

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Verbundprojekt

„Produktionsnahe Fertigung von funktionalisierbaren, leitfähigen Fäden mit anwendungsorientiert adaptierbaren, permanenten Eigenschaften & optimalem Reibverhalten zur stick- und nähtechnischen Verarbeitung – AdaptStick“

Teilprojekt

„Entwicklung kombinierbarer Polymerbeschichtungen und geeigneter Maskierungsverfahren zur Erzeugung geschlossener oder partieller Funktions- und Schutzschichten auf leitfähigen Fadenmaterialien“

Projektlaufzeit: 01.05.2021 – 31.10.2023

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 03XP0385B gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Zusammenfassung

Im Rahmen etablierter Produktionsabläufe wurden hybride Materialien in Form von Additivdispersionen zur dauerhaften und widerstandsfähigen Beschichtung von metallisierten Fasern untersucht. Diese Oberflächenbehandlung bewirkt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, der Temperaturstabilität, der Gleit- und Reibeigenschaften, der Verstick- sowie Vernähbarkeit, der Kontaktierbarkeit und ggf. der elektrischen Isolierung. Hierfür sind eine gute Schichthomogenität, Haftfestigkeit und Abriebbeständigkeit erforderlich. Bei der Materialentwicklung wurde auf Umweltverträglichkeit geachtet oder sogar die Verarbeitung wässriger Medien bevorzugt.

Als Ausgangsmaterialien wählten wir zwei Nylon 6.6 – Multifilamente aus 34 einzeln versilberten Fasern (Elitex XT 117/f17 2-ply, imbut GmbH und Shieldex 117/f17 2-ply HC, Statex GmbH) und ein Polyester-Multifilament mit graphithaltiger Polymerbeschichtung (HiTEX, Imbut GmbH), wobei ELITEX® mit 20 Ω /m bis etwa 50 Ω /m bereits einen bemerkenswert niedrigen Widerstand aufweist. Die Vernetzung der Additivdispersionen nach der Applikation erfolgte photochemisch (Acrylate bzw. Thiol-En-Systeme) oder durch thermische Kondensation von Siloxanvorstufen. Bestrebungen auch Materialien aus Lösungen mit hohem Wasseranteil auf dem Faden als Polymer abzuscheiden, war im Falle von Polypyrrol im Hinblick auf die technologische Realisierbarkeit erfolgreich.

Für die neuen Rezepturen wurden sauerstoffunempfindliche Formulierungen benötigt. Die Untersuchungen zeigen, dass bereits ab ca. 15% Anteil des Thiol-/En-Systems auf Basis der stöchiometrischen Kombination aus den trivalenten Allylverbindungen und den tetravalenten Thiolen ohne Inertgas gearbeitet werden kann. Weitere Bestandteile der Dispersionen waren mehrkernige Phthalocyanine, die auch für eine widerstandsfähige Farbgebung ausgewählt wurden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und Haftung konnte durch Zugabe von silanolsubstituierten Acrylharnstoffen (z.B. 5-(N'-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-N'-methacrylureido)1-(N'-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-N'-methacrylureidomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan) verbessert werden. Die Harnstoffstruktur wurde auch eingeführt, um die Löslichkeit einiger Additive zu erzielen. Das μ -oxo-Eisen(III)- Dimer von FePc löst sich besonders gut (>4%) in diesem System.

Die physikalischen und insbesondere rheologischen Eigenschaften der Matrixmaterialien JSD1053 und JSD1070 eignen sich zur Herstellung stabiler Dispersionen von Additiven mit einer Dichte bis etwa 5 g/cm³ und Partikelgrößen < 20 μ m. Ein kommerziell verfügbares alkoxysilanterminiertes Harnstoff-/ Urethan-Oligomer von Worlée (VPSi2021) und JSD1070 als 10-15 μ m Schicht stellen einen guten Kompromiss zwischen Oberflächenhaftung, Flexibilität und mechanischer Festigkeit dar.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
I. Abbildungsverzeichnis	4
II. Tabellenverzeichnis	6
1 Aufgabenstellung	7
2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	8
3 Ablauf des Vorhabens	9
4 Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen	9 10
5 Darstellung der erzielten Ergebnisse	11
5.1 Darstellung der Arbeiten in den APs	11
6 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	27
7 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	27
8 Der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses – auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	27
9 Der während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	28
10 Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF/NABF	28
Quellenangaben	30

I. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Beschichtung mit VP Si2021 (silanterminiertes Harnstoff-/ Urethan-Oligomer)	12
Abb. 2	Lichthärtung	13
Abb. 3	Thermische Vernetzung von silanfunktionalisierten Monomeren	13
Abb. 4	Chemischer Aufbau der ausgewählten Dispersionen	13/14
Abb. 5	NMR-Spektrum – Pyrrol-Trimer mit eingeschlossenem Pyrrol	14/15
Abb. 6	Sulfonate von 2,5-Di(1H-pyrrol-2-yl)pyrrolidin	15
Abb. 7	Polymerisation des Komplexes als Festkörper (Template)	16
Abb. 8	Beschichtungsversuche beim TITV	18
Abb. 9	Shieldex 117/f17 2-ply HC – unbeschichtet und beschichtet Fluoreszenzfarbstoff (V1)	18
Abb. 10	Additive für Ionenleitung	19
Abb. 11	Mehrkernige Phthalocyanine (z.B. JSD951) als leitfähige Additive	19
Abb. 12	Beschichtung mit JSD866, 0,02% Fluoreszenzindikator C545T (grün) auf HiTEX	19
Abb. 13	Beschichtung mit JSD866, 0,02% Fluoreszenzindikator C545T auf Elitex XT	19
Abb. 14	Beschichtung mit JSD866, 0,02% Fluoreszenzindikator C545T auf Shieldex	19
Abb. 15	Beschichtung mit JSD866, 0,02% Fluoreszenzindikator RC545T (rot) auf Elitex XT	20
Abb. 16	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 2-Hydroxyethylmethacrylat	20
Abb. 17	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 2-Hydroxyethylmethacrylat	20
Abb. 18	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 2-Hydroxyethylmethacrylat	20
Abb. 19	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat (JSD1039)	20
Abb. 20	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat (JSD1039)	20
Abb. 21	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat (JSD1039)	20
Abb. 22	Beschichtung unter Zusatz von Reaktivverdünner 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat (JSD1039)	20
Abb. 23	Beschichtung mit JSD1044	20
Abb. 24	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 25	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 26	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 27	Beschichtung mit JSD1044	21

Abb. 28	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 29	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 30	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 31	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 32	Beschichtung mit JSD1044	21
Abb. 33	Beschichtung mit JSD1071 2% μ -oxo-Eisen(III)-Dimer von FePc	21
Abb. 34	Beschichtung mit JSD1071 2% μ -oxo-Eisen(III)-Dimer von FePc, 10% Acrylsäure	21
Abb. 35	Beschichtung mit JSD1071 2% μ -oxo-Eisen(III)-Dimer von FePc, 5% Acrylsäure	21
Abb. 36	Beschichtung mit ATO (Antimon(III)-Zinn(IV)-Oxid) JSD1053	22
Abb. 37	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 38	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 39	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 40	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 41	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 42	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 43	Beschichtung mit ATO JSD1053	22
Abb. 44	Zweifachbeschichtung	23
Abb. 45	Beschichtung mit JSD1053 (grün) bzw. JSD1071 (dkl. blau)	24
Abb. 46	Lampenspektrum u. Photoinitiator	24
Abb. 47	Lichthärtung (7x4 Watt 315-400 nm „UVA-Strahlungsleistung“) mit Osram L18/78	25
Abb. 48	Temperaturabhängigkeit und –stabilität der Thiol-En-Komponente	25
Abb. 49	Absorptionsspektrum des dreikernigen Phthalocyanins (PcBi-O-MoPc-O-BiPc)	26
Abb. 50	Lichtmikroskopische Längsansicht mit einer 5-fachen Vergrößerung vom versilberten Fadenmaterialien: Shieldex 117/f17 2-ply HC –beschichtet unter Tages- und „UV“-Licht (465 nm)	
Abb. 51	Shieldex 117/f17 2-ply HC – unbeschichtet und beschichtet	26
Abb. 52	Prüfanordnung	27
Abb. 53	Anteile der Finanzierungspositionen an den Gesamtausgaben	27

II. Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Lösungsmittelbeständigkeit von HiTEX	11
Tab. 2	Konzentrationsverhältnisse - substituiertes Pyrrol zu Trimer (JSD1161, 6,5%)	16
Tab. 3	Matrixkomponenten	16/17
Tab. 4	Farbige funktionelle Additive	17
Tab. 5	Geplante Maßnahmen zur Vrwertung der Forschungsergebnisse	28

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes hatten wir uns die Aufgabe gestellt neue Materialien zu entwickeln und zu verarbeiten, die im Rahmen der etablierten Produktionsabläufe applizierbar sind. Hierbei sollten leitfähige Fadenmaterialien gezielt mit Funktionen ausgestattet werden, die deren mechanische Eigenschaften im Herstellungsprozess und im Erzeugnis verbessern und so die Langlebigkeit des Produktes erhöhen. Die Funktionalisierung sollte sich leicht an die Anwendung anpassen lassen und verschiedene Erfordernisse sollten durch Hinzufügen weiterer Additive und deren Kombination in dem Beschichtungsmaterial realisierbar sein. Diese Funktionalisierungen sollten dauerhaft und widerstandsfähig gegenüber Degradation und Abrasion im Rahmen der normalen Verarbeitung und Nutzung sein.

Insbesondere bei stick- und nähtechnischen Anwendungen ist das Reibverhalten und die ausreichende Elastizität wichtig, da kleine Biegeradien und hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten bei der Verarbeitung realisierbar sein sollen.

Die Firma se ma hat als Erfahrungsträger ihre Kenntnisse zur Realisierung von Funktionsschichten zur Verbesserung des Korrosionsschutzes, Abrieb- und Waschbeständigkeit in dieses Projekt eingebracht, um anwendungsbezogene Eigenschaften auf den leitfähigen Näh- und Stickfäden zu etablieren. In Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern wurden z. B. folgende Eigenschaftskombinationen betrachtet: Korrosionsbeständigkeit, Temperaturstabilität, Gleit- und Reibeigenschaften, Verstick- und Vernähbarkeit, Kontaktierbarkeit, elektrische Isolierung, Schichthomogenität, Haftfestigkeit und Abriebbeständigkeit. Das Zusammenspiel und die Kombination mehrerer permanenter Eigenschaftsprofile auf einem leitfähigen Faden beseitigen damit bisher vorhandene Markteintrittsbarrieren. Am Ende des Projektes sollte ein Baukastenprinzip zur Realisierung aller Kombinationsmöglichkeiten der Eigenschaften für leitfähige Fadenmaterialien vorliegen.

Im Rahmen dieses Teilprojektes sollten neue Materialien hergestellt werden, welche geeignet sind, die Verarbeitung elektrisch leitfähiger Fadenmaterialien zu verbessern. Diese Materialien sollten als polymere Beschichtung einen mechanischen und einen Korrosionsschutz für die metallischen Funktionsschichten bewirken. Hierbei war beabsichtigt, oligomere Siloxane aus der Lösung aufzubringen und zu vernetzen und Monomere durch Lichthärtung zu applizieren. Zusätzlich wurden Additive entwickelt, die bei der Applikation helfen, die Viskosität einzustellen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Diese Zusätze tragen sowohl homogen gelöst als auch als Partikeldispersionen dazu bei, die Leitfähigkeit zu erhöhen und das Erscheinungsbild zu verändern. Für lichthärtende Systeme war es technologisch vorteilhaft, wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit auch in Gegenwart von Sauerstoff ausreichend hoch ist.

