

**"Smart textiles mit branchenübergreifendem Innovationspotential"**



## **„Smarte Additive zur Polymermodifizierung für smarte Textilien und für einiges mehr“**



Klaus Heinemann et al.

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK) e. V.  
07407 Rudolstadt - Schwarza; GERMANY

<http://www.titk.de>;

**E-Mail: [heinemann@titk.de](mailto:heinemann@titk.de)**

Herzlichen Dank:  
dem „SmartTex – Team“ !!!





# The TITK – 62 Years Industrial Research

Thüringisches Institut  
für Textil- und  
Kunststoff- Forschung e.V.



Chemical  
Research



Plastics  
Research



Textile and  
Material  
Research



Functional  
Polymer  
Systems and  
physical  
Research

Dr.-Ing. Ralf-Uwe Bauer  
Managing Director  
of the TITK reg. assoc.



**Innovation — Competence — Quality**

for a progressive productive small and medium-sized industry



# TITK – the Research Institute for Polymer Materials



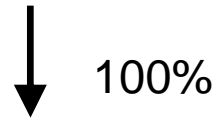
**Innovation — Competence — Quality**



# Unternehmensverflechtungen der TITK - Gruppe



Material-, Verfahrens- und  
Technologie-Entwicklung



Dienstleistungen an Materialien

100 %

50 %

smartpolymer  
GmbH

smartMELAMINE  
d.o.o.

25 %



Technologie-  
gesellschaft  
Thüringen  
mbH & Co KG

20 %



Forschungszentrum  
Ultraschall





- 130 Mitglieder
- ~ 5.000 Arbeitnehmer

## Kostenentwicklung

r Generierung von Wissen bis hin zur Umsetzung  
in Produkte, Technologien und Dienstleistungen im Markt

TITK begleitet KMU von der Vorlaufforschung  
bis zur Markteinführung  
und ist damit unternehmerischer Partner.

TITK investiert  
in erforderliche Infrastruktur  
(Geräte, Laboratorien,  
Anlagen, Versuchsfelder)  
und in das „Vorhalten“  
der Wissensträger.

Vorlaufforschung

Angewandte  
Forschung und  
Entwicklung

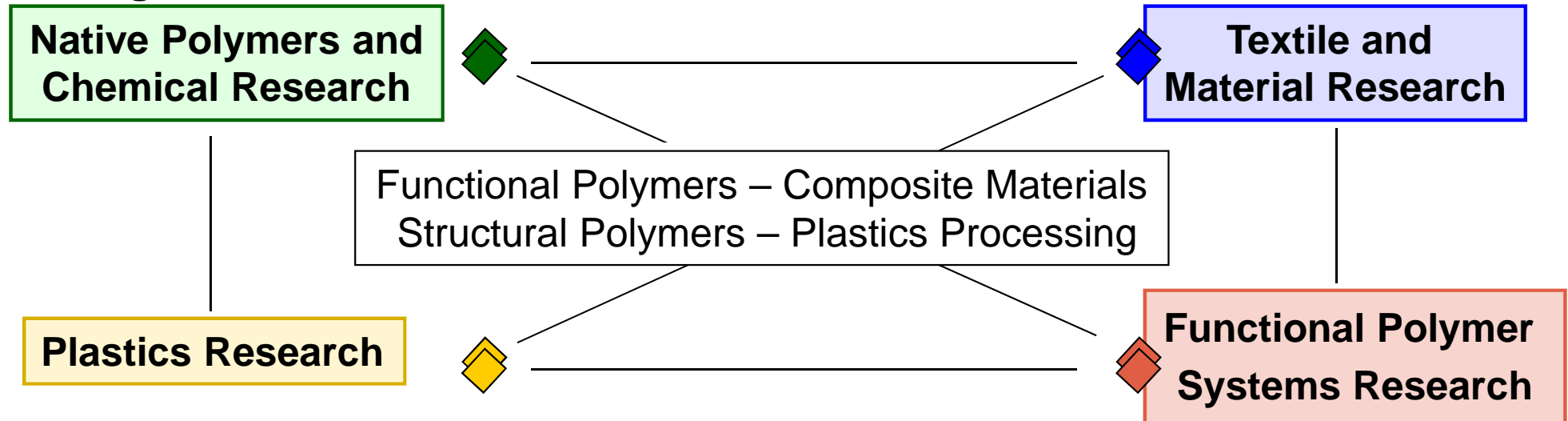
Markteinführung

TITK schafft Plattformen  
für die Markteinführung.



# Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung

## Strategic Research Orientation: Industrial Utilization



## Research Services, providing the Expertise and Potentials of the TITK to the small and medium-sized companies for their own developments

## Portfolio

- Research and Development Services: Processes and Materials
- Materials Testing and Characterization Services
- Selling of Products and Materials resulting from previous Research and Development Activities and produced in small scale production
- Selling of own Patents respectively Licences





# Abteilung: „Funktionspolymersysteme“

Leiter der Abteilung: Prof. Dr. Klaus Heinemann

**"vom Material → zum System"**

## Polymerelektronische Systeme:

- ☞ Energie- und Signalwandlung; u. a. piezoaktive Polymere & Systeme
- ☞ Adaptive Funktionspolymer- basierte Systeme; u. a. Aktuatorik
- ☞ Simulation von Funktionssystemen
- ➔ für die **MIKROSYSTEM-, MEDIZIN- & TRANSPORT- Industrie**
- ➔ **3D-generative Fertigungsverfahren; Elektrochromie; Barrierefolien**

## Polymersynthesechemie:

- ☞ **Chemische und physiko - chemische Modifizierung** von „Hochleistungs“- und „High- Tech“- Polymeren durch **funktionale, migrierende** oder **reaktive Additive** zur Generierung **spezifischer Ober- & Grenzflächeneigenschaften** ("**Gradientenwerkstoffe**") bzw. **spezieller Materialfunktionalitäten** einschließlich ihrer **Prozessierung zu Filmen und Filamenten**
- ➔ für die **TEXTIL- und POLYMER-verarbeitende INDUSTRIE**



FuE–Schwerpunkt:

# **Funktionsfasern**

und deren Integration

# **in Systeme**

# Funktionsfasern ???

## Fasern mit "sensorischen Funktionen"

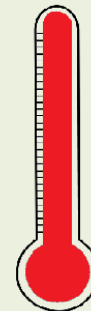
**Statische  
Kraft**



**Bewegung  
(dynamische  
Kräfte)**



**Temperatur**



**Feuchtigkeit**



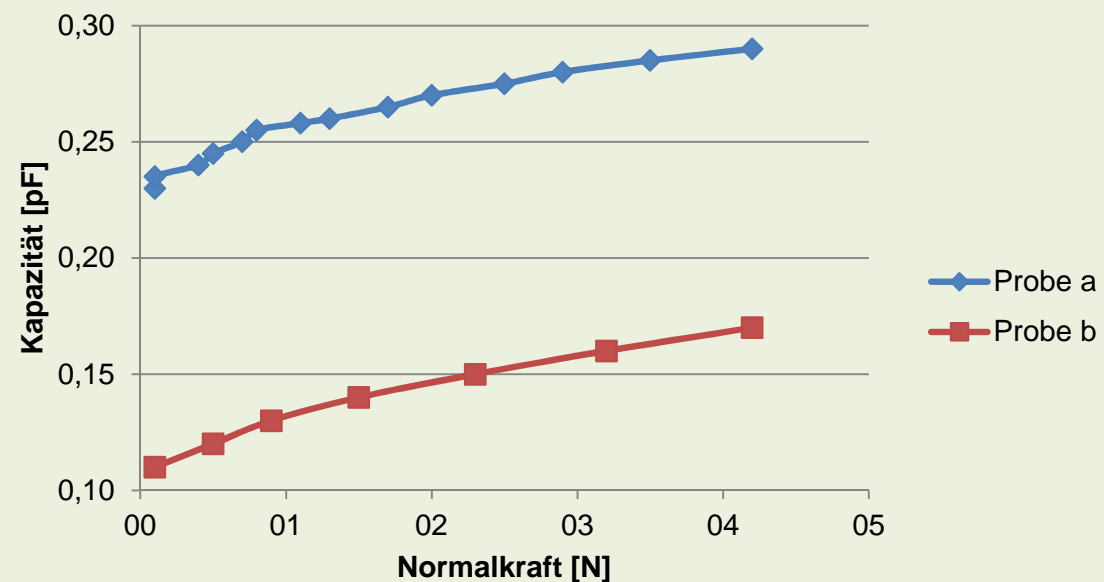
# Funktionsfasern !!!

## "Sensorische Funktion" – 01

Statische  
Kraft



Ermittlung der Kapazität in  
Abhängigkeit der eingepprägten  
Normalkraft



# Funktionsfasern !!!

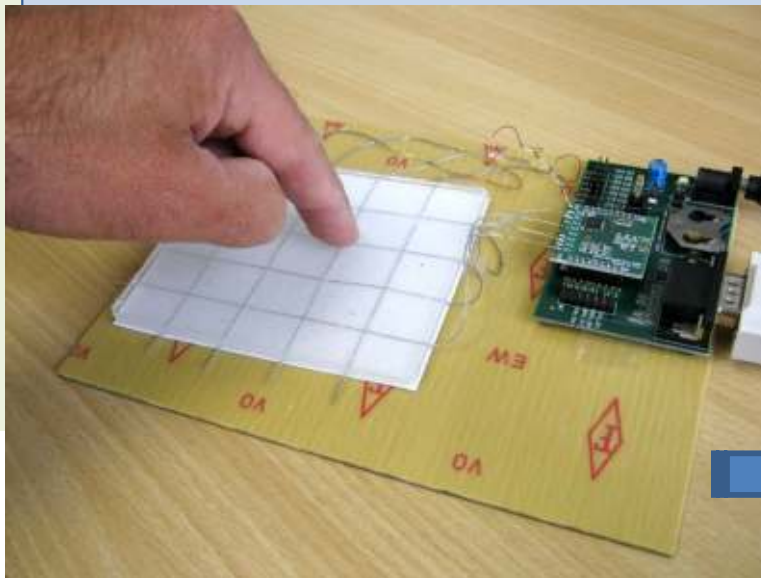
## "Sensorische Funktion" – 01

### Aktive Messung mittels "sensorischer Einlagen"

- Aktives System registriert ortsaufgelöst die Druckverteilung durch den Fuß des Probanden – diese lässt sich unmittelbar für klinische oder sportwissenschaftliche Zwecke auswerten
- Kapazitive Fasern mit gekreuzter **textiler Verarbeitung**

