeitaufwändig und kostenintensiv ist, wird der Abscheidungsprozess zunächst simuliert. Dies erfolgt in drei Schritten:

- 1) Simulation des pH- und des Monokieselsäuregradienten an der Filamentoberfläche,
- 2) Simulation der Keimbildung und des Keimwachstums an der Filamentoberfläche,
- 3) Vereinigung beider Modelle in einem Gesamtmodell, mit dem die elektrochemische  $\text{SiO}_x$ -Abscheidung beschrieben werden kann.

Mit dem Modell wurden Parameter, wie pH-Wert der Volumenphase, Stromdichte bei der Abscheidung, Dauer der Abscheidungspulse, und der Einfluss der Konvektion auf die Filmbildung untersucht und experimentelle Bedingungen ermittelt, die zu einer möglichst homogenen  $\text{SiO}_x$ -Abscheidung führen. Diese Startparameter wurden in ersten Laborversuchen nachgestellt, um das Modell zu verifizieren und zu verbessern. Gleichzeitig wurde mit geeigneten Parametern die experimentelle Optimierung vorangetrieben und das Simulationsmodell verbessert. Auf diese Weise liegen neben den optimalen Abscheidungsbedingungen auch Erkenntnisse über den Abscheidungsmechanismus und ein entsprechendes Simulationstool vor. Mit Hilfe des Simulationstools und der Erfahrungen bei der kontinuierlichen Synthese der Monokieselsäure können zuverlässige Aussagen zur Überführbarkeit der elektrochemischen  $\text{SiO}_x$ -Abscheidung in die Fertigungstechnologie katinPol zur Applikation von  $\text{SiO}_x$ -Haftvermittlerschichten auf metallischen und metallisierten Garnen getroffen werden.

## Ergebnis und Anwendungen

Die Versuche zur Neutralisierung von Wasserglas in Säuren haben gezeigt, dass durch die Zudosierung von Wasserglas in Salzsäure Monokieselsäure in einer Konzentration erzeugt werden kann, die für die elektrochemische Erzeugung von nanoskaligen  $\text{SiO}_x$ -Filmen auf leitfähigen Garnen geeignet ist. Die Versuche mit anderen, nichtmineralischen Säuren waren jedoch erfolglos, so dass eine Fertigungstechnologie auf der Salzsäure oder einem entsprechend beladenen Ionenaustausch erfolgen muss, sowie das Verfahren nur auf rein metallisierte oder metallische Garne oder Textilstrukturen und nicht auf Mischstrukturen aus diesen und nichtleitfähigen Garnen anwendbar ist, insbesondere wenn diese durch beim Trocknen aufkonzentrierende Salzsäure angegriffen werden.

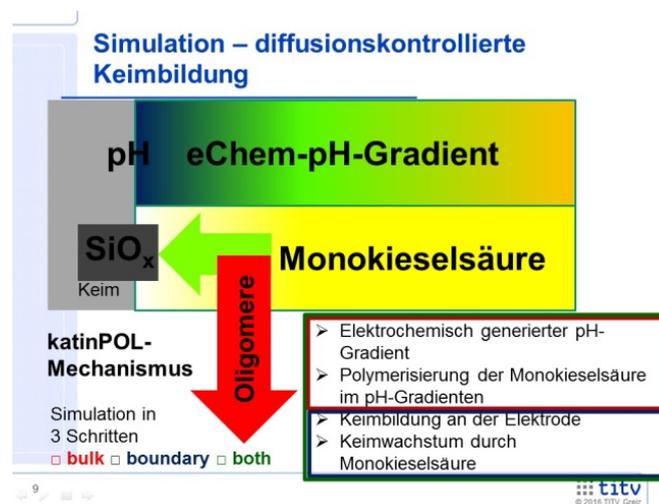


Abb. 1: Schematische Darstellung des Abscheidungsmechanismus der elektrochemisch induzierten kathodischen Polymerisation

Das Simulationsmodell (vgl. Abb. 1) ist in den oben beschriebenen drei Entwicklungsschritten entwickelt worden. Die Abbildung zeigt das pH-Profil vor der Filamentoberfläche für optimale Abscheidungsbedingungen, bei denen nicht wie bei den ersten Simulationen der größte Teil der Monokieselsäure zu Oligomeren umgesetzt wird, die wieder in die Volumenphase diffundieren und nicht zu einem Schichtwachstum beitragen. Es zeigen sich typische Konzentrationsprofile der Monokieselsäure unter diesen Bedingungen zur Filamentoberfläche. Das Simulationsmodell liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Auf der Basis der Simulationen können die Parameter für eine erfolgreiche experimentelle Abscheidung von  $\text{SiO}_x$  ermittelt werden. Die Simulationen zeigen, dass durch kurze Pulse mit hohen Stromdichten kleine stochastisch verteilte Keime auf der Filamentoberfläche erzeugt werden, aus denen bei niedriger Stromdichte homogene Nanofilme wachsen. Durch die Übertragung der Parameter auf das Experiment im Labormaßstab sind erfolgreich erste  $\text{SiO}_x$ -