Für die Anpassung der Eigenschaften an das Verarbeitungsverfahren und die Zielparameter des finalen Produkts war die uneingeschränkte Kombinierbarkeit der Materialien wünschenswert. Für die erwarteten Schwierigkeiten durch eine Unverträglichkeit verschiedener Lösungsmittel und eine inhibierende Wirkung von Additiven auf die Radikalkettenreaktion mussten Lösungen gefunden werden.

Auch eine nachträgliche Behandlung der Beschichtung zur Veränderung der Leitfähigkeit bis zur kompletten Isolation sollte untersucht werden. Vorteilhaft wäre gewesen, diese Maskierung auch nachträglich auf die Flächenware anwenden zu können, da hierdurch die aufwendige Steuerung einer sequenziellen Maskierung im Beschichtungsprozess entfallen wäre.

Bei der Auswahl der Materialien sollte der Umweltverträglichkeit eine große Aufmerksamkeit zukommen. Bevorzugt wurde der Einsatz reaktiver Lösungsmittel (Monomere) und für einige Anwendungsfälle sollte vorzugsweise Ethanol eingesetzt werden.

Für die Gesamtheit der neuen Materialien wurden zeitgleich Querbezüge zu anderen Projekten und Anwendungsoptionen gesucht, so dass auch Produkte die bisher nicht zielführend zum Einsatz gebracht werden konnten, möglicherweise verwertet werden können.

Unter Berücksichtigung der etablierten Applikationstechnologien bestand eine wesentliche Aufgabe darin, die Materialeigenschaften an diese Verfahren anzupassen. Eine besondere Herausforderung stellten die hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten dar. Vernetzung, Lichthärtung bzw. Trocknung ließen sich nur in Grenzen beschleunigen. Einige Technologien waren ausschließlich auf die Verarbeitung wässriger Medien ausgelegt. Diese Randbedingungen wurden besonders berücksichtigt.

2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Leitfähige Fäden zum Aufbau aktorischer (z. B. Heizen) Textilelemente werden seit Jahren entwickelt. Dabei verfolgen die bisherigen Forschungsprojekte zumeist die Lösung eines speziellen Anwendungsfalls. Eine nachhaltige, industrielle Umsetzung der Ergebnisse findet man selten am Markt. Innerhalb der Arbeiten des Konsortiums sind folgende Entwicklungs- und Markteintrittsbarrieren ermittelt worden:

- Nur einzelne Eigenschaftsprofile verfügbar, keine Kombinationen
- Eigenschaften nicht langlebig genug
- Funktionsfaden aufgrund schlechter Beschichtungshaftung nicht maschinell verarbeitbar (Beschichtungsabrieb)
- Leitfähiger Funktionsfaden aufgrund schlechter Reibeigenschaften nicht großtechnisch einsetzbar (Fadenbrüche, Ösenabnutzung, Veränderung der Leitfähigkeit)
- Leitfähiger Faden nicht seriell kontaktierbar und korrosionsgeschützt
- Keine homogenen Eigenschaften auf kleinen Fadenabschnitten, z. B. zu hohe Schwankungen im elektrischen Widerstand
- Produktionsprozess nicht In-line überwachbar (erhöhte Ausschussproduktion)
- spezielles Problem mit anderen Materialien günstiger lösbar (isolierter Draht/ Litze)

Die Industrie hat großes Interesse an Materialien, die sich durch textile Eigenschaften auszeichnen, gleichzeitig jedoch für Textilien neuartige Funktionen, wie die Speicherung und Lieferung elektrischer Energie, erbringen können. Grundlage dafür sind leitfähige Fadenmaterialien u. a. auf Basis von leitfähigen Polymer- und Metallschichten, die sich zudem noch textil verarbeiten lassen. Diese bieten gegenüber Metalldrähten, -litzen und -fasergarnen Vorteile in der Flexibilität und Drapierbarkeit.

Folgende Kundenanforderungen werden beispielhaft gestellt:

- Fadenhersteller, wie z. B. Amann & Söhne GmbH & Co. KG, wollen leitfähige Fäden, die weltweit einsetzbar sind, unabhängig z. B. vom Klima oder Salzlufte am Meer /1/

- Verarbeiter wollen verschleißarme Verarbeitbarkeit, Abriebbeständigkeit, serielle Kontaktierbarkeit,
- Nutzer wollen Funktionalität im Gebrauch, d. h. Langlebigkeit der Funktionen, z. B. Waschbeständigkeit /2/
- Gleichmäßige Eigenschaften auch auf kurzen Fadenabschnitten, z. B. 10 % Schwankungsbreite im elektrischen Widerstand auf 2 cm bei hochohmigen Fadenmaterialien für den Einsatz als Heizfäden /3/

Ausgangssituation: TRL der Technologie im internationalen Vergleich

Auf dem Markt sind derzeit vielfältige leitfähige Fadenmaterialien bekannt. Drähte, Drahtlitzen und Metallfasern, wie sie u. a. von TIBTECH /4/, Elektrisola /5/ und Bekaert /6/ angeboten werden, sind aufgrund ihrer metallischen Eigenschaften sehr gut elektrisch leitfähig lassen sich jedoch nur mit Hilfe einer Verlegung auf der Textileroberfläche sticktechnisch verarbeiten /7/. Alternativ werden leitfähige Fadenmaterialien auf Basis von versilberten Polymeren am Markt angeboten /4/,/8/,/9/,/10/. Die leitfähigen Eigenschaften werden meist durch stromlose Silberabscheidung auf Polyamidmaterialien realisiert. Obwohl sich mit Verfahren zur stromlosen Metallisierung anderer Substrate wie Polyester /11-/ /14/ und Cellulose /15/ intensiv beschäftigt wird, sind diese bisher nicht industriell umgesetzt worden (TRL 4-5). Die galvanische Verstärkung der Metallschicht versilberter Polyamide führt zu leitfähigeren Garnen (ELITEX®), welche für elektrische Anwendungen wie Sensoren geeignet und sticktechnisch verarbeitbar sind /16/. Die Leitfähigkeit von ELITEX® liegt abhängig von der Fadenfeinheit im Bereich von weniger als 20 Ω/m bis etwa 50 Ω/m . Zudem ist es möglich, den bei der Textilveredlung eingesetzten Ausrüstungs- und Beschichtungspasten leitfähige Partikel wie Metalle, Graphit oder leitfähige Polymere beizumischen, um leitfähige Fadenmaterialien zu erhalten. So lassen sich z. B. hochohmige Fäden für Heizanwendungen realisieren /17/ (TRL 4-5).

Die bisher eingesetzten Beschichtungstechnologien, sowie die benötigten Rezepturen besitzen ihrerseits bereits ein TRL von 5 oder befinden sich auf dem Markt.

Wir haben im Projekt „MedKontakt“ bereits Erfahrungen zur Beschichtung leitfähiger Garne sammeln können und dort auch schon viele Lösungswege falsifiziert, so dass nun viele Untersuchungen noch zielgerichteter erfolgen können. Neben funktionalen Beschichtungen für anodierte versilberte Fasern beschäftigen wir uns in der Hauptsache mit Beschichtungen und Klebstoffen zum Schutz vor UV-Strahlung, mit wirkstoffhaltigen Beschichtungen für den Agrarbereich (Wachstumsregulatoren), der Herstellung von Beschichtungen mit Korrosionsinhibitoren für Verpackungen (VCI) und Hilfsmitteln für die Kriminaltechnik.

3 Ablauf des Vorhabens

- Auf Grundlage unserer bisherigen Erfahrungen wurden im Verbund die Anforderungsprofile (Korrosionsbeständigkeit, Gleit- und Reibeigenschaften, Verstick- und Vernähbarkeit, elektrische Isolierung und Hafffestigkeit) sowie Versuchsreihen und Prüfungen abgestimmt.

Neben den silan-basierten Materialien wurden auch neue UV-vernetzende Monomere entwickelt, die bei der Härtung sauerstoffunempfindlich sind.

- Polymerdispersionen auf Basis funktioneller Bestandteile (Polyelektrolyte, Pigmente) wurden hinsichtlich der Anforderungen für flexible Substrate evaluiert.

- Die Beschichtungspasten aus dem Labormaßstab wurden in den produktionsnahen Maßstab übertragen, wobei die Herstellungsverfahren in Hinblick auf die verfügbare Gerätetechnik und Abfallminimierung optimiert wurden.

- Durch die Verwendung von Funktionspigmenten konnten durch die Unlöslichkeit und damit unterbundene Interaktion mehrere Eigenschaften weitgehend unabhängig voneinander variiert werden.

- Grundlegende Anforderungen für weitergehende Prüfungen waren folgende Aspekte:

- wasserunlöslich und permanent auf dem Garn (textil u. metallisiert).
- mechanische Elastizität (ähnlich der des textilen Garnes),
- toxikologische Unbedenklichkeit.

Diese Voruntersuchungen erfolgten hauptsächlich auf PET-Folien.

- Abstimmung der Rezepturen auf die jeweilige Antragstechnologie

- Anpassung der Viskosität durch Füllstoffe (niedrig, um Hohlräume zu füllen und höher, um die Oberflächenspannung anzuheben).
- Anpassung der Größenverteilung der Pigmente und Dispergierung zur Verhinderung des Absetzens dieser Pigmente
- Anpassung der Vernetzungseigenschaften z. B. UV, Temperaturbereich, selbstvernetzend usw.
- schließlich Bereitstellung von Pasten für die Beschichtung im produktionsnahen Maßstab

Die Applikationstechnologien und die hohen Laufgeschwindigkeiten schränkten die Materialauswahl stark ein.

- Die Syntheseprodukte wurden strukturell (NMR, Elementaranalyse, ESI-MS) und als Gemische (Polymerisationsverhalten, Viskosität, Quellbarkeit und Lagerstabilität) charakterisiert.

- Ebenso wurde die Eignung für die Applikationstechnologie (z.B. Benetzung von Garnen u. Stabilität im Applikator) und die resultierenden Beschichtungen selbst untersucht. Die einfachste und aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung der Beschichtungen ist in der Entwicklungsphase die Lichtmikroskopie. Hierfür wurden Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt oder entwickelt, die die Verarbeitung und die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflussten. Hierdurch konnten bereits Defekte erkannt werden, die sich erst nach längerer Zeit z.B. auf die Leitfähigkeit bzw. Impedanz auswirken würden. Außerdem erfolgten akzelerierte Tests zur Lichtstabilität, Untersuchungen der Stabilität gegenüber Wasser und mechanische Tests.

- Nach Auswertung der bisherigen Vorversuche erfolgte eine weitere Optimierung der Pasten für das Auftragsverfahren und die Vernetzung. Bei der Skalierung der Herstellung wurde zur Kostenreduktion die Aufarbeitung vereinfacht, was durch eine Verlängerung der Reaktionszeiten bei niedrigerer Temperatur gelang.