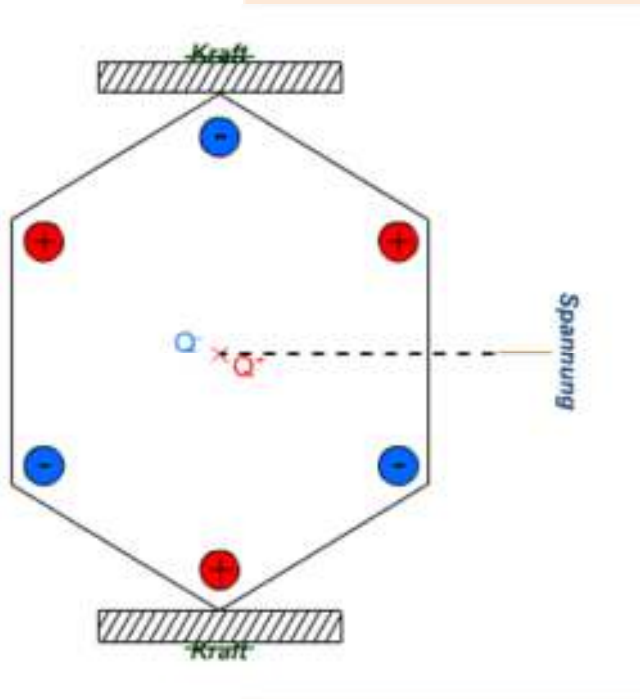
### „Aktives“ System

→ Ortsaufgelöste Messung der aktuellen Krafteinwirkung

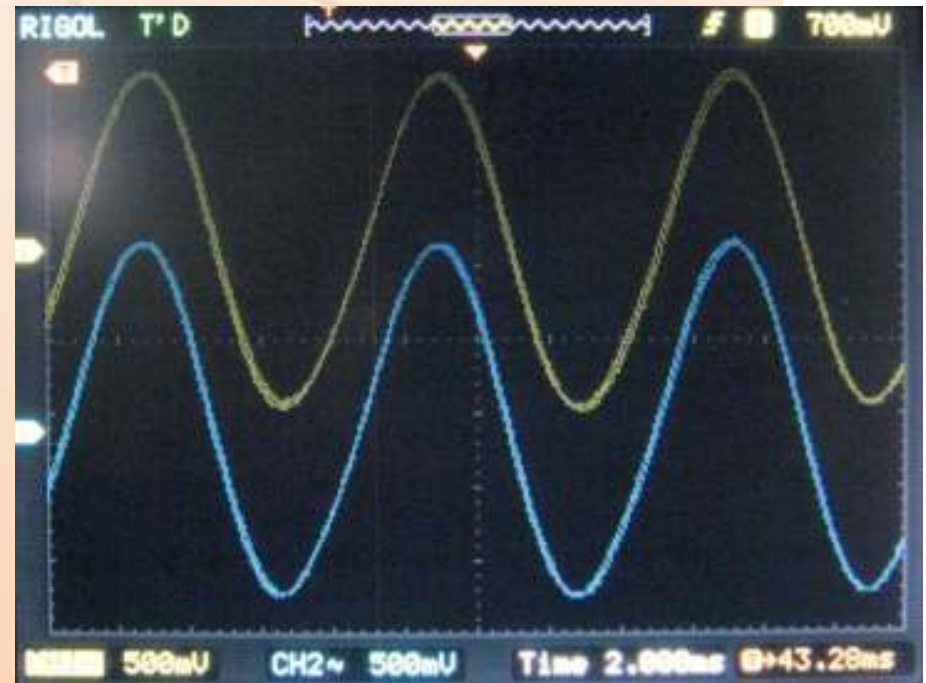


# Funktionsfasern !!!

## "Sensorische Funktion" – 02



Bewegung  
(dynamische  
Kräfte)



Quelle: Wikipedia

# Flexible faserförmige Sensoren auf Basis von piezoelektrischen Polymeren – "PieTex" –

Thüringer Verbundprojekt  
Laufzeit: 10/2012 - 09/2014

Projektparter: Helmut Peterseim Strickwaren GmbH  
Strickmanufaktur Zella GmbH  
TSR-MediteX  
EPSA GmbH

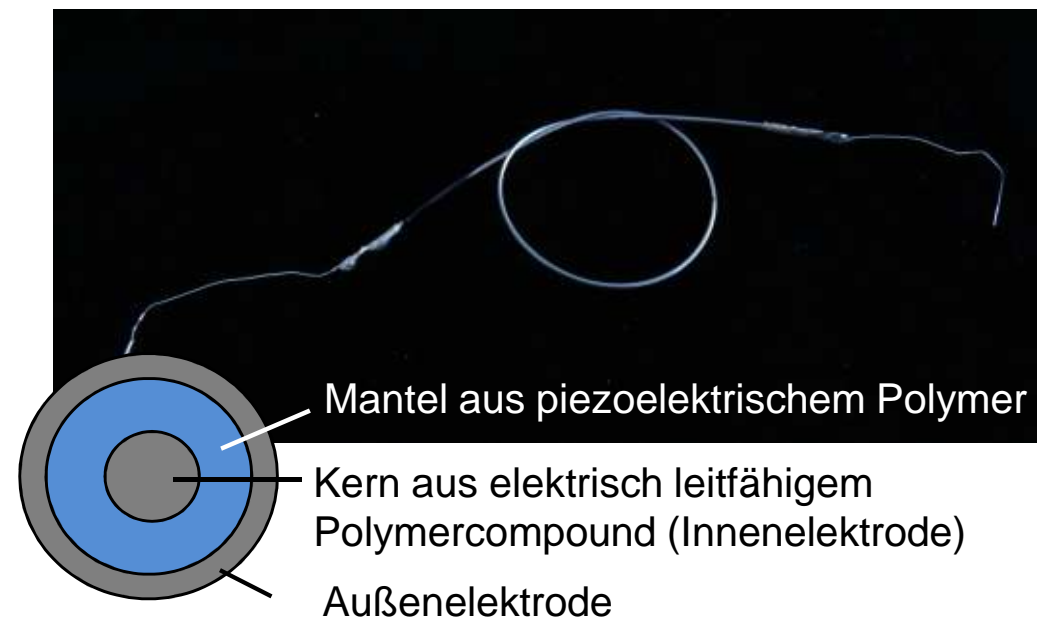
**Herstellung von hochflexiblen, kostengünstigen Filamenten mit „Piezo“- Effekt für eine Verarbeitung mittels Strick- und Sticotechnologien als Sensorelemente für textile Anwendungen**

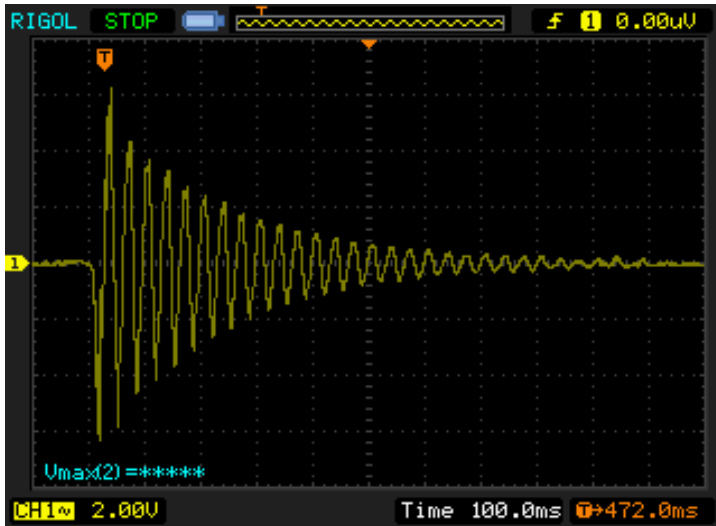
## „Piezo“- Folienbändchen



PVDF-Foliebändchen mit Elektroden  
Kontaktierung    Verkapselung

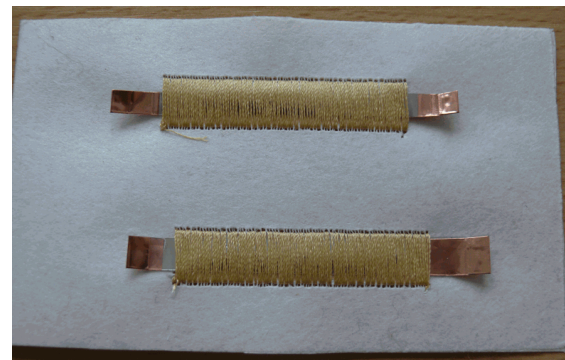
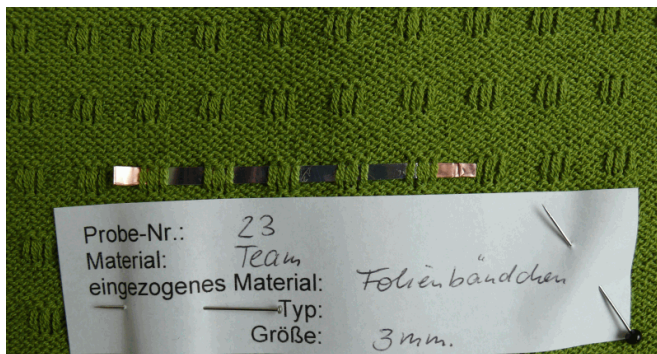
## Bikomponentenfilamente





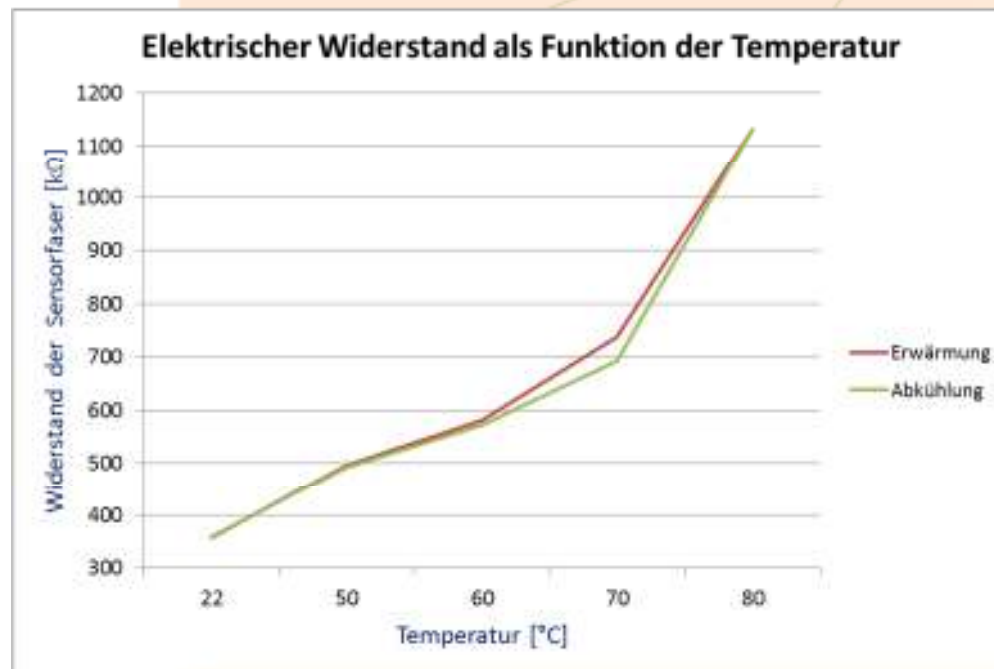
- gutes Signal-Rausch-Verhältnis der textilen Sensoren
- Spannungsspitzen bis 10 V erreicht
- Prüfung der Eignung als selbstversorgender Sensor
- Herstellung der Filamente mittels Bikomponenten-Schmelzspinnntechnologie gelingt

- Einarbeitung der Folienbändchen mittels Strick- und Stickverfahren realisiert
- Untersuchung verschiedener Kontaktierungsvarianten
- Evaluierung der optimalen mechanischen Anregung