Nanofilme erzeugt und durch Anfärben mit Methylenblau und durch EDX-Analysen mit dem REM nachgewiesen worden (vgl. Abb. 2).

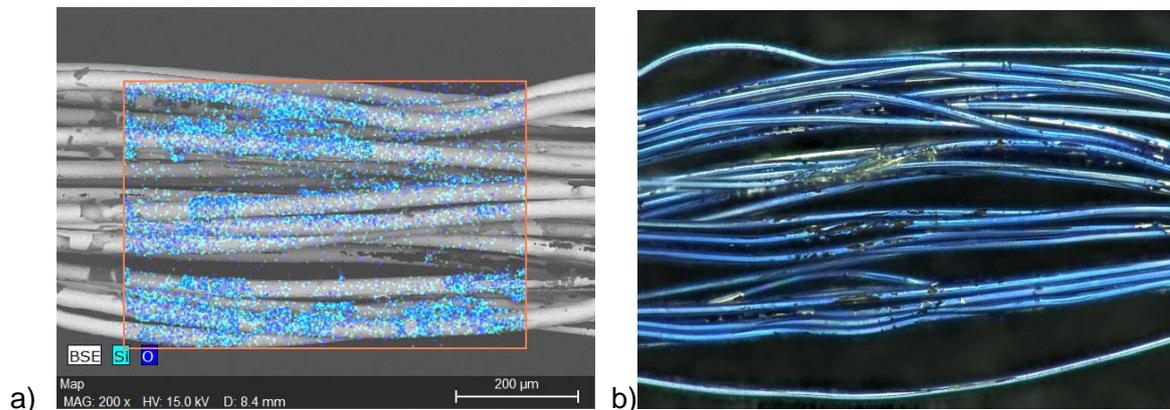


Abb. 2: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer elektrochemisch applizierten nanoskaligen  $\text{SiO}_x$ -Schicht auf einem Garn ELITEX® 235f34 8|22|30 mit dem entsprechenden EDX-Elementmapping der Elemente Si und O; b) Lichtmikroskopische Aufnahme des mit Methylenblau angefärbten  $\text{SiO}_x$ -Nanofilms

Die Untersuchungen an unterschiedlichen galvanisch verstärkten metallisierten Garnen zeigen, dass sich auf nichtcytotoxischen metallisierten Garnen nach einer Spezialwäsche und solchen, die mittels cyanidfreier Silberbäder nachgalvanisiert worden sind, reproduzierbare nanoskalige  $\text{SiO}_x$ -Haftvermittlerschichten elektrochemisch mittels kationisch induzierter Polymerisation abscheiden lassen. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass sich nicht nur die Haftvermittlerschichten auf diesen Garnen elektrochemisch applizieren lassen. Mit dem neuen am Markt verfügbaren cyanidfreien Silberelektrolyten JE60 lässt sich die galvanische Verstärkung der Garne auch auf der Fadengalvanik-Anlage des TITV Greiz ohne zusätzliche Ultraschall-technologie übertragen. Damit eröffnen sich neue Applikationsmöglichkeiten für die galvanische Nachverstärkung von textilen Precursorstrukturen auf Basis cyanidfreier Elektrolyte.

Das katinPol-Verfahren stellt somit einen wesentlichen technologischen Baustein für die Entwicklung waschbeständiger smarterer Textilien mit textiler Haptik und Erhalt der Luftdurchlässigkeit dar. Die dafür notwendige Permanenz der Schutz- und Funktionsschichten kann ausschließlich über eine chemische Bindung zur Oberfläche erzielt werden. Mit der katinPol-Technologie wird die dafür notwendige chemisch aktive Haftvermittlerschicht sowohl auf leitfähigen Garnen und leitfähigen Textilstrukturen in der Fläche als auch auf dem bereits mit elektronischen Bauelementen bestückten elektronischen Textil appliziert.

Projektleiter: Dr. Andreas Neudeck  
Tel.: 03661 / 611 204  
E-Mail: a.neudeck@titv-greiz.de