- Die über die Projektlaufzeit von uns gesammelten Rechercheergebnisse und sämtliche experimentelle Details wurden den Projektpartnern umfassend zur Verfügung gestellt. Für neue Entwicklungsansätze wurde eine weitere Zusammenarbeit der Projektpartner vereinbart.

4 Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Wir haben in unserem Verbund technische Konzeptionen getestet, die eine weitere Entwicklung von photochemisch vernetzenden Monomeren in Gegenwart von Luft erlauben. Für hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten wird eine Kombination aus thermisch beschleunigter Polykondensation und UV-initiiertes radikalischer sowie kationischer Polymerisation zielführend sein. Im Rahmen des Projekts

wurden Materialentwicklungen zu entsprechenden Monomeren und Photoinitiatoren durchgeführt bzw. begonnen. Zur Herstellung von Additivdispersionen wurden neue Pigmente hergestellt und deren Morphologie auf die Monomermatrizes angepasst.

Für wasserbasierte Systeme wurden in Zusammenarbeit mit der TU Dresden die mechanistischen Grundlagen der Polypyrrolbildung untersucht und sind Gegenstand weiterer gemeinsamer Projekte.

5 Darstellung der erzielten Ergebnisse

5.1 Darstellung der Arbeiten in den APs

AP 1.2.1 Erstellung des Anforderungsprofils an die leitfähigen Fäden mit zusätzlichen Eigenschaftsprofilen im Hinblick auf eine näh- und sticktechnische Verarbeitung sowie die unterschiedlichen Anwendungsgebiete

Für die anwendungsorientierten Schichtaufbauten wurden zusammen mit den anderen Projektpartnern drei leitfähige Fadenmaterialien ausgewählt:

- ein Polyester-Multifilament mit graphithaltiger Polymerbeschichtung (**HiTEX**, Imbut GmbH): 440 k Ω /m
- ein Nylon 6.6 – Multifilament aus 34 einzeln versilberten Fasern (**Shieldex** 117/f17 2-ply HC, Statex GmbH): 130 Ω /m
- ein Nylon 6.6 – Multifilament aus 34 einzeln versilberten Fasern (**Elitex XT** 117/f17 2-ply, imbut GmbH): 20 Ω /m

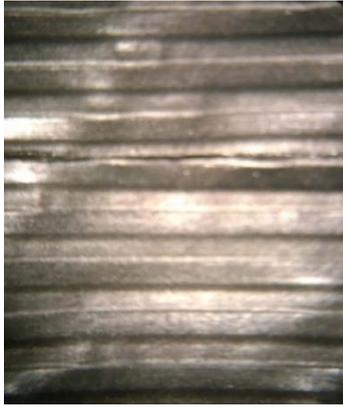
Das Polyester-Garn mit Kohlenstoff-Dotierung zeigt in Verbindung mit polaren organischen Lösungsmitteln eine starke Quellung, wobei sich die Struktur des ursprünglich platten Garns bei mechanischer Beanspruchung auflöst und an den Umlenkrollen im Testaufbau starker Abrieb erfolgt.

	Lösungsmittel	Beständigkeit	Löslichkeit von K[Co(CN) ₂ Pc]
1	Dimethoxymethan	+++	---
2	Acetonitril	+++	++
3	Methanol	-	+
4	Aceton (20% Wasser)	-	+++
5	iso-PrOH	-	++
6	EtOH	--	+++
7	n-PrOH	--	++
8	tert-BuOH	---	-
9	1-MeO-2-PrOH	---	-

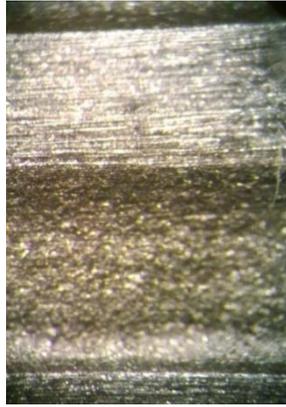
Tab. 1 Lösungsmittelbeständigkeit von HiTEX

Durch dieses Quellverhalten war es unmöglich, das Garn auf eine technisch einfach realisierbare Weise und in angemessener Zeit klebefrei aufzurollen, so dass wie in Abb. 1 dargestellt, auf der Spule keine klare Abgrenzung der einzelnen Garnbahnen mehr zu erkennen ist und es unauflösbar verklebt. Hierfür wird im Laufe des Projekts nach einem wasserbasierten Beschichtungskonzept gesucht, wobei sich das Matrixmaterial der Carbonfaser selbst bei 20% Wasser in Aceton immer noch komplett auflöst.

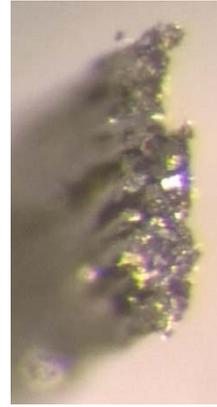
In rein wässrigen Systemen (Chitosanderivate, PVA, PEOX) war die Benetzbarkeit noch zu schlecht und das Problem der Fixierung noch ungelöst. Die Lösung für das Problem muss einerseits verhindern, dass sich der originäre Matrixverbund der Carbonfaser auflöst und andererseits Additive, die die Benetzbarkeit verbessern sowie das eigentlich filmbildende Monomer oder Polymer in dieser wässrigen Phase bestenfalls homogen löst.



a) Polyester-Garn mit Kohlenstoff-Dotierung nach Beschichtung/



ohne sichtbare Begrenzung/



Garnquerschnitt/



einzelne Polyesterfasern

Abb. 1 Beschichtung mit VP Si2021 (silanterminiertes Harnstoff-/ Urethan-Oligomer)

Bereits bekannte eigene Materialien aus der Gruppe der ionischen Siloxane und Acrylate wurden zur Beschichtung anodisierter Garne entwickelt. Bisher wurden diese Materialien nur auf dem HiTEX-Garn von Imbut getestet und sind dort aufgrund der Quelleigenschaften überraschenderweise noch schlechter geeignet als das acetonbasierte VP-Si2021-Material. Wesentliche Eigenschaften dieser Materialien sind die Wasserbeständigkeit, genügende Elastizität und Oberflächenhärte sowie Protonenleitfähigkeit. Der Testaufbau zum Screening der beschichteten Garne besteht aus zwei Messingrollen in geringem Abstand, über die der Widerstand aufgezeichnet werden kann.

AP 5.2.1 Evaluierung verschiedener Polymerdispersionen und Lösungen zur Fadenbeschichtung

Im Falle der versilberten Fadenmaterialien b) und c) zeigen die Vorversuche, dass eine Beschichtung unter Einhaltung der definierten Anforderungen möglich ist. Es wurden Eigenschaftskombinationen der Funktions- und Schutzschichten auf Basis dieser leitfähigen Fadenmaterialien erzielt, wobei z.B.

- elektrische Isolierung,
- reproduzierbare Schichtdicken,
- Schichthomogenität,
- und Haftfestigkeit und ausreichende Abriebsbeständigkeiten realisiert wurden.

In die Testreihen wurden bereits bekannte eigene Materialien aus der Gruppe der ionischen Siloxane und Acrylate einbezogen und Materialien von Worlée (z. B. W'Pur VP Si 2021) untersucht und ihre Eigenschaften erfasst.

Bei der Auswahl der Materialien war es wichtig, auch die dauerhafte Verfügbarkeit dieser Substanzen und die Kosten zu berücksichtigen.

Durch die Entwicklung entsprechender Testaufbauten wurde die technologische Umsetzbarkeit überprüft. Zur Aufbringung der Beschichtung werden drei unterschiedliche Verfahren favorisiert:

- photochemische Vernetzung (Acrylate bzw. Thiol-En-Systeme), Abbildung 2
- Vernetzung durch thermische Kondensation, vgl. Abbildung 3, (Alkoxysilane) und
- anodische bzw. kathodische Abscheidung (Phthalocyanine).

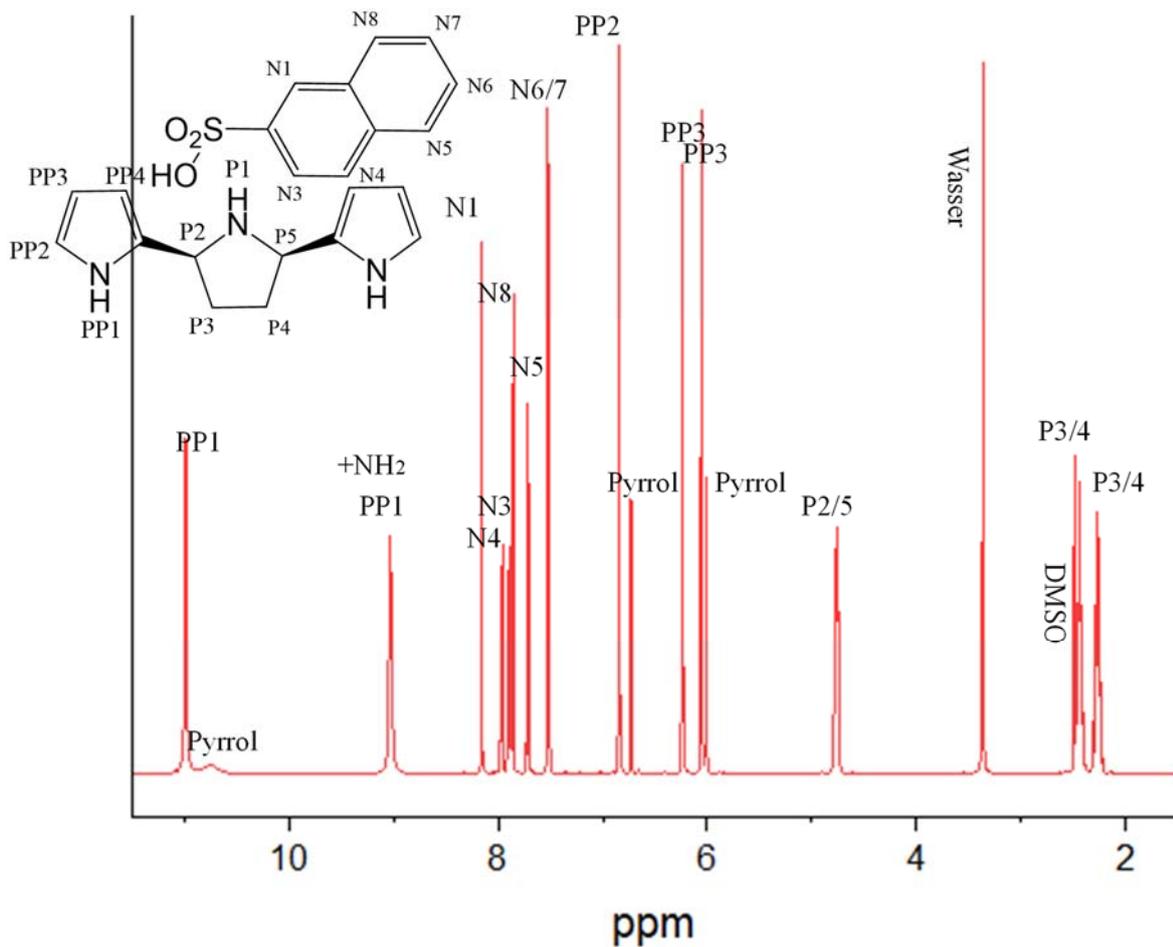


Abb. 5b NMR-Spektrum – Pyrrol-Trimer mit eingeschlossenem Pyrrol

Das Trimer ist als kristallines Sulfonat isolierbar und enthält als Rohprodukt stets gebundenes Pyrrol im Mol-Verhältnis 3:1