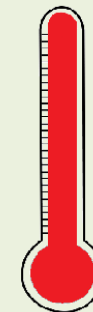


# Funktionsfasern !!!

## "Sensorische Funktion" – 03



Temperatur



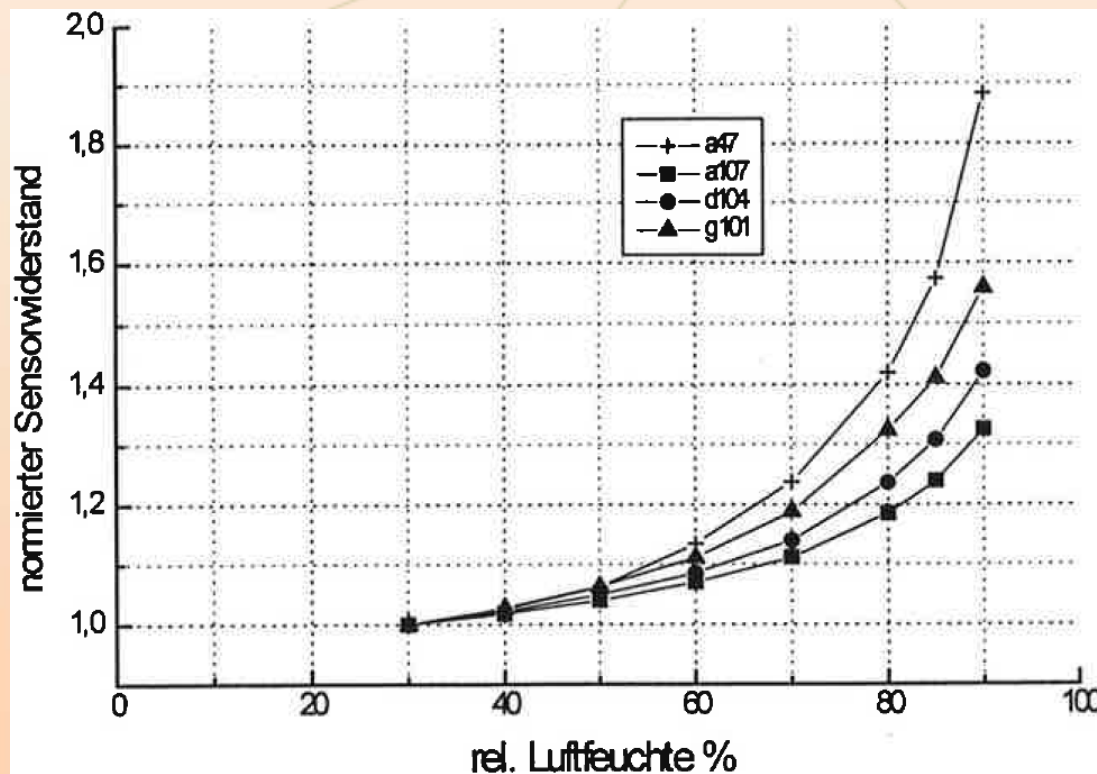
Feuchtigkeit



auch als „Folie“ oder „Folienbändchen“ herstell- und einsetzbar

# Funktionsfasern !!!

## "Sensorische Funktion" – 04



Feuchtigkeit



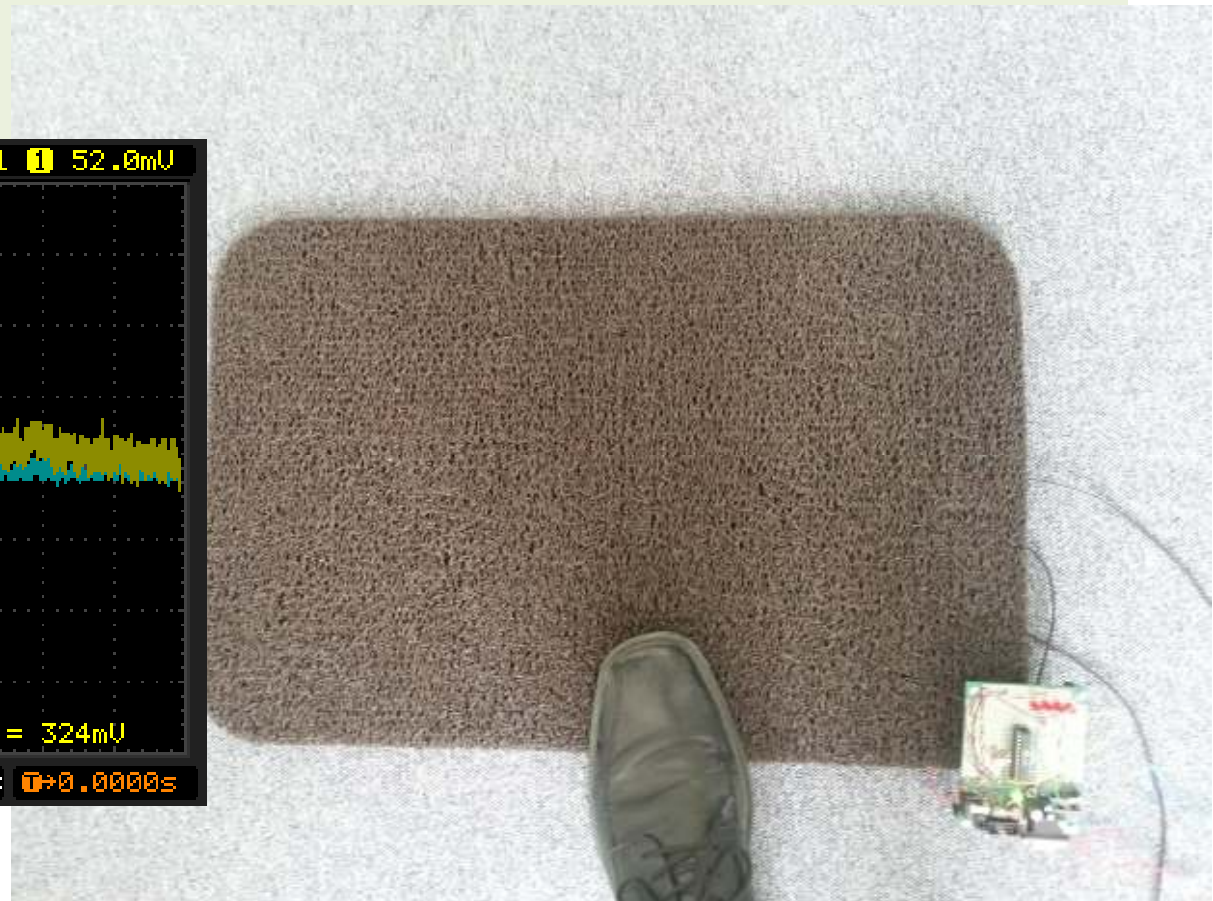
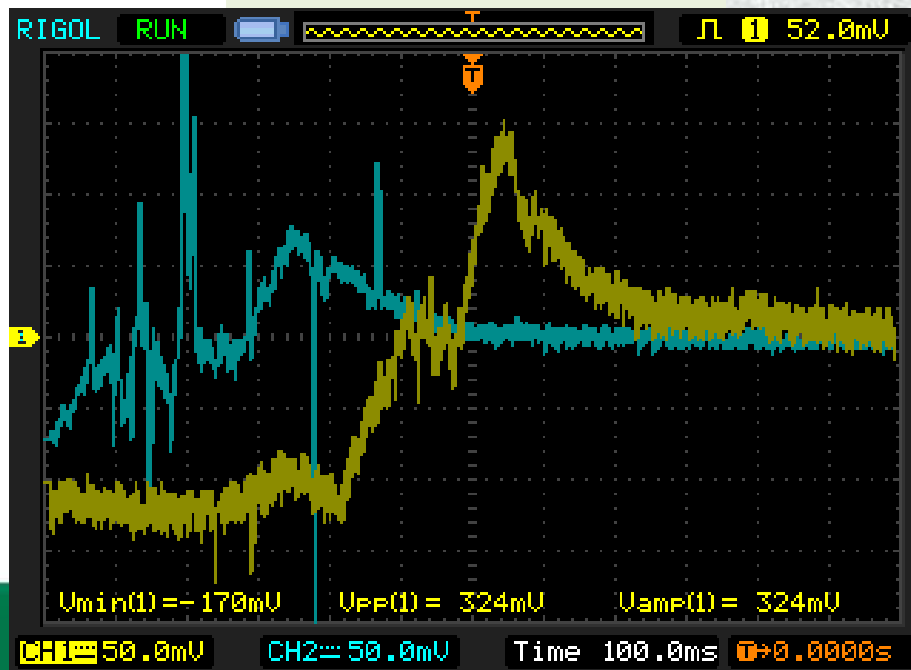
alternativ auch „Sensorfolien“ oder „Sensorfolienbändchen“

herstell- und einsetzbar

# Integration in Funktionstextilien

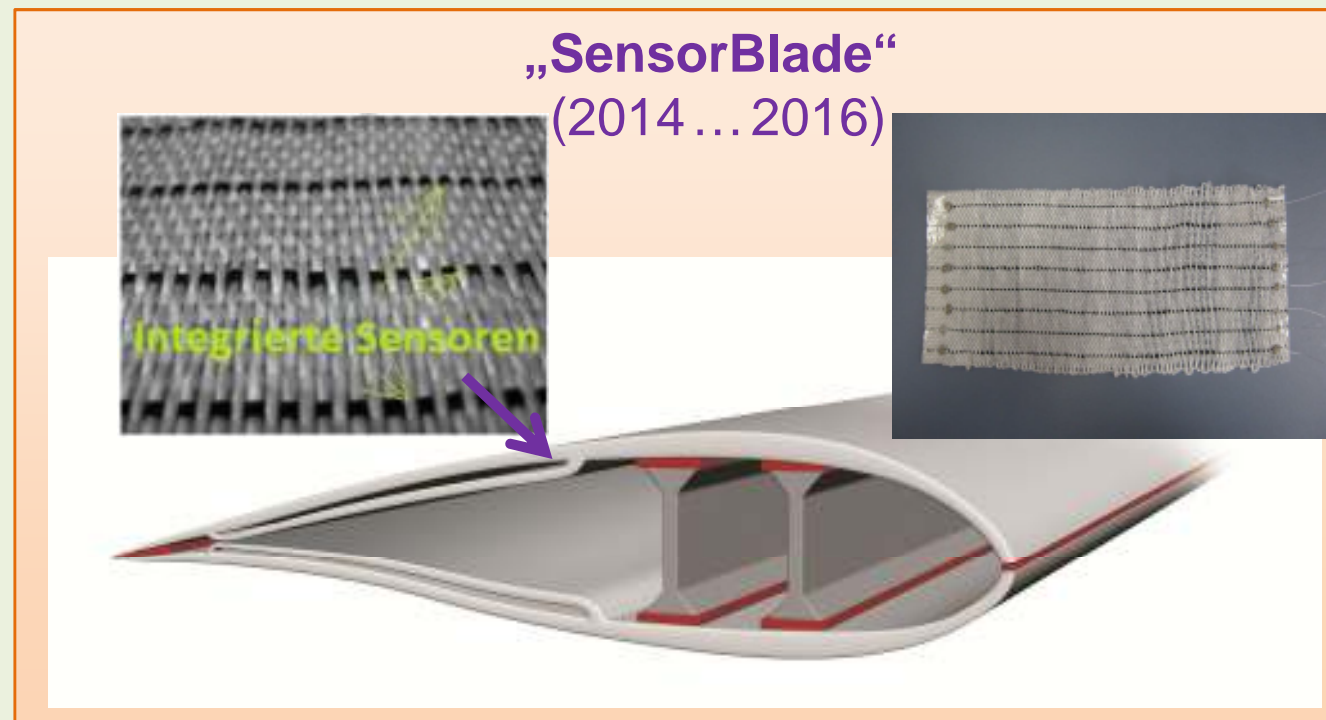
## Bewegungsmonitoring im “smart home”

- Integration in Fußmatte zur Bewegungsdetektion für “smart home” – Anwendungen



## abgeschlossenes Projekt: „SensorBlade“

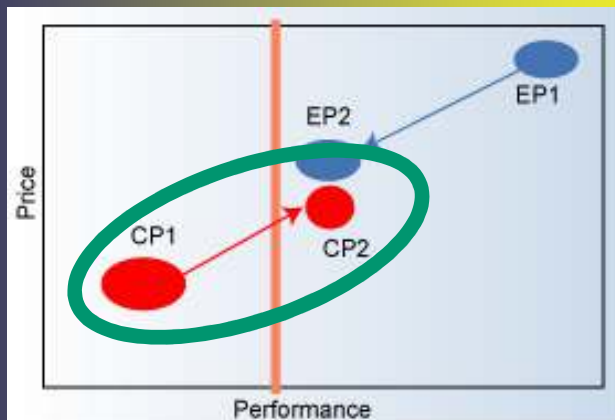
- TITK: Herstellung und **Integration** von Funktionsfasern in ein Sensorgewebe zur Diagnostik eines Rotorblatts für Kleinwindkraftanlagen