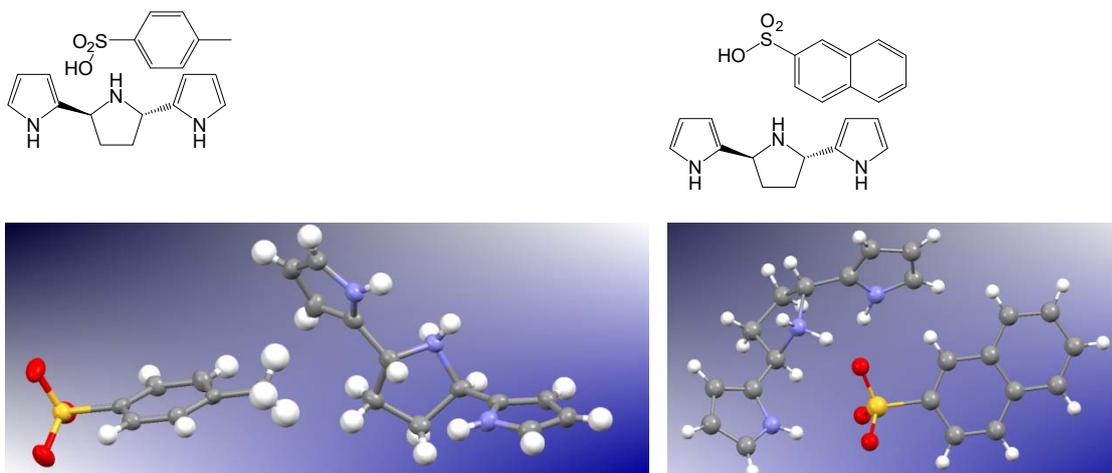


Abb. 6 Sulfonate von 2,5-Di(1H-pyrrol-2-yl)pyrrolidin

*cif-files from Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 154–161

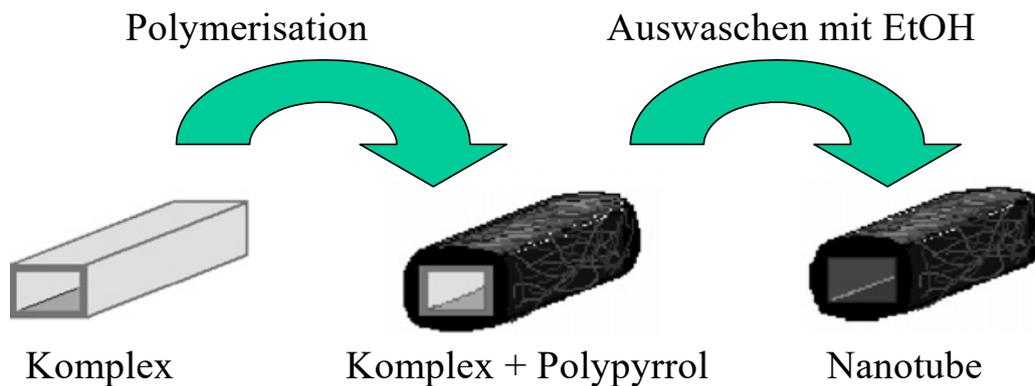


Abb. 7 Polymerisation des Komplexes als Festkörper (Template)

N-R-Pyrrol	M (g/mol)	% Pyrrol
H	67,09	1,10
Me	81,12	1,33
t-Bu	123,20	2,02
p-Tolyl	157,22	2,58
2,6-Dimethylphenyl	171,24	2,81
2,4,6-Trimethylphenyl	185,27	3,04

Mit jeweils 6,5% Trimer (JSD1161) in iso-Propanol / Wasser (1:1) wurden Beschichtungslösungen hergestellt, die unter aeroben Bedingungen Polypyrrole bilden.

Sowohl durch Polymerisation unter Einwirkung von Sauerstoff als auch in Gegenwart von Ammoniumperoxidisulfat konnten keine ausreichend leitfähigen Polypyrrole erhalten werden. Auch die Inkubation bzw. Dotierung mit Iod erhöht die Leitfähigkeit der Beschichtungen nicht. Werden die Beschichtungen mehrfach mit destilliertem gewaschen, erhält man zunächst leitfähige Beschichtungen, die während der Trocknung rasch absinkt.

Tab. 2 Konzentrationsverhältnisse substituiertes Pyrrol zu Trimer (JSD1161, 6,5%)

Für die neuen Rezepturen wurden sauerstoffunempfindliche Formulierungen benötigt. Die Untersuchungen zeigen, dass bereits ab ca. 15% Anteil des Thiol-/En-Systems auf Basis der stöchiometrischen Kombination aus den trivalenten Allylverbindungen und den tetravalenten Thiolen ohne Inertgas gearbeitet werden kann. Der erforderliche Anteil wird durch die eingesetzten Additive beeinflusst. Deshalb wurden zunächst in sämtlichen Rezepturen mindestens 20% dieser Komponente verwendet. Dies wird in einem späteren Anpassungsschritt noch zu optimieren sein, da dies einen wesentlichen Kostenfaktor darstellt.

1038	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 2-Hydroxyethylmethacrylat
1039	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat
1044	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat; Silan: N-((3-(7-Methacryloyl-3,3-dimethoxy-8-oxo-2-oxa-7,9-diaza-3-siladecan-10-yl)-3,5,5-trimethylcyclohexyl)carbamoyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid

1051	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat; Silan: 1-(3-(Diethoxy(methyl)silyl)propyl)-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
1053	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat; Silan: N-((3-(Triethoxysilyl)propyl)carbomoyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid
1056	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat; Silan: N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid
1060	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 2-Hydroxyethylmethacrylat / MB319
1065	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 2-Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure; Silan: N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid
1068	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 10% (Z)-4-(2-(methacryloyloxy)ethoxy)-4-oxobut-2-ensäure; Silan: 50% N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid
1069	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 50% (Z)-4-(2-(methacryloyloxy)ethoxy)-4-oxobut-2-ensäure; Silan: 10% N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)methacrylamid
1070	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat, Acrylsäure; Silan: 1-(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff
1071	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion; 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin; Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat); Photoinitiator: Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid; Stabilisator 1: Pyrogallol; Stabilisator 2: Vinylphosphonsäure; Acrylat: (Z)-4-(2-(methacryloyloxy)ethoxy)-4-oxobut-2-ensäure; Silan: 1-(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff

Tab. 3 Matrixkomponenten

Blauer Farbstoff JSD1042	Eisen(III)-phthalocyanin (μ -oxo-Eisen(III)-Dimer)
Grüner Farbstoff C545T	10-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H-pyrano[2,3-f]pyrido[3,2,1-ij]chinolin-11(5H)-on
Roter Farbstoff	10-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-1,1,7,7-tetramethyl-11-oxo-2,3,5,6,7,11-hexahydro-1H-pyrano[2,3-f]pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-carbonitril
Sb ₂ SnO ₇	1:1-Mischung Antimon-Zinn-Oxid und ATO auf Glimmer (Merck)

Tab. 4 Farbige funktionelle Additive

Von den thermisch vernetzenden Materialien hatten wir nach Vorversuchen ein alkoxyorganosilanterminiertes Harnstoff-/ Urethan-Oligomer (WorleePur VPSi2021) ausgewählt und als 75%ige Lösung in Butylacetat und n-Propanol (55/45) für unsere gemeinsamen Beschichtungsversuche an der Anlage beim TITV eingesetzt. Für die Applikation über eine Galette wurde zusätzlich mit Ethanol / Aceton (1:1) auf 15%

Feststoff verdünnt und 2% einer Bisalkylphosphorsäure als Katalysator zugesetzt, der die Vernetzung an der Luft unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit beschleunigt.

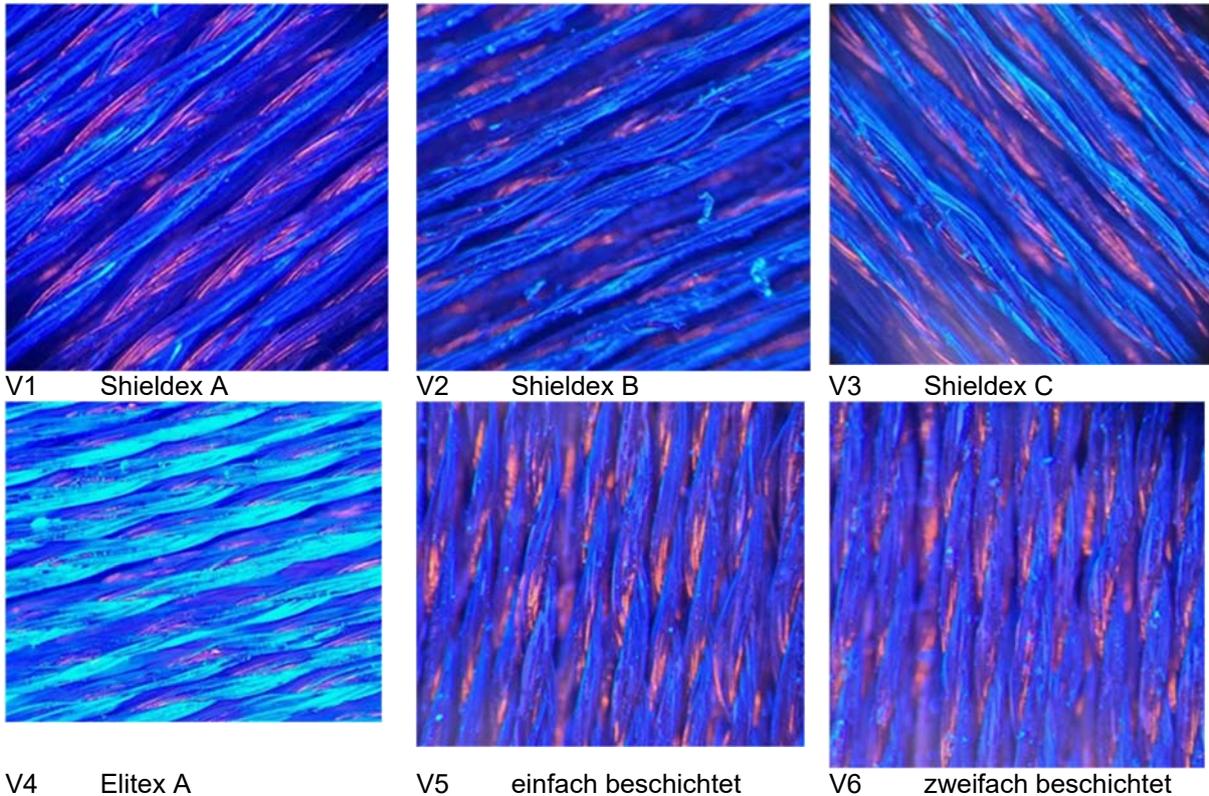


Abb. 8 Beschichtungsversuche beim TITV

Wie auch aus obigen Aufnahmen zu entnehmen ist, nimmt die Faser die Polymerlösung auf, so dass sich die einzelnen Filamente verbinden. Die Lösung enthielt einen Fluoreszenzfarbstoff, der bei 625 nm emittiert (Abb. 8 u. 9).

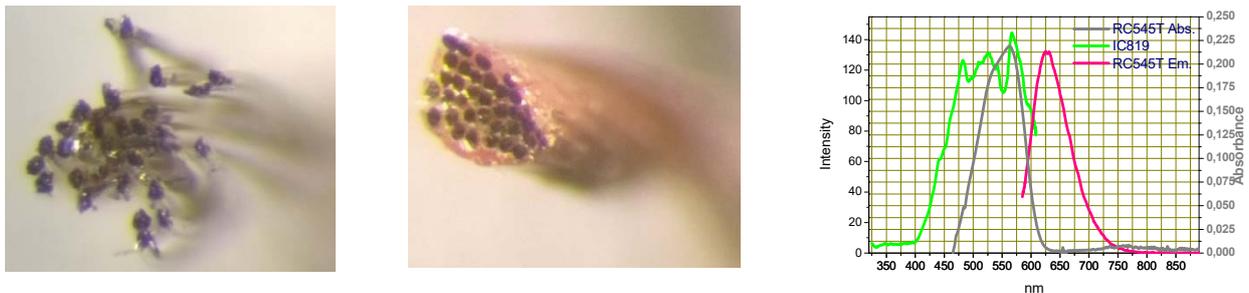
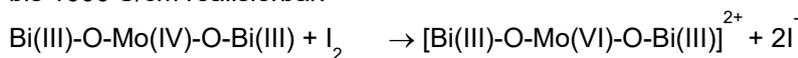


Abb. 9 Shieldex 117/f17 2-ply HC – unbeschichtet und beschichtet Fluoreszenzfarbstoff (V1)

AP 7.2.2 Entwicklung von Pasten mit Funktionspigmenten

Durch partielle Oxidation der Phthalocyanine sind bei RT Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 100 bis 1000 S/cm realisierbar:



Schramm, Scaringe, Stojakovic, Hoffman, Ibers and Marks:
 Chemical, Spectral, Structural, and Charge Transport Properties of the “Molecular Metals” Produced by Iodination of Nickel Phthalocyanine
 J. Am. Chem. SOC. 1980,102, 6702-6713

Y. Chen, S. Qu, Q. Song, W. Shi, H. Li, Q. Yao and L. Chen:

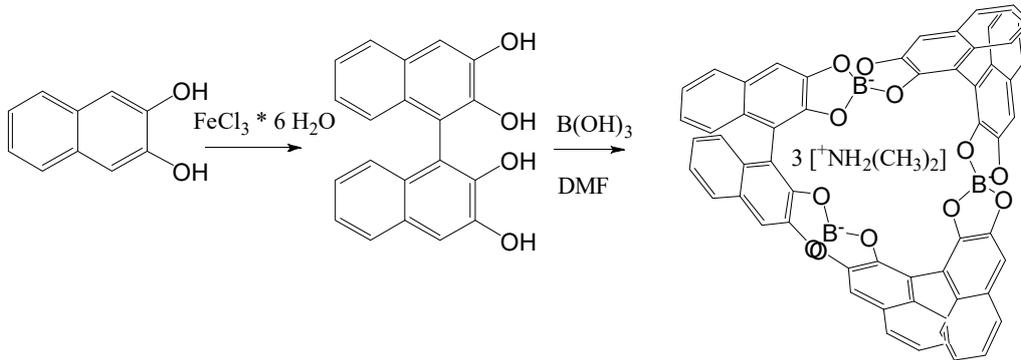


Abb. 10 Additive für Ionenleitung

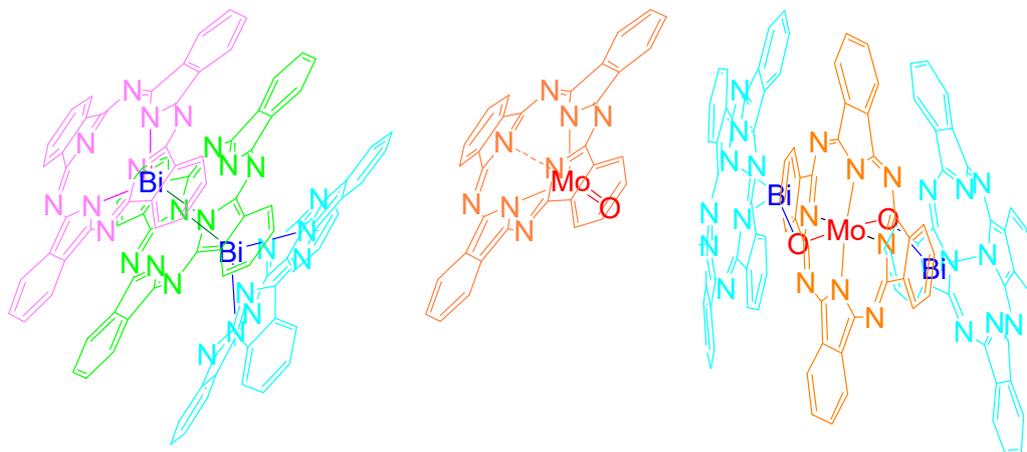


Abb. 11 Mehrkernige Phthalocyanine (z.B. JSD951) als leitfähige Additive

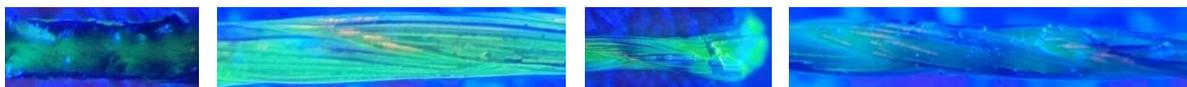


Abb. 12 Polyester-Multifilament mit graphithaltiger Polymerbeschichtung (HiTEX, Abb.12) wurde sekundär zweifach mit JSD866 (2% Photoinitiator u. 0,02% Fluoreszenzfarbstoff beschichtet). Die Beschichtung haftet sehr fest, insbesondere deshalb, weil die primäre Beschichtung durch die Monomerlösung partiell angelöst wird. Aber die Benetzung ist ungleichmäßig. Auf dem versilberten Multifilament (Nylon 6.6 – Elitex XT, Abb. 13) ist die Benetzung deutlich gleichmäßiger, aber durch die geringere Haftung und zu geringe Elastizität bricht die Beschichtung bei Biegebeanspruchung und löst sich sogar ab. Auf dem analogen einfach chemisch versilberten Material von Statex (Shieldex, Abb. 14) ist die Benetzung durch diese Monommischung weniger gleichmäßig und die Haftung noch schlechter. Durch Wechsel auf einen längerwellig absorbierenden Fluoreszenzfarbstoff wird das optische Fenster für den Photoinitiator größer, was zu höherem Vernetzungsgrad und auf Elitex XT (Abb. 15) allerdings auch zu noch stärkerer Sprödigkeit führt.

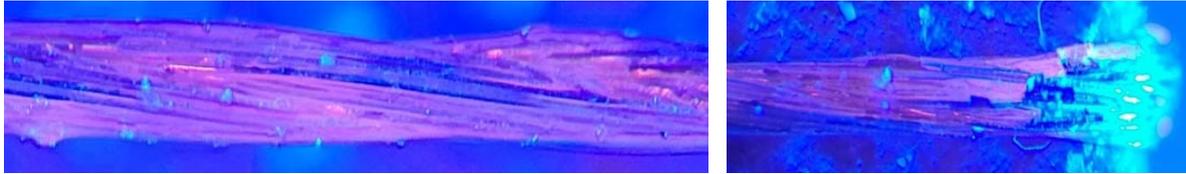


Abb. 15

Um hohe Fadenlaufgeschwindigkeiten zu realisieren, ist eine schnelle UV-Härtung notwendig. Verfahren (Reversibel-Desaktivierbare Radikalische Polymerisation), die Polymerisation mit Additiven zu steuern und das Kettenwachstum gegenüber der Vernetzung zu priorisieren, verlangsamen die Polymerisation aber.

Deshalb hat man zur Steuerung der Polymerisation nur wenige Instrumente. In den folgenden Formulierungen wurde durch verschiedene Reaktivverdünner eine erhöhte Elastizität der Beschichtung erzielt. (Abb. 16 bis 18: 2-Hydroxyethylmethacrylat, Abb. 19 bis 22: 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylat)



Abb. 16



Abb. 17

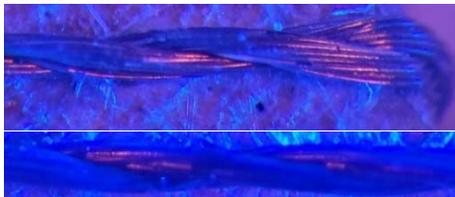


Abb. 18



Abb. 19

Durch ungenügende Benetzung erhält man erst durch Zweifachbeschichtung (Abb. 22) gleichmäßige Schichtdicken. Die Zeiten für die Aushärtung sind auch noch zu lang, so dass nur weniger als 5 m / min Fadenlaufgeschwindigkeit realisierbar sind: Formulierung JSD1039 (Abb. 19-22); Formulierung JSD1044 (Abb. 23).



Abb. 21



Abb. 20



Abb. 21

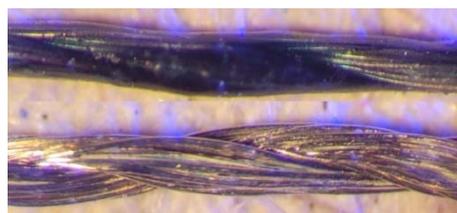


Abb. 23

Abb. 22

Die Polymerisationsgeschwindigkeit und Haftung konnte durch Zugabe von silanolsubstituierten Acrylharnstoffen (z.B. 5-(N'-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-N'-methacrylureido)1-(N'-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-N'-methacrylureidomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan) verbessert werden (Abb. 23). Die Harnstoffstruktur wurde auch eingeführt, um die Löslichkeit einiger Additive zu erzielen. Das μ -oxo-Eisen(III)-Dimer von FePc löst sich besonders gut (>4%) in diesem System. Das Thiol-En-Prinzip als Bestandteil der Monomerenmischung in Verbindung mit der μ -oxo-Eisen(III)-Komplexverbindung und einem höheren pH-Wert vermindert die Lagerstabilität der Materialien allerdings drastisch.

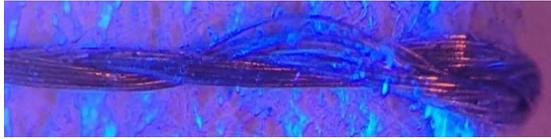


Abb. 24



Abb. 25

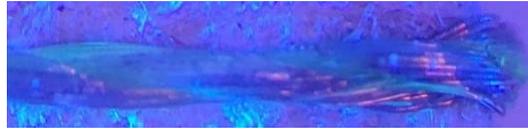
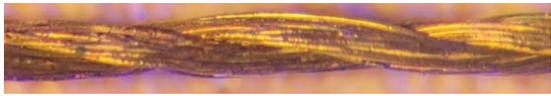


Abb. 26

Abb. 27

Diese Komponenten sind aber unabdingbar, um die UV-Härtung in Gegenwart von Luft durchführen zu können. Die Abbildungen 23 bis 35 zeigen die Versuche zur Stabilisierung z.B. durch Absenkung des pH-Werts oder Zugabe von Thiocyanat. Die hohe erforderliche Säuremenge (bis zu 10%) legt die Verwendung von Acryl- bzw. Methacrylsäure nahe. Der hohe Dampfdruck ist für die Verarbeitung von großem Nachteil und die pH-Wert-Absenkung erhöht nicht nur die Stabilität der Formulierung, sondern erniedrigt auch die Polymerisationsgeschwindigkeit erheblich.