REACTIVE LCPS  
AS  
COMPATIBILIZER  
IN POLYMER BLENDS



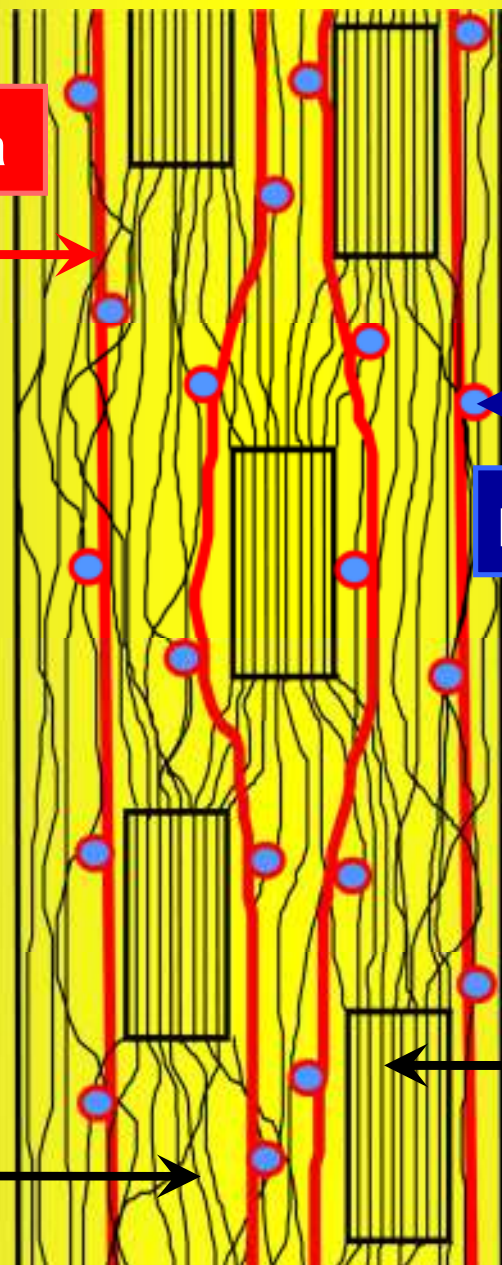
**LCP - Nanofibrilla**



**LCP/PA - linkage**

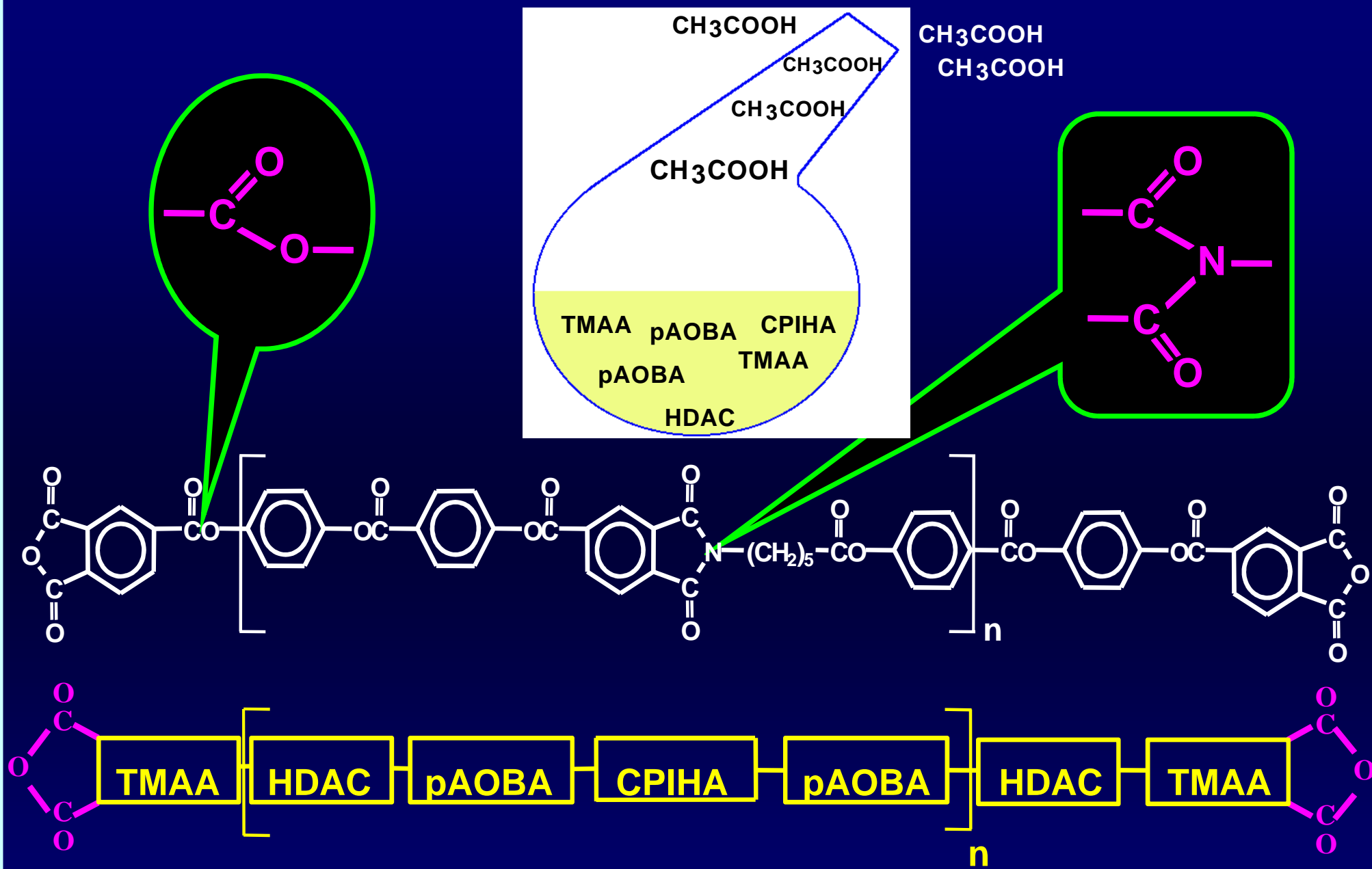
**PA - crystallite**

**amorphous PA - region**



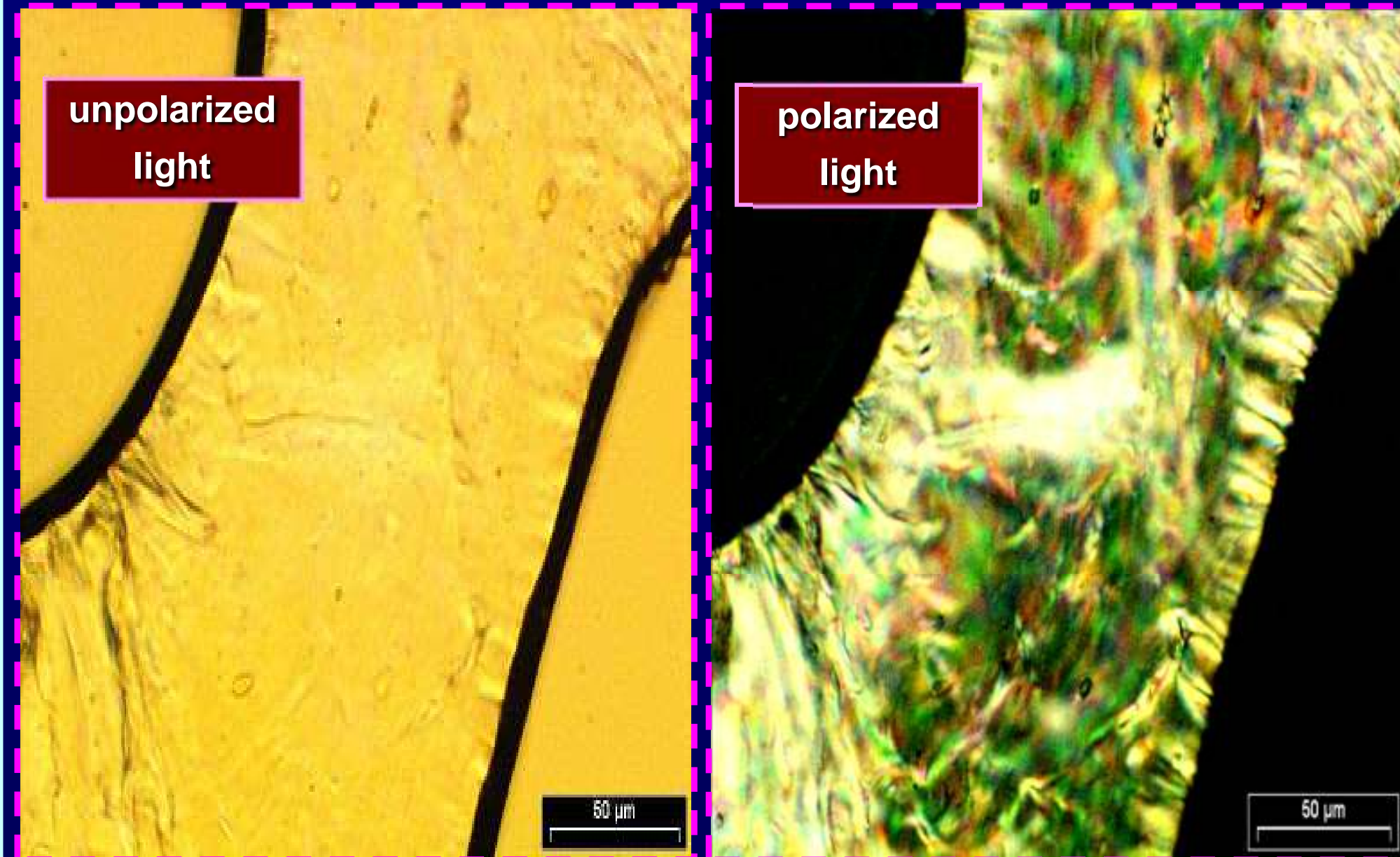
**Model of a LCP/PA - filament after drawing**

**Fig. 21**



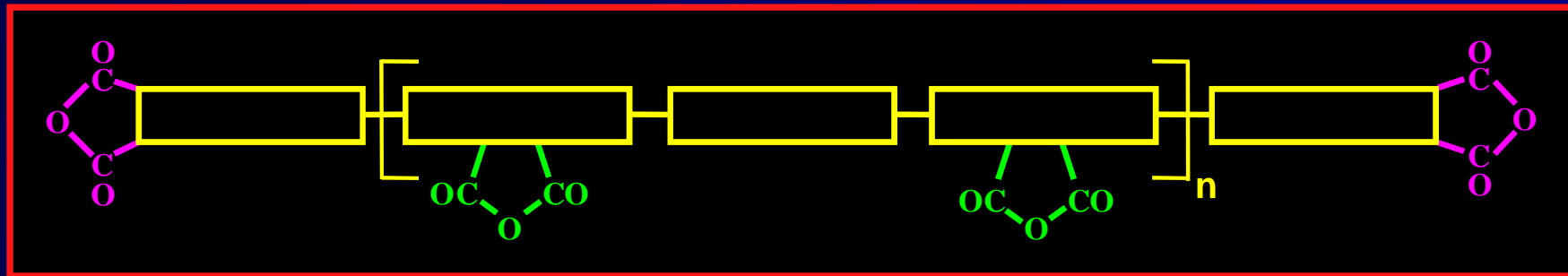
Reactive liquid-crystalline **PolyEsterImideAnhydrides**  
with two terminal anhydride groups

Fig. 22

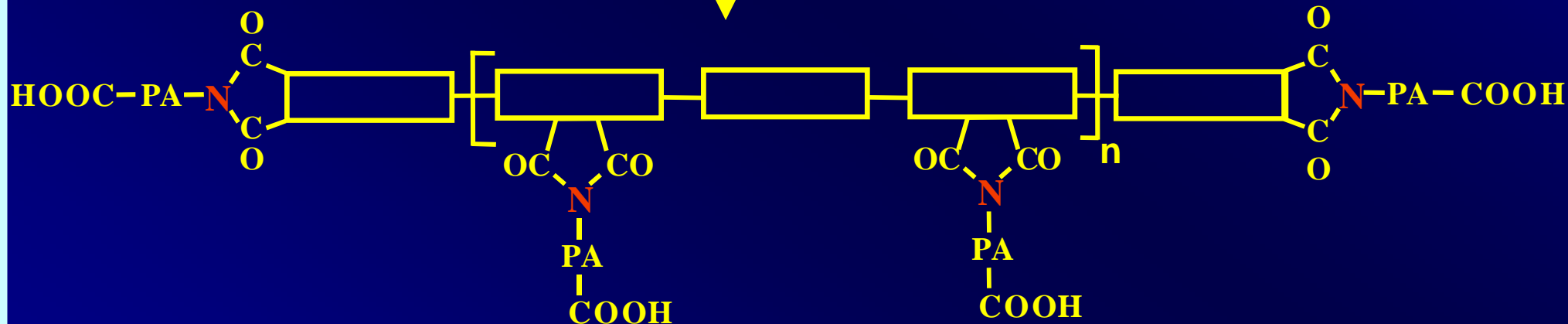
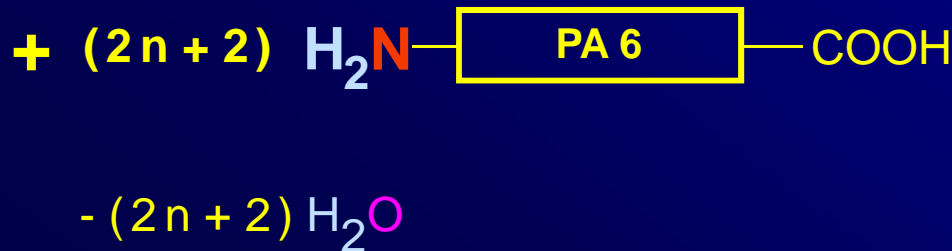