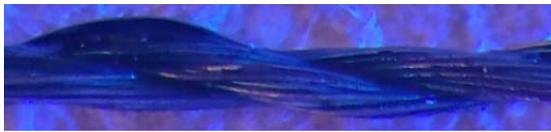


Abb. 28

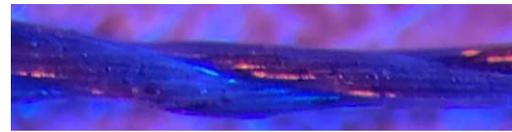


Abb. 29

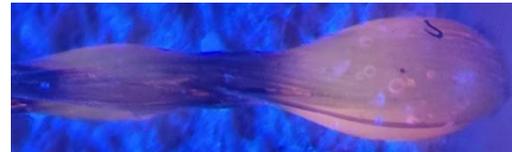


Abb. 30

Abb. 31

Der Einbau einer Carboxylgruppe in eine höhermolekulare Acrylatstruktur (JSD1068 / 1069) ist für die Stabilitätserhöhung nicht so effektiv wie der Einsatz von Acryl- bzw. Methacrylsäure. Zur Überwindung dieser Einschränkungen soll für das μ -oxo- Eisen(III)-Dimer als Additiv eine bessere Alternative gefunden werden. Auch der Beitrag von Antimon-Zinn-Oxid in verschiedenen Modifikationen und Partikelgrößen zur Erhöhung der Leitfähigkeit war enttäuschend. Die physikalischen und insbesondere rheologischen Eigenschaften der Matrixmaterialien JSD1053 und JSD1070 eignen sich zur Herstellung stabiler Dispersionen von Additiven mit einer Dichte bis etwa 5 g/cm^3 und Partikelgrößen $< 20 \mu\text{m}$. Um im Falle der Phthalocyanine geringe Partikelgrößen zu erhalten, haben wir gezielt Phthalocyanine von dreiwertigen Metallionen ausgewählt, die sich hervorragend in Urethan-, Amid- und Harnstoffderivaten lösen.



Abb. 32



Abb. 33



Abb. 34



Abb. 35



Das Additiv wird zuerst in diesen Komponenten vollständig gelöst und dann durch schnelle Mischung mit den anderen Bestandteilen sehr fein ausgefällt. Als weitere leitfähigkeitserhöhende Additive wurden vorrangig zum Vergleich auch Graphit, Aluminium-, Kupfer- und Messingpartikel getestet, wobei Kupfer und Messing aufgrund ihrer hohen Dichte zur Sedimentation neigen.

Bei einem Acrylamidgehalt von 50% bleiben bis zu 2% μ -oxo-Eisen(III)- Dimer von FePc homogen gelöst und bei 10% Acrylsäurezusatz kann man diese Formulierungen mehrere Stunden einsetzen und erzielt

bei $> 2500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ immer noch gute Benetzungsgrade (Abb. 34). Halbiert man die Säurekonzentration sinkt die Stabilität drastisch und die Applikation wird sehr unregelmäßig (Abb. 35)



Abb. 38



Abb. 37

Abb. 36

In Abwesenheit o.g. dreiwertigen Metall-Pc-Verbindungen ist das Matrixmaterial lagerstabil und verändert seine Viskosität über Wochen nicht. Eine 1:1-Mischung aus nanopartikulärem (13 – 22 nm) Antimon-Zinn-Oxid und ATO auf Glimmer (15 μm) zeigt bei einem Anteil von 10% in der Testfolie auf Basis von JSD1053 eine gute Leitfähigkeit und lässt sich bis zu 30% einarbeiten. Diese Paste ist noch gut fließfähig und hat eine Viskosität von ca. 1500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Der hohe Additivanteil wirkt sich nicht negativ auf die Elastizität und Haftung aus. Dies ergibt sich aus den Biegetests und ist auch an den Kanten der aufgewickelten Fadenproben sichtbar. Unsere Auftragstechnik führt scheinbar zur Partikeldiskriminierung, d.h. es könnte sein, dass große Partikel im oberen μm -Bereich vom Schwamm abgestreift werden. Die Leitfähigkeiten der Folienversuche konnten auf dem Fadenmaterial nicht 1:1 reproduziert werden. Dieser Effekt lässt sich offensichtlich auch aus den Abbildungen ableiten. Es sind Untersuchungen geplant, wobei die maximale Partikelgröße auf 5 μm reduziert werden soll.



Abb. 39

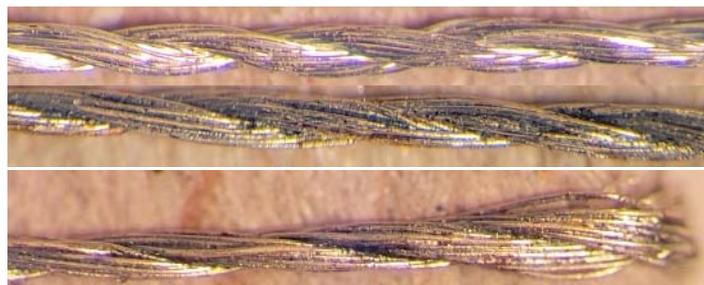


Abb. 40

Insbesondere am Beispiel der Carbonfaser zeigt sich auch die Notwendigkeit einer Verlängerung der Bestrahlungseinheit, die aktuell nur 60 cm lang ist und bei einer Gesamtleistung von 126 Watt etwa 33 Watt „Strahlungsleistung“ zwischen 315 und 400 nm abgibt. Bei kompletter Durchpolymerisation bis zur ersten Umlenkrolle ließe sich die Reststrahlung deutlich vermindern. Dadurch wäre auch eine Erhöhung des Pigmentanteils mit geringer Transparenz in den Beschichtungen möglich. Eine Paste mit ATO auf Glimmer polymerisiert deutlich schneller als reines ATO oder ITO, da der Glimmer als Lichtleiter fungiert.



Abb. 41

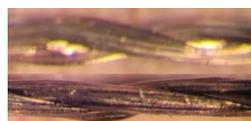


Abb. 42



Abb. 43

Es ist beabsichtigt anstelle von Leuchstofflampen auch LED-Technik einzusetzen. LED lassen sich direkt auf einem Kühlkörper montieren, wodurch der Arbeitsabstand verringert und die Strahlergeometrie verbessert und letztendlich der Energiebedarf trotz längerer Bestrahlungseinheit reduziert werden könnte.



Abb. 44

In Abb. 44 sieht man, dass zur vollständigen Beschichtung zwei Durchgänge benötigt werden, da Farbstoff bzw. Pigment auch im UV-Bereich stark absorbieren. Eine Vervielfachung der Belichtungsstrecke wäre technologisch wesentlich vorteilhafter, da mit geringem Aufwand eine Einfachbeschichtung und höhere Fadenlaufgeschwindigkeiten realisierbar sind. Die schmalbandige Emission ist auch eher als Vorteil zu werten, auch wenn eine genauere Abstimmung auf die Absorptionseigenschaften des Materials notwendig ist, da in der Bilanz wiederum die Energieeinsparung einen Vorteil darstellt. Letztlich wäre auch noch eine Kombination verschiedener LED über den gesamten UVA-Bereich möglich.

AP 8.2.1 Anpassung der Rezepturen und Pasten an die Anforderungen der Fäden

Für die Applikation wurden Viskositäten bis $1200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ toleriert, was allerdings eine Obergrenze sein könnte. Ein Multifilament könnte leicht Luftblasen einschließen, wenn die Thixotropie nicht ausreicht, das gesamte Filamentvolumen zu benetzen. Die niedrige Viskosität und hohe Polarität als Anforderungen an die eingesetzten Reaktivverdünner begrenzen die Auswahl erheblich.

AP 8.2.2 Abstimmung der Rezepturen auf die jeweilige Antragstechnologie

Der Antrag der Additivdispersionen erfolgte über eine Galette aus einem Voratsgefäß (Abb. 45), wobei der Faden über die Nut läuft und über einen gesättigten Schwamm überschüssiges Beschichtungsmaterial abgestreift wird. Anschließend wird der Faden durch eine UV-Belichtungseinheit geführt, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Vernetzung muss hierbei so weit vorangeschritten sein, dass der Kontakt mit der ersten Umlenkrolle klebefrei erfolgt.

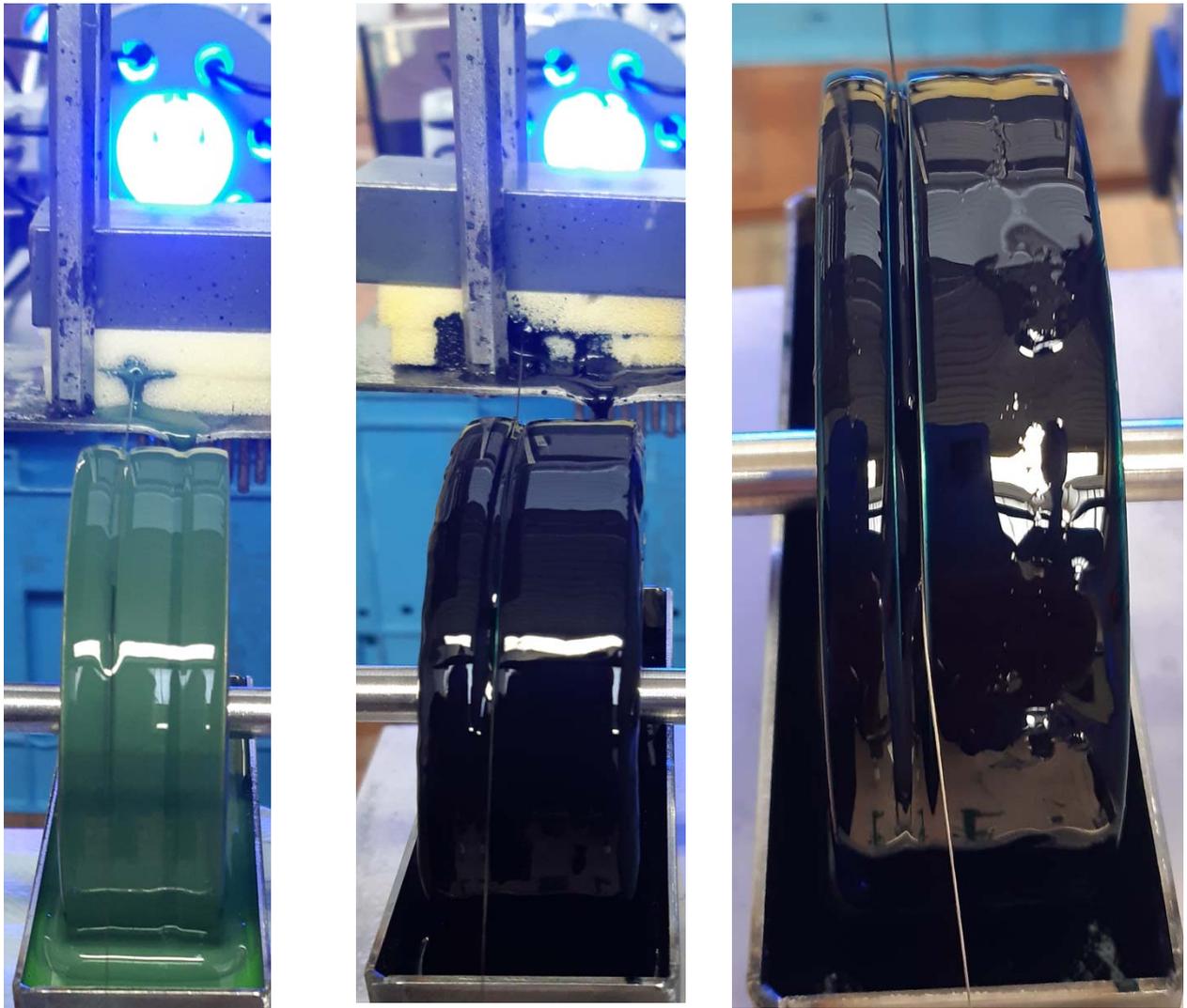
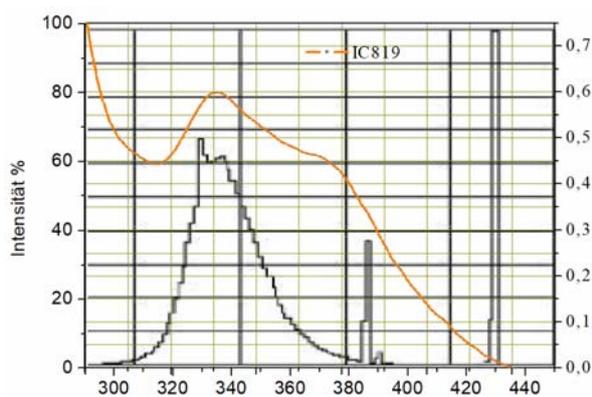