**Light-microscopic photographs of reactive Ic-PEIA in molten state**

**Fig. 23**



$\vartheta = 250 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $m = 6,5 \text{ kg/h}$   
 $DZ = 200 / \text{min}$   
 $t = 2 \text{ min}$   
**ZSK 25**  
**Fa. Werner&Pfleiderer**

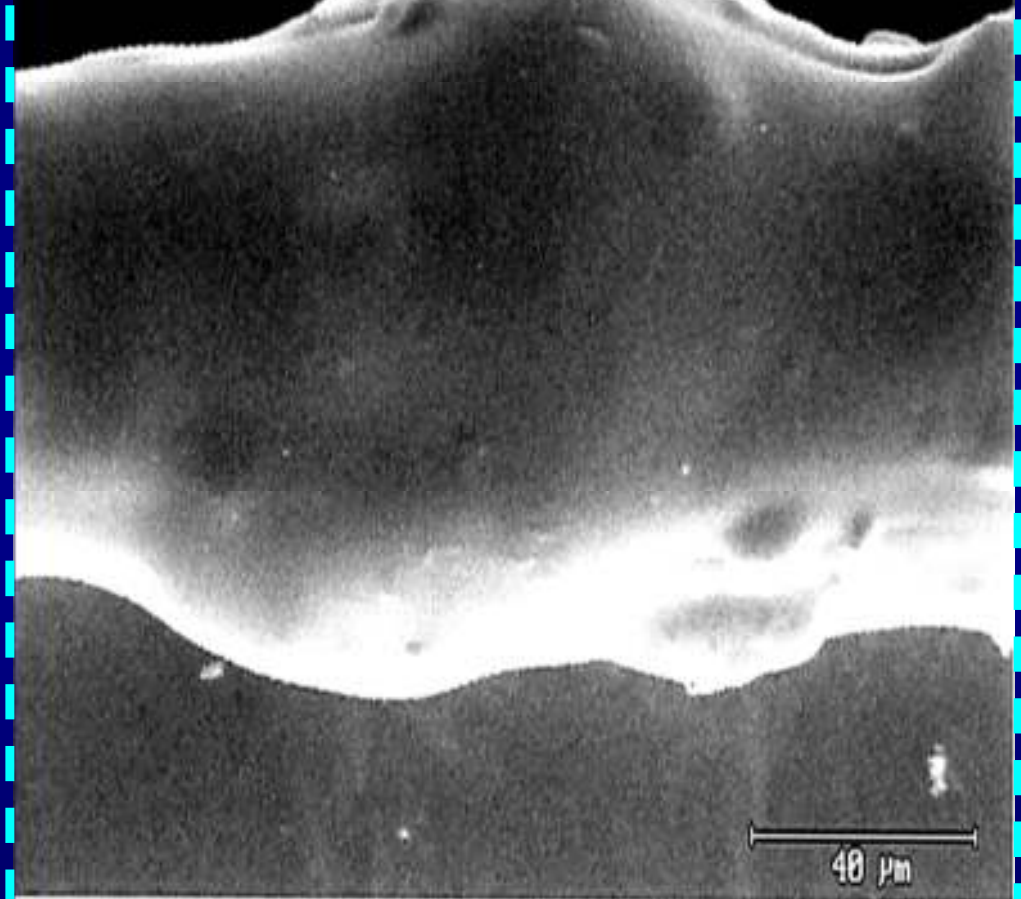
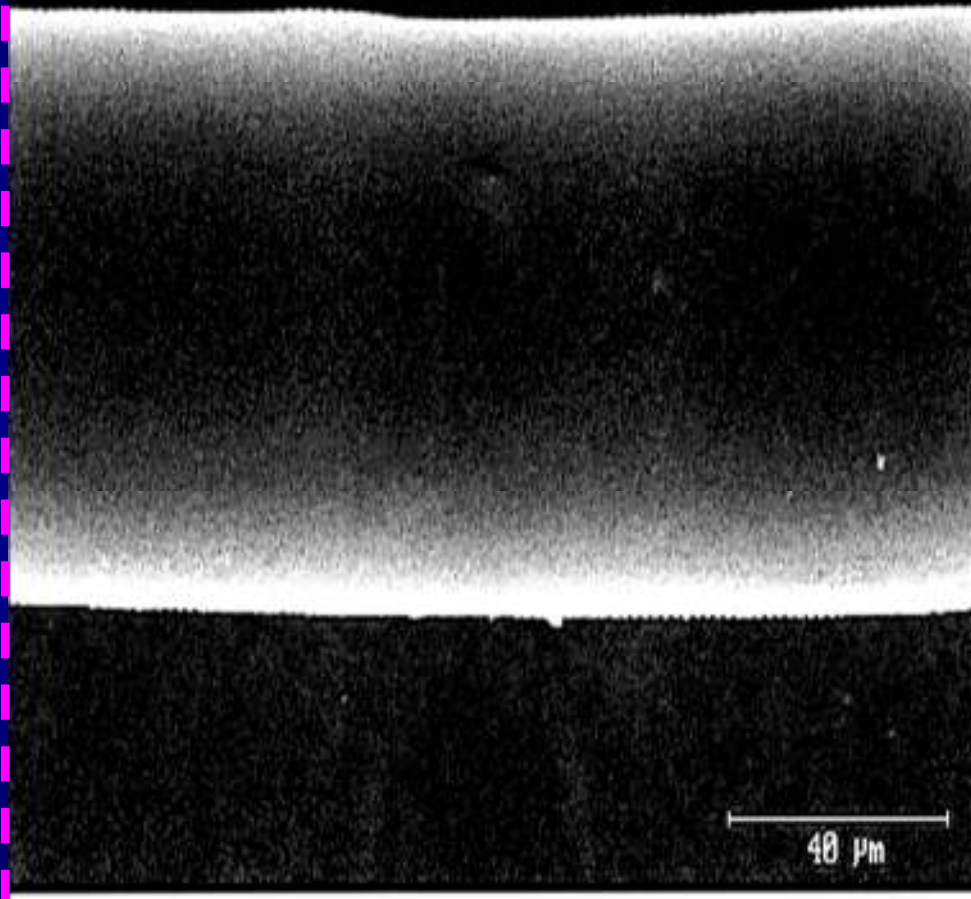


Reaction of Ic-poly (esterimide anhydrides) with **PA 6**  
 in molten state to form graft-block-copolyesterimides

**Fig. 24**

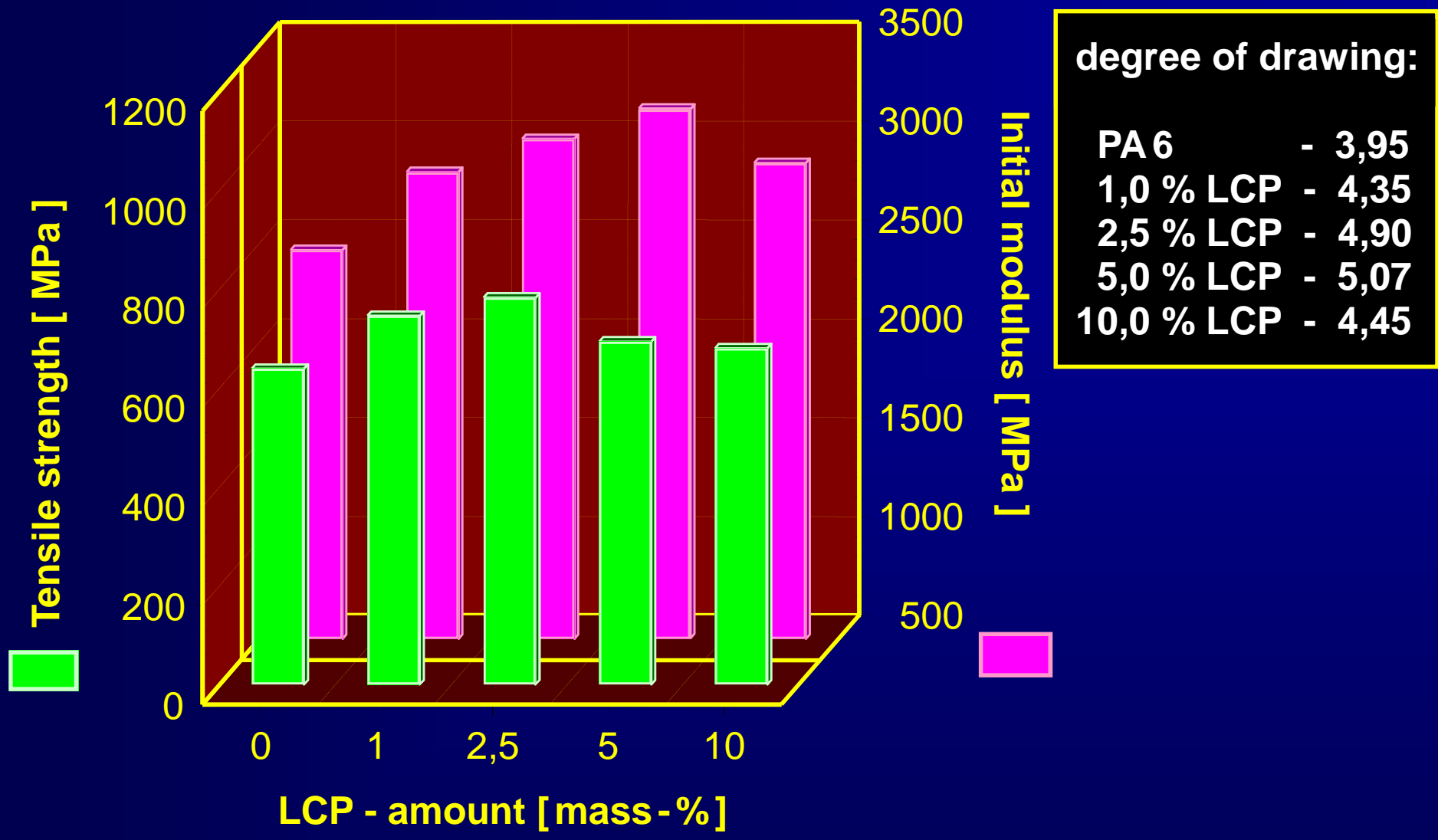
5 mass % PEIA

5 mass % Vectra



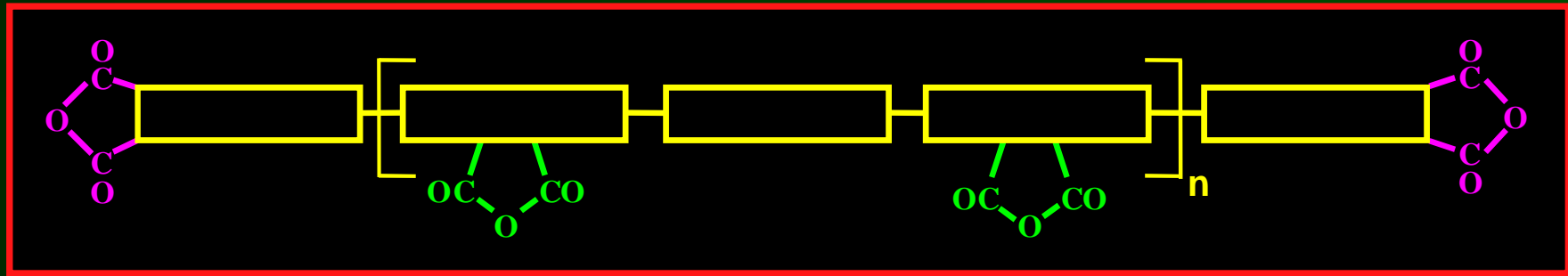
Surface contour  
of LCP-modified PA 6- filaments

Fig. 25

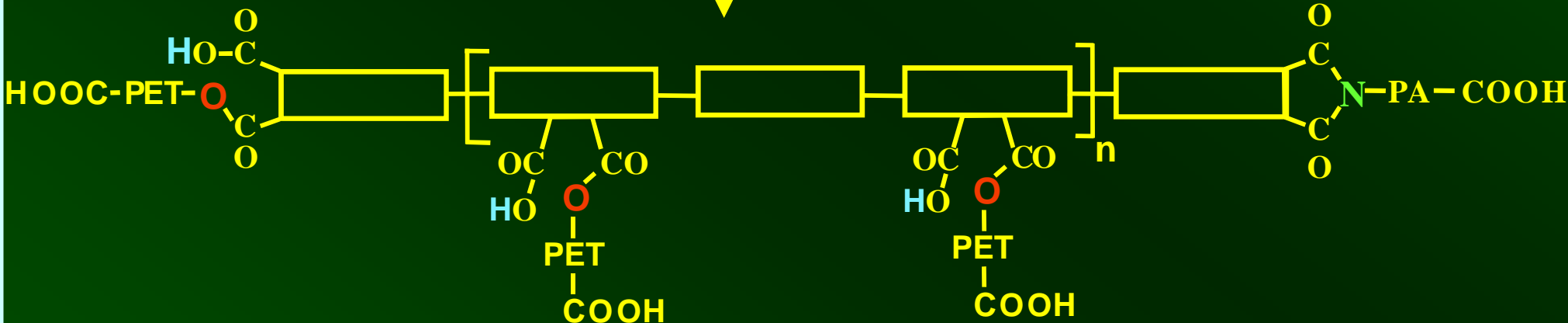
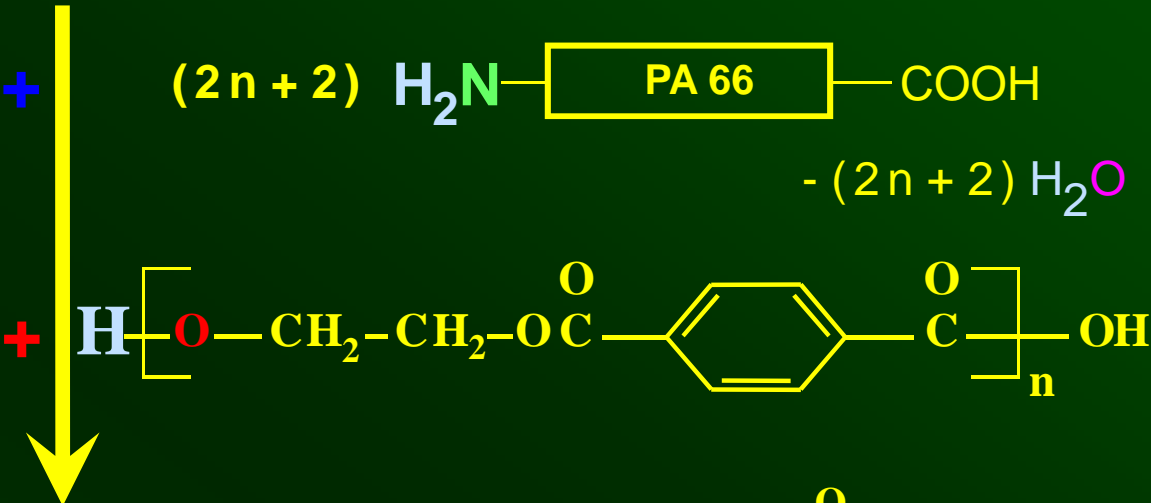


**Influence of the LCP-content on the properties of PEIA/PA-filaments**

**Fig. 26**



$\varnothing = 280^\circ \text{C}$   
 $m = 6,5 \text{ kg/h}$   
 $\text{DZ} = 200 / \text{min}$   
 $t = 2 \text{ min}$   
 ZSK 25  
 Fa. Werner&Pfleiderer



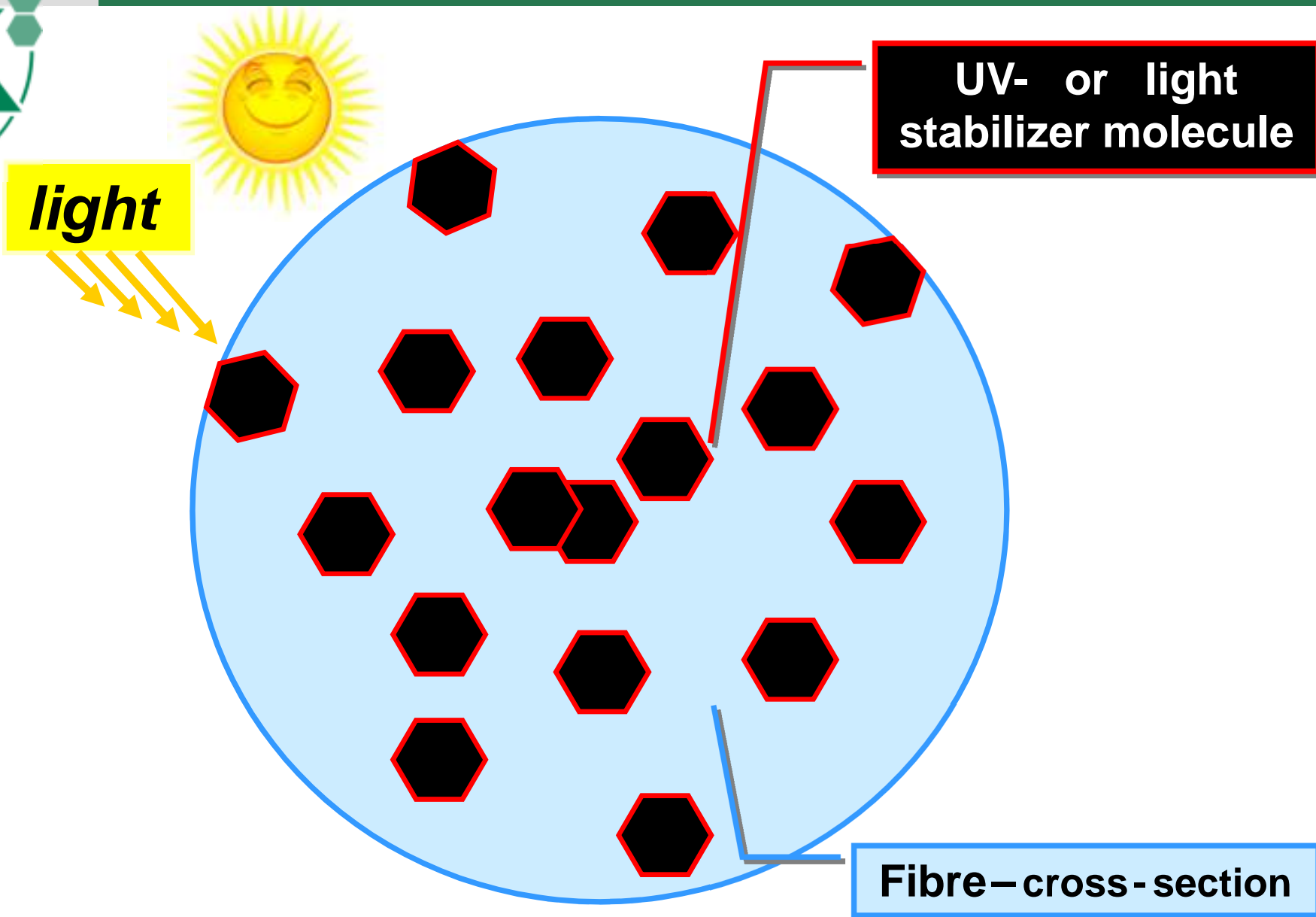
„Reactive blending” of **polyamide** and **polyester**  
 in one and the same fibre to improve filament properties!!!

Fig. 27

POLYMERADDITIVE  
FÜR  
GRADIENTENWERKSTOFFE



# State-of-the-art – Why “migrating” additives ?



additives enriched  
at the surface

➤ State-of-the-art

reactive lcp's

PEIA &  
Nanoclays

"Antibac –  
Nanoclays"

Additives  
enriched  
at the surface

conception

**basic idea**

objectives

syntheses

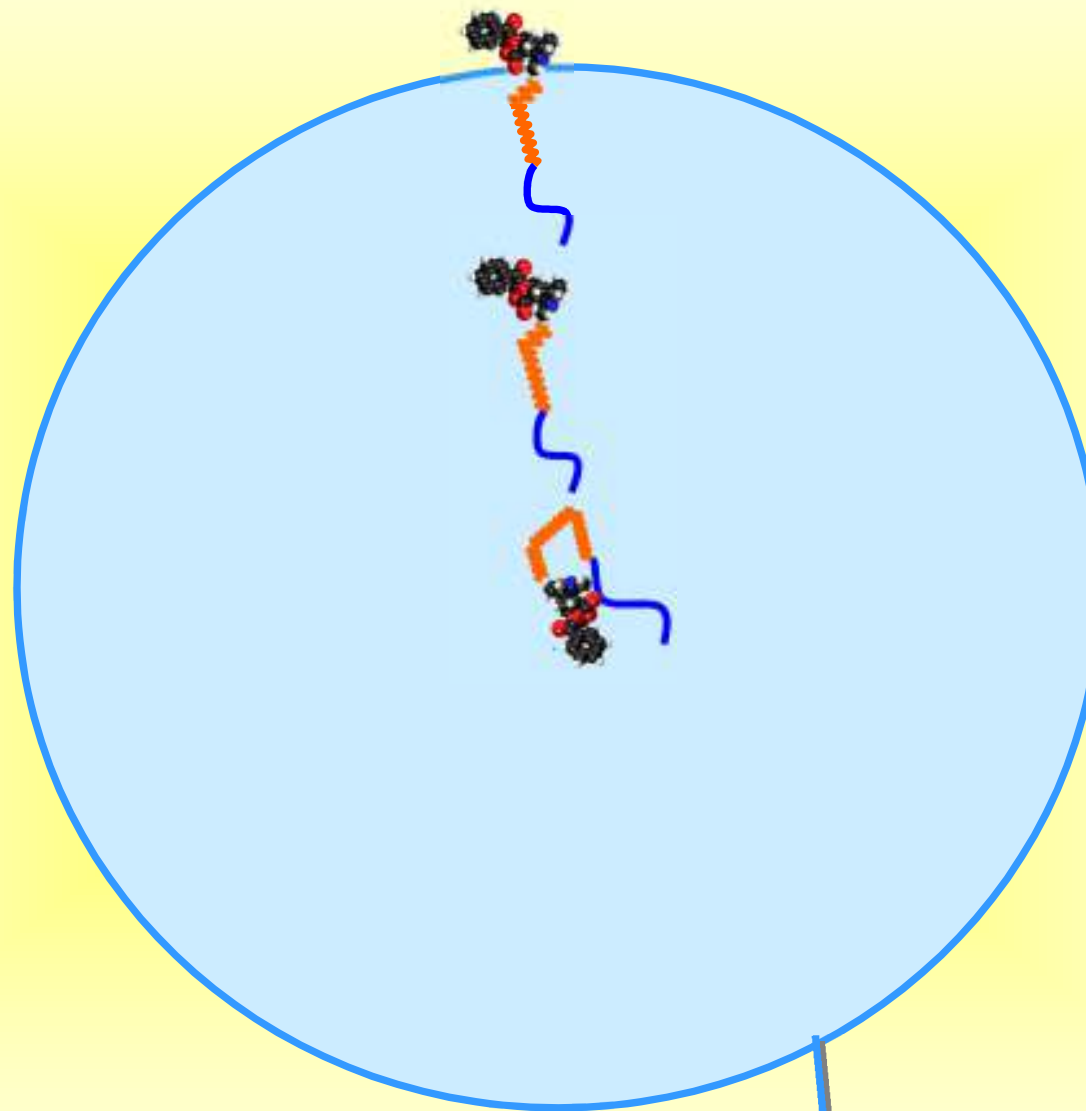
processing

results

analyses

résumé

outlook

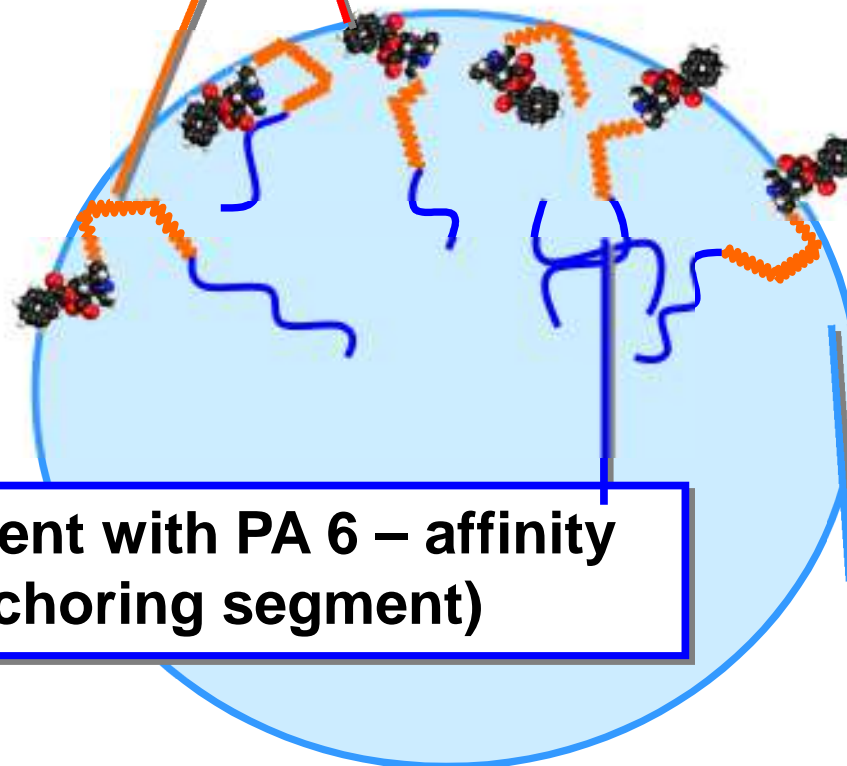


**Fibre – surface**

# Mode of action in polyamide fibres

**UV- or light stabilizer molecule**

**PA 6 – incompatible component (migration causing element)**



in reality:  
**FORMATION  
OF A  
CONCENTRATION  
GRADIENT !**  
may be expected

**component with PA 6 – affinity  
(anchoring segment)**

**PA 6 – fibre surface**

Additives  
enriched  
at the surface

conception

**basic idea**

objectives

syntheses

processing

results

analyses

résumé

outlook

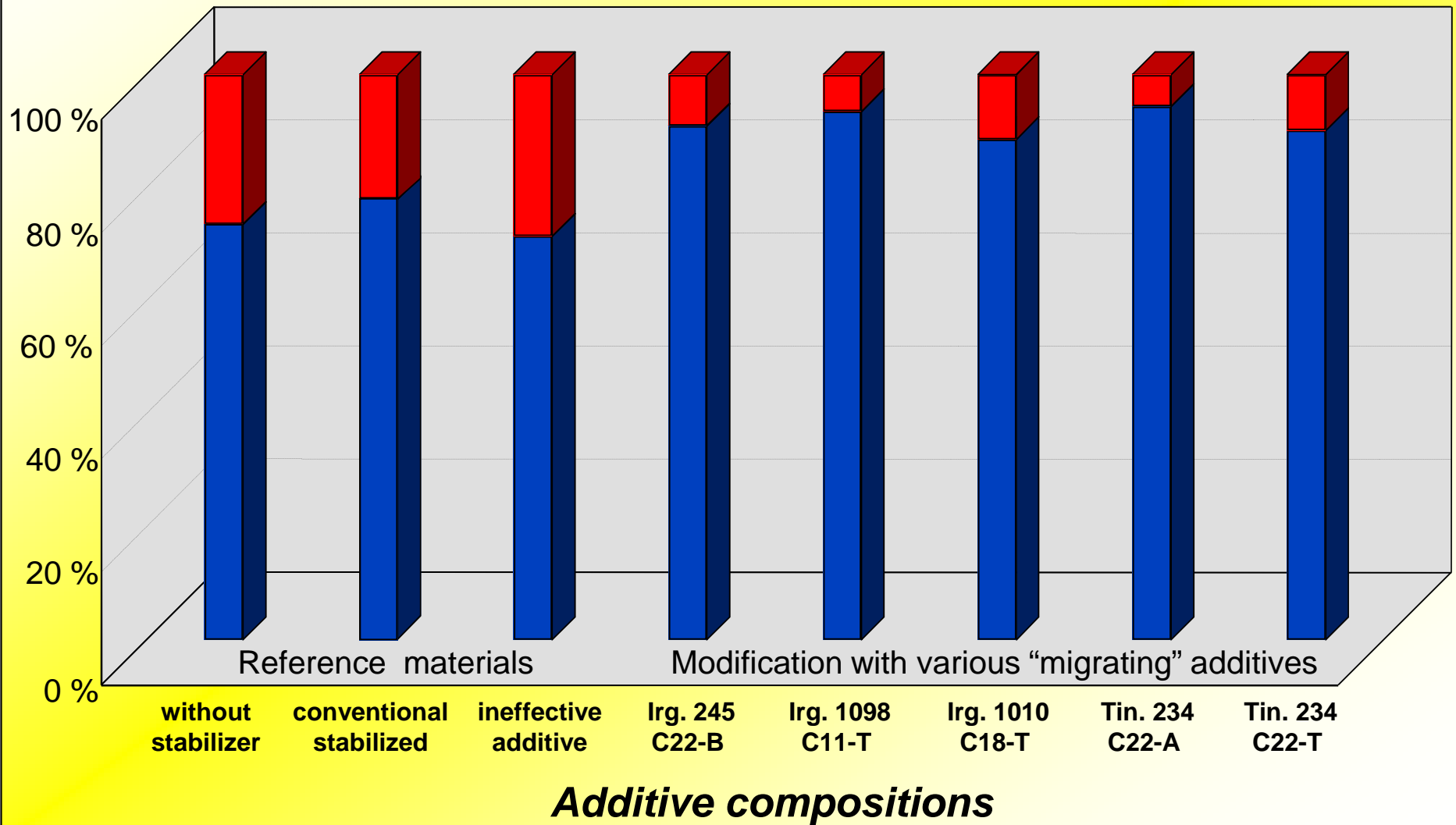
the TITK

- Spontaneous migration of the stabilizer additives during the fibre forming process
  - ⑤ Enrichment of the stabilizer molecules nearby the boundary layer of PA fibre
- Immobilization of the complex additives molecule in the accomplished fibre
- Improved light protection efficiency by accessibility of stabilizer molecules in the surface region

## Improved light stabilization of PA6–filaments caused by “migrating” additive systems

*Degree of Polymer Degradation after Light Exposure (in %)*

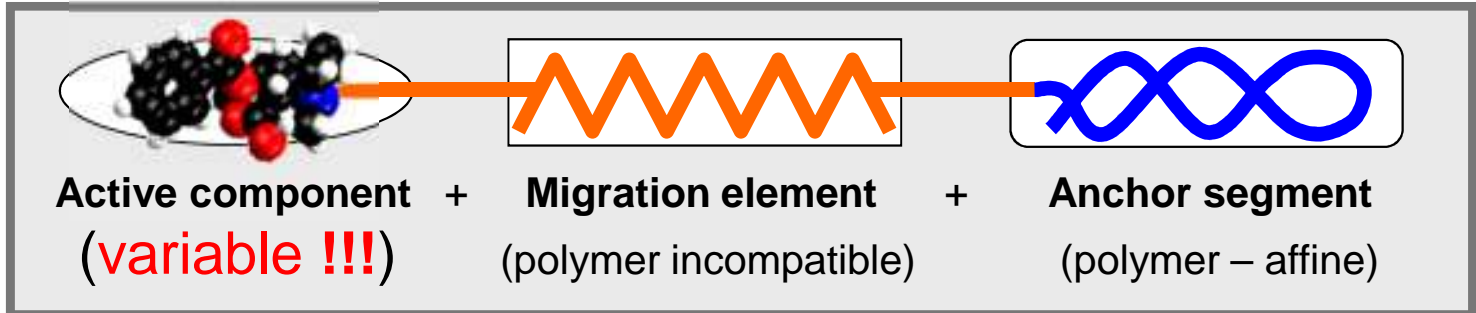
Additives enriched at the surface  
introduction  
conception  
basic idea  
objectives  
syntheses  
processing  
results  
analyses  
résumé  
outlook





The obtained results permit the realisation of a new principle of “internal” **functional** textile finishing being proven successfully for PA 6 in laboratory scale.

With this development a higher efficiency, improved utilization degrees as well as a prolonged effectiveness of such additives with special “**active**” molecules as “**head group**” can be expected.



Currently the TITK is accomplishing studies with the objective transferring the concept

„modifying polymers by migrating – surface enriched additives”  
 to other “**head groups**” and **matrix polymers** respectively.

**Active component (e.g.):**

- dye-affine agents
- dye-affine agents
- hydrophilic-substrates
- adhesive agents for PET ⇒ PVC - systems
- ... ???

**Acknowledgement**

- Forschungskuratorium Textil e.V.
- AiF „Otto von Guericke“
- Technische Universität Ilmenau
- Friedrich-Schiller-Universität Jena

- introduction
- conception
- basic idea
- objectives
- syntheses
- processing
- results
- analyses
- résumé
- outlook

## Anwendungsbeispiel 1:



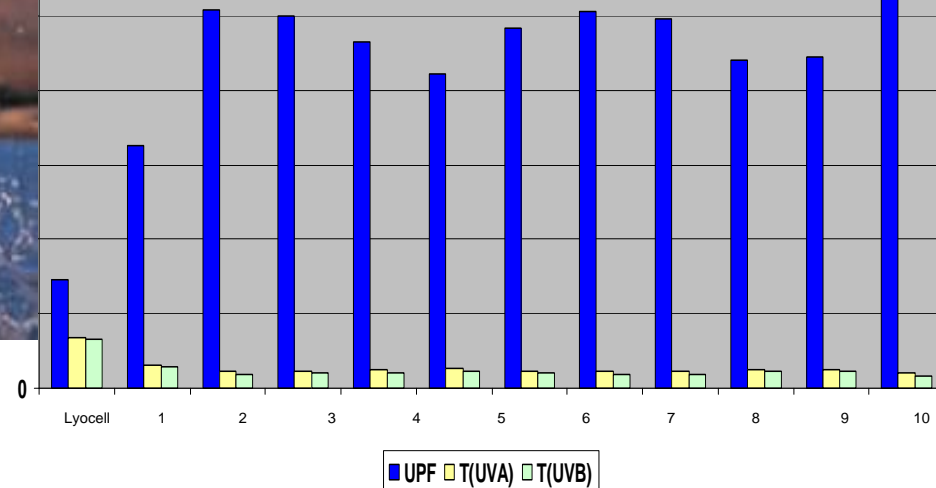
➤ Textilien mit hochwirksamem „UV - Schutzfaktor“ (UPF > 40)



### Additiv-modif. PA 6 + Lyocell

Mischgewebe aus:

mod. PA 6 - 140 g/m<sup>2</sup> + Lyocell - 113 g/m<sup>2</sup>



UPF = 60 !



### UV-Schutzmaßnahme

UV-Schutzkleidung (nach UV Standard

Dichte Baumwollkleidung (n. UV 801)

Sonnenschutzcreme – je nach LSF

0 - 30

Leichte Baumwollkleidung (n. UV 801)

ca. 10

Schatten unter einem Baum

ca. 5 - 15

Sonnenhut mit breitem Rand

ca. 10

Schatten unter Sonnenschirm (PA-Vliesmat.)

ca. 5

Dauerhafter UV- Schutz durch oberflächenangereicherte Additive

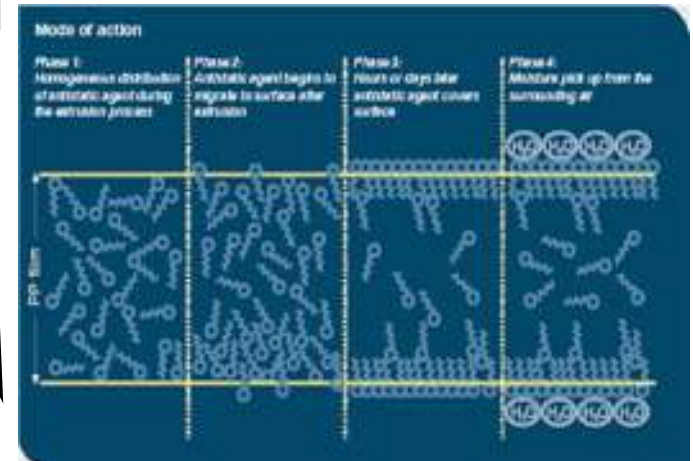
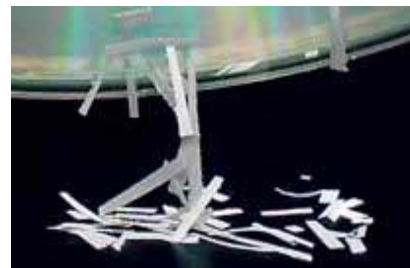
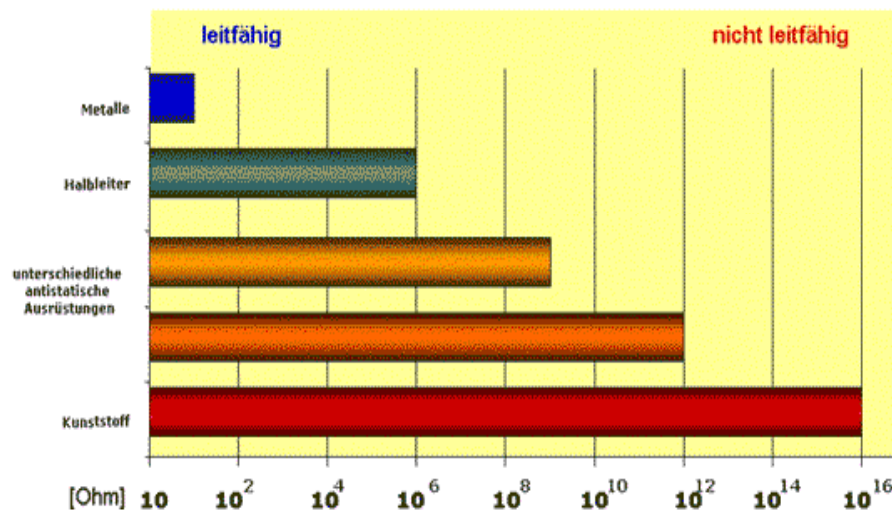
## Anwendungsbeispiel 2:



➤ „**anti - static**“- Additive mit verbesserter Permanenz und erhöhter Langzeitwirkung für einfärbbare Compounds



Übersicht der elektrischen Widerstandsbereiche verschiedener Materialien



**Oberflächenleitfähigkeit von Kunststoffen**

## Anwendungsbeispiel 3:



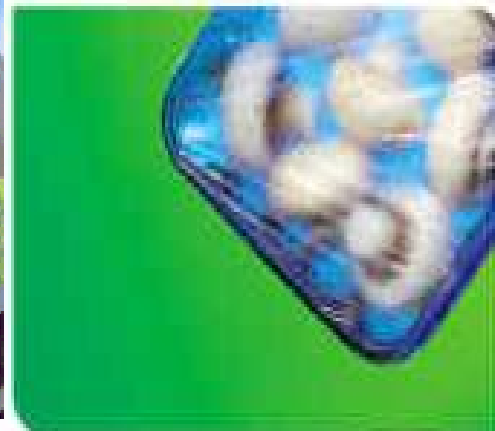
➤ Verbesserung der „anti-fog“-Eigenschaften von PP-Folien



Antifog-Qualitätsstufen

A – sehr schlecht

E – exzellent



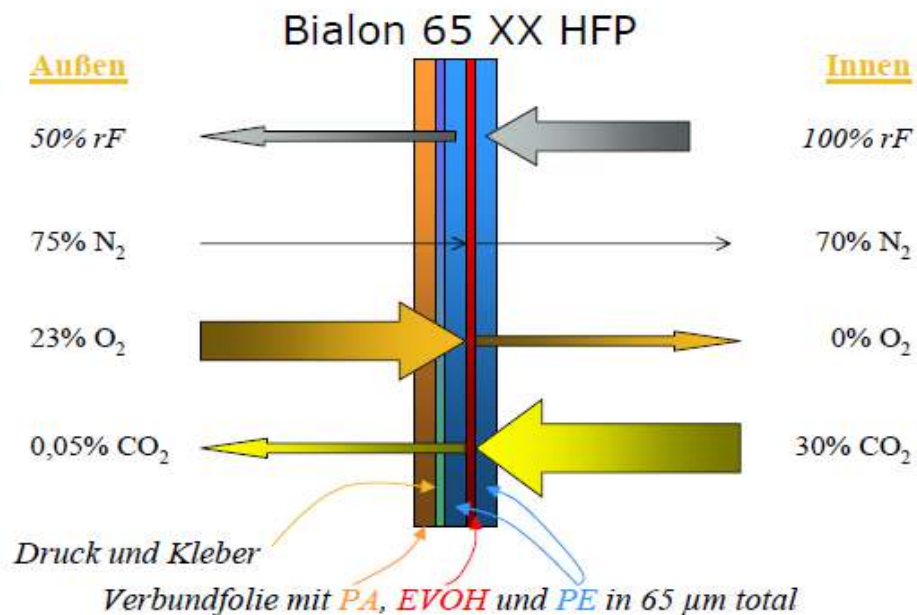
Dauerhafte Erhöhung der Hydrophilie von hydrophoben Kunststoff-Folien

## Anwendungsbeispiel 4:



- Steigerung der Barrierewirkung von PA 6-Folien

### Gasbarriere – Materialkombination Beispiel: MAP-Verpackung: Permeation der Gase



### Unzureichende Sauerstoffbarriere bei Fleischwaren Oxidationsprozesse des Myoglobins - Vergrauung

Haltbarkeitsdauer: 3-4 Wochen

Unzureichende O<sub>2</sub>-Barriere:  
Nach 2 Wochen: Vergrauung



Ausreichende O<sub>2</sub>-Barriere:  
Nach 2 Wochen: Keine Vergrauung



WIPAK

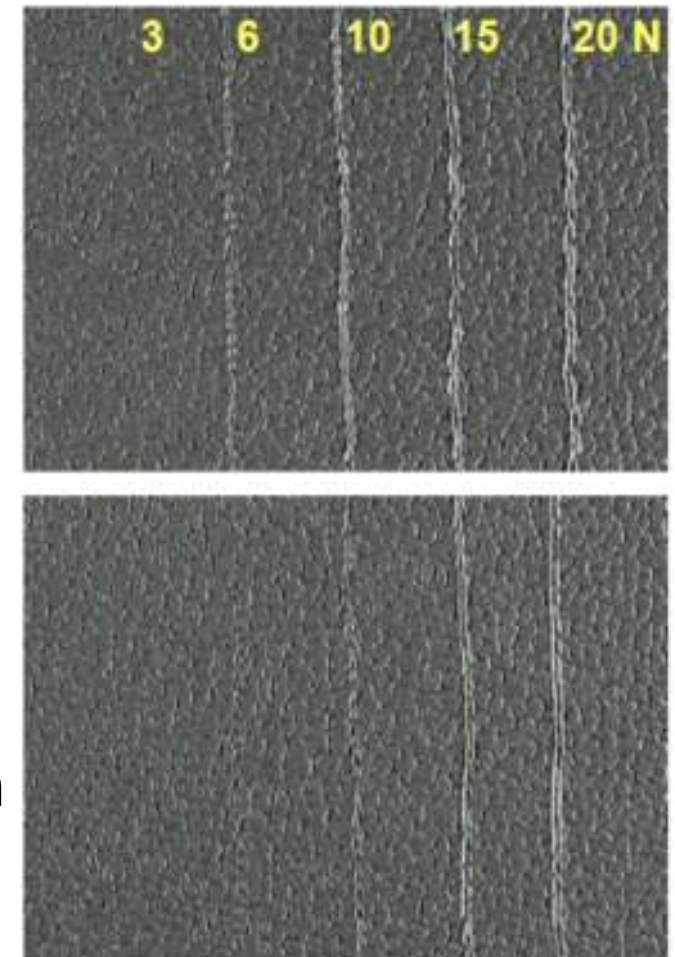
## Anwendungsbeispiel 5:



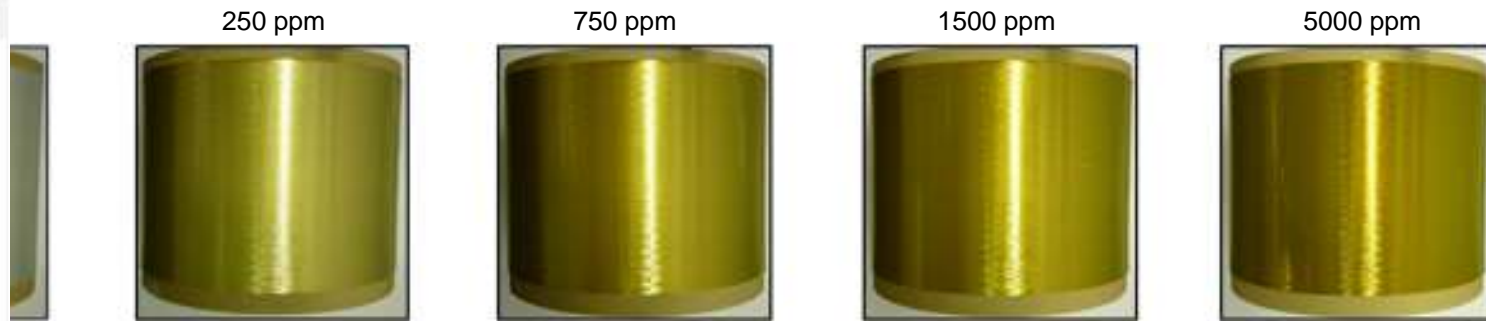
- Steigerung der **Kratzfestigkeit** von PP - Oberflächen



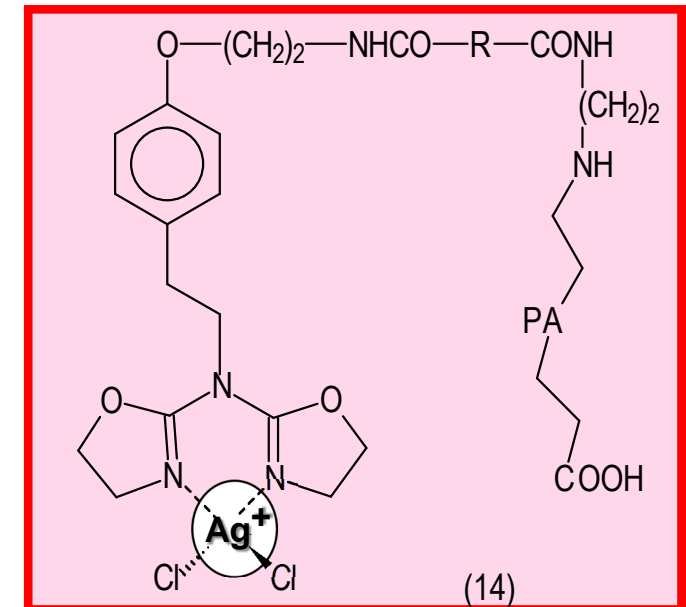
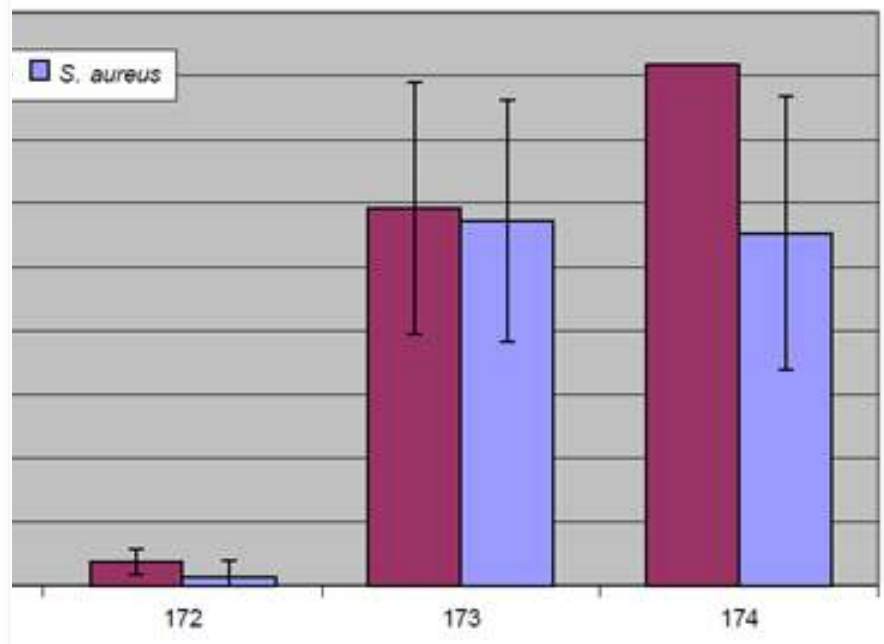
## Kunststoffoberflächen im Fahrzeuginnenraum