Abb. 45 Beschichtung mit JSD1053 (grün) bzw. JSD1071 (dkl. blau)



Für die Photovernetzung wurde eine Anordnung von sieben Osram L18/78-Lampen mit einer elektrischen Leistung von 7x18 Watt, wobei der überwiegende Anteil der Strahlung zwischen 315 und 400 nm emittiert wird (Abb. 47).

Der Photoinitiator Irgacure 819 (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid) ist in Bezug auf sein Absorptionsverhalten gut geeignet und weist eine hohe Löslichkeit in den verwendeten Matrices auf. Die Einsatzkonzentration betrug zwischen 1,4 und 2,5% bzgl. der Gesamtmasse der Dispersion.

Abb. 46 Lampenspektrum u. Photoinitiator

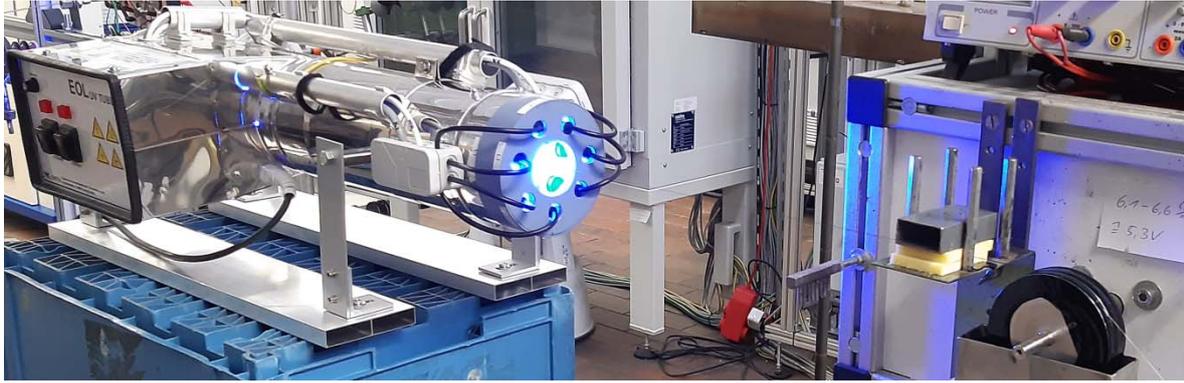


Abb. 47 Lichthärtung (7x4,7 Watt 315-400 nm „UVA-Strahlungsleistung“) mit Osram L18/78

AP 15.2.1 Prüfungen (projektbegleitend) – Charakterisierung der Syntheseprodukte (NMR, Polymerisationsverhalten, Viskosität, Temperaturbeständigkeit, Quellbarkeit)

Die Produkte wurden in Bezug auf Identität und deren Stabilität während der Lagerung und Verarbeitung untersucht.

Die Charakterisierung der neu hergestellten Acrylatmonomere und Silane erfolgte hauptsächlich durch NMR-Spektroskopie. Die paramagnetischen Additive wurden durch Elementaranalyse und UV-/vis-Spektroskopie beurteilt.

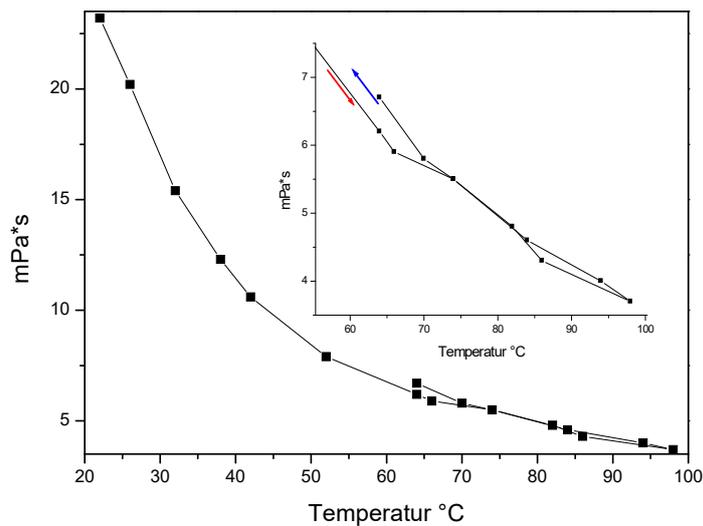


Abb. 48 Temperaturabhängigkeit und –stabilität der Thiol-En-Komponente

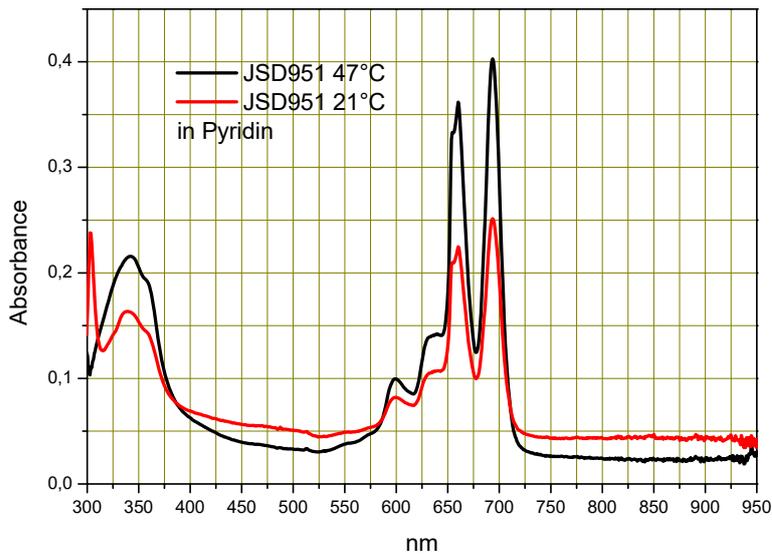


Abb. 49 Absorptionsspektrum des dreikernigen Phthalocyanins (PcBi-O-MoPc-O-BiPc)

AP 15.2.2 Prüfungen (projektbegleitend) - Charakterisierung der Beschichtung

Untersuchung der Benetzung von Garnen und Beschichtungen

Die einfachste und aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung der Beschichtungen ist in der Entwicklungsphase die Lichtmikroskopie. Hierfür werden Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt oder entwickelt, die die Verarbeitung (Auftrag und Vernetzung) und die physikalischen Eigenschaften (Viskosität und Polarität sowie Oberflächenhärte und Elastizität nach der Beschichtung) nicht beeinflussen. Hierdurch können bereits Defekte bei der Schichtausbildung erkannt werden, die sich erst nach längerer Zeit z. B. auf die Leitfähigkeit bzw. Impedanz auswirken. Für den Einsatz in der Beschichtungslösung haben wir den etablierten Fluoreszenzfarbstoff C545T (2,3,6,7-Tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-10-(2-benzothiazolyl)quinolino[9,9a,1gh]coumarin)) in 9-Position oxidativ durch eine Cyano-Gruppe (RC545T) modifiziert und dadurch die Absorption von 479 auf 558 nm und die Emission von 520 nm auf 625 nm verschoben, so dass auch beim Zusatz von weiteren Additiven eine ausreichende Anregung und Detektion der Matrix möglich ist.

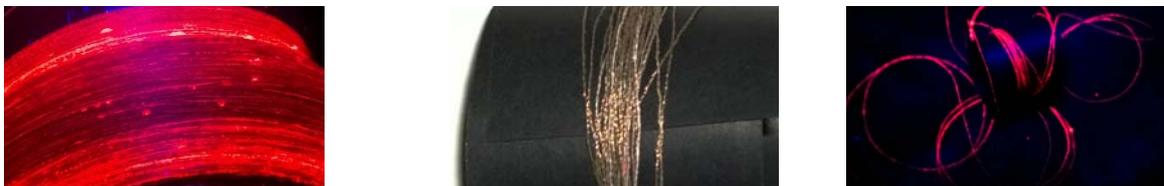


Abb. 50 Lichtmikroskopische Längsansicht mit einer 5-fachen Vergrößerung vom versilberten Fadenmaterialien: Shieldex 117/f17 2-ply HC – beschichtet unter Tages- und „UV“-Licht (465 nm)

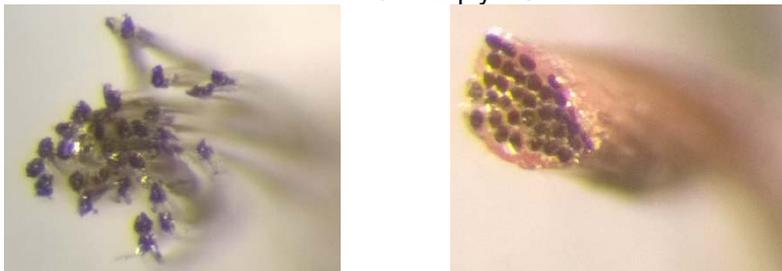


Abb. 51 Shieldex 117/f17 2-ply HC – unbeschichtet und beschichtet

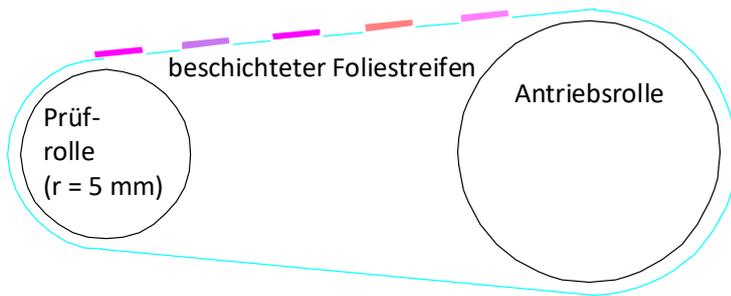


Abb. 52 Prüfanordnung

Voraussetzung für die sticktechnische Weiterverarbeitung ist, dass die Beschichtung nach der vollständigen Aushärtung immer noch eine hohe Elastizität aufweist, so dass weder die Haftung bei wiederholter Beanspruchung (10) über einen Biegeradius des Substrats von 5 mm noch die Oberflächenstruktur durch Rissbildung beeinträchtigt wird. Die Testanordnung wurde zur einfacheren Beurteilung der Haftung und Stabilität so abgewandelt, dass insbesondere die Rissbildung besser beurteilt werden kann. Die Beschichtungsmaterialien wurden fortlaufend auf einem metallisierten Foliestreifen aufgetragen. Dieser wird von einer größeren Antriebsrolle über die teflonbeschichtete Testrolle mit dem entsprechenden Radius gezogen. Die minimal einstellbare Geschwindigkeit beträgt 22 Umdrehungen / s. Unsere Zielstellung sah vor, dass mindestens 10 Durchläufe ohne Ablösung der Schicht bei einem Biegeradius von 5 mm realisiert werden können. Einige der Materialien erwiesen sich als zu spröde aber VPSi2021 und JSD1070 als 10-15µm Schicht überstehen mehr als 100 Wiederholungen ohne Ablösung von der Unterlage.

6 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In der nebenstehenden Abbildung sind die Positionen des zahlenmäßigen Nachweises dargestellt. Wie im Projektantrag bereits kalkuliert, fällt der größte Teil der Kosten auf die entstandenen Personalausgaben.

Die Ausgaben entsprachen dem Finanzierungsplan, bezüglich der Förder- und Eigenmittel.

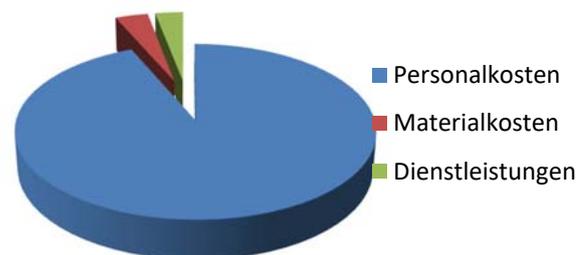


Abb. 53 Anteile der Finanzierungspositionen an den Gesamtausgaben

7 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen. Sie entsprachen der im Projektantrag aufgeführten Planung und alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben wurden erfolgreich bearbeitet. Darüber hinaus mussten keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewandt werden.

8 Der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses – auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Auch die Flächenbeschichtung wurde bereits untersucht und stellt für viele Voruntersuchungen ein geeignetes Verfahren bei der unmittelbaren Materialentwicklung dar, um schnell Ergebnisse und Entscheidungsgrundlagen zu erlangen. Für ionenleitende Beschichtungen sind wir auf der Suche nach neuen Absatzmärkten und finden gerade diese Materialien und insbesondere auch die Methoden zur

Charakterisierung wichtig bei der Entwicklung von Festelektrolyten für „Stromspeicher“. Eine Substanz, die als Zwischenergebnis während der Synthese der Additive für die ionenleitfähigen Beschichtungslösungen anfiel, konnte in einem ersten Versuch in eine neue Folienrezeptur eingebracht werden. Wenn sich die neuen Folieneigenschaften reproduzieren lassen, gehen wir von einem Umsatz der verbesserten Folie von ca. 35-45 TEUR pro Jahr aus. In den Folgeprojekten soll das gewonnene Wissen weiter vertieft werden.

Die im Projekt erzielten Ergebnisse werden durch Vorträge und Posterbeiträge auf Tagungen und einer Ansprache von potentiellen Kunden bekannt gemacht.

9 •Der während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Zu den bereits jetzt von den Projektpartnern genutzten Materialien und Methoden sind uns keine geeigneten Entwicklungen von Mitbewerbern bekannt, welche das Konsortium in seine Untersuchungen einbeziehen konnte. Es gibt aber weiterhin zahlreiche Aktivitäten zur Entwicklung von leitfähigen Beschichtungen und zur Verbesserung bisher verfügbarer metallisierter Garne. Insbesondere in Japan und China /27/ gibt es zahlreiche Forschungsaktivitäten, wobei in China gegenüber Japan ein starker Anstieg entsprechender Veröffentlichungen zu verzeichnen ist.

10 Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF/NABF

Instrument	Beschreibung	Ziele / Märkte
Informationsmaterial	Produktblätter, Flyer, Pressemitteilungen	gezielte Information potentieller Kunden aus den Bereichen Folie, Glas, Beschichtungstechnologie und Auftragssynthesen
Veröffentlichungen	Homepage, Fach- und Branchenzeitschriften, wissenschaftliche und populärwissenschaftliche Veröffentlichungen	breite Streuung der patent und markenrechtlich nicht relevanten Projektergebnisse durch Veröffentlichung in Fach- und Branchenblättern und auf Konferenzen für die oben definierten Märkte
Tagung	Fach- und Anwendertagungen	Präsentation der Projektergebnisse vor Fach- und Anwenderpublikum, um den Markt besser erschließen zu können
Direktansprache	Vorführbereite Demonstrationssysteme, Verkauf von Additiven, Folien, Verbundsysteme	Ansprache aktueller und potentieller Kunden, Ergebnispräsentation mit Demonstrationssysteme, Nutzung in Folien- und Glasbranche, Kooperationsnetzwerke

Tab. 5 Geplante Maßnahmen zur Verwertung der Forschungsergebnisse

Die direkte Auftragsaquisie bei potentiellen Industriepartnern wird im Rahmen von Messen und anwendungsnahen Präsentationen und der Durchführung von geplanten Technikumsversuchen bei möglichen Kunden unterstützt. Die Verwertungskonzeption ordnet sich in strategische Schwerpunktthemen Energie und Umwelt ein. Die Projekte sind langfristig angelegt und sichern die kontinuierliche Weiterführung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

Quellenangaben

- /1/ Aktennotiz Besuch Fr. Trindade (Amann & Söhne GmbH & Co. KG) im TITV Greiz 28-29.01.2019
- /2/ DIN e.V. – Workshop: „Smarte Textilien – Waschbarkeit und Anwendung“. Berlin, 14. Februar 2018
- /3/ E-Mail Jahn GmbH & Co.KG am 04. 07. 2019
- /4/ https://www.tibtech.com/fils_chauffants_isoles.php?lang=en_US Abruf 13.01.19
- /5/ <https://www.elektrisola.com/de/home.html> Abruf 13.01.19
- /6/ <https://www.bekaert.com/en/products-and-applications> Abruf 13.01.19
- /7/ <https://www.zsk.de/de/branchenloesungen/technische-stickerei.php>, Stand 07.01.2020
- /8/ <https://statex.de/fasern-und-garne/> Abruf 13.01.19
- /9/ <http://www.r-stat.fr/> Abruf 13.01.19
- /10/ <https://www.shielday.com/silver-fiber-conductive-yarn-thread.html> Abruf 13.01.19
- /11/ Yuen, C.W.M. et al.: Polyester Metallisation with Elektroless Silver Plating Process, *Fibers and Polymers* 2013, Vol. 14, Nr. 1, S. 82-88
- /12/ Schlussberichte, Cu-PES I 2006 VF 0012 und Cu-PES II 2008VF0008
- /13/ Ghuo, R.H. et al.: Effects of Deposition Parameters of Electroless Copper Plating on Polyester fabric , *Fibers and Polymers* 2013, Vol. 14, Nr. 5, S. 752-758
- /14/ Qin, W., Ghuo, R.: Metallization of Polyester Fabric by Autocatalytic Copper Plating Process Using Glyoxalic Acid as Reducing Agent , *Fibers and Polymers* 2015, Vol. 16, Nr. 8, S. 1671-1675
- /15/ Root, W. et al.: Conductive layers through electroless deposition of copper on woven cellulose lyocell fabric, *Surface & Coating Technology* 348 (2018) 13-21
- /16/ <https://www.imbut.de/de/spezialfaeden#leitfaehige-garne-elitex> Abruf 13.01.20
- /17/ Abschlussbericht „Hochohmiger Faden“ (INNO-KOM-Ost VF150041), 2019
- /18/ Schlussbericht: „MedKontakt - Erforschung anodisierter versilberter Garne mit permanentem ionischen Nanofilm, BMBF 13N12855, 2013 – 2016 (53)
- /19/ I. Díez, F. Emmerling, Frank Malz, Ch. Jäger,
- /20/ B. Schulz, I. Orgzall: Origin of templating processes in polypyrrole synthesis; *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 154–161.
- /21/ Y. Zhao, M. Helliwell and J. A. Joule: 1H NMR and X-Ray Crystallographic Studies of
- /22/ p-Toluenesulfonamides of 2,5-Di(pyrrol-2-yl)-
- /23/ pyrrolidines; *J. Chem. Research (S)*, 1999, 312-313.
- /24/ L. Hao, C. Dong, L. Zhang, K. Zhu, D. Yu: Polypyrrole Nanomaterials: Structure, Preparation and Application; *Polymers* 2022, 14, 5139.
- /25/ A. Garsuch, R. R. Sattler and P. G. Pickup: Formation of polypyrrole from 2,5-bis(2-pyrrolyl)pyrrolidine; *Chem. Commun.*, 2004, 344–345.
- /26/ H. Hartmann and J. Schönewerk: On the Protonation and Deuteration of Pyrroles; *ChemistrySelect* 2023, 8, e202301087.
- /27/ CN103172890A, CN105098233A, CN105470570A, CN106431446A, CN106675473A, CN106753133A, CN106785032A, CN107311528A, CN107353397A, CN107785614A, CN108417410A, CN108538606A, CN111057205A, CN1560954A, CN101354967A, CN102977394A, CN103319976A, CN104371520A, CN104953125A, CN105255422A, CN105489932A, CN106085323A, CN107546410A, CN108242564A, CN108786482A, CN108822547A, CN108828866A, CN108878971A, CN108899579A, CN109354856A, CN109721945A, CN110247110A, CN110492170A, CN110571470A, CN110600758A, CN110620265A, CN110661032A, CN110727153A, CN110951036A, CN110982339A, CN111342050A, CN111354975A, JP2002063936A, JP2003335835A, JP2005121982A, JP2006274242A, JP2009173923A, JP2015184626A, JP3043298B2, JP3114281B2, JP3294888B2, JPH0488057A, JPH01118563A, JPH03277650A, JPH0413760A, JPH059253A, JPH0665496A, JPH0948832A, JPH1046006A, JPH11171958A, JP2000057844A, JP2000297204A, JP2001351434A, JP2004026936A, JP2004263153A, JP2006310071A, JP2007070420A, JP2008140605A, JP2012012350A, JP2014114420A, KR100298802B1, KR100365392B1, KR101458468B1, KR20170092933A, TW567137B, US10260155B2, US2001025947A1, US2003134968A1, US2016359133A1, US5958997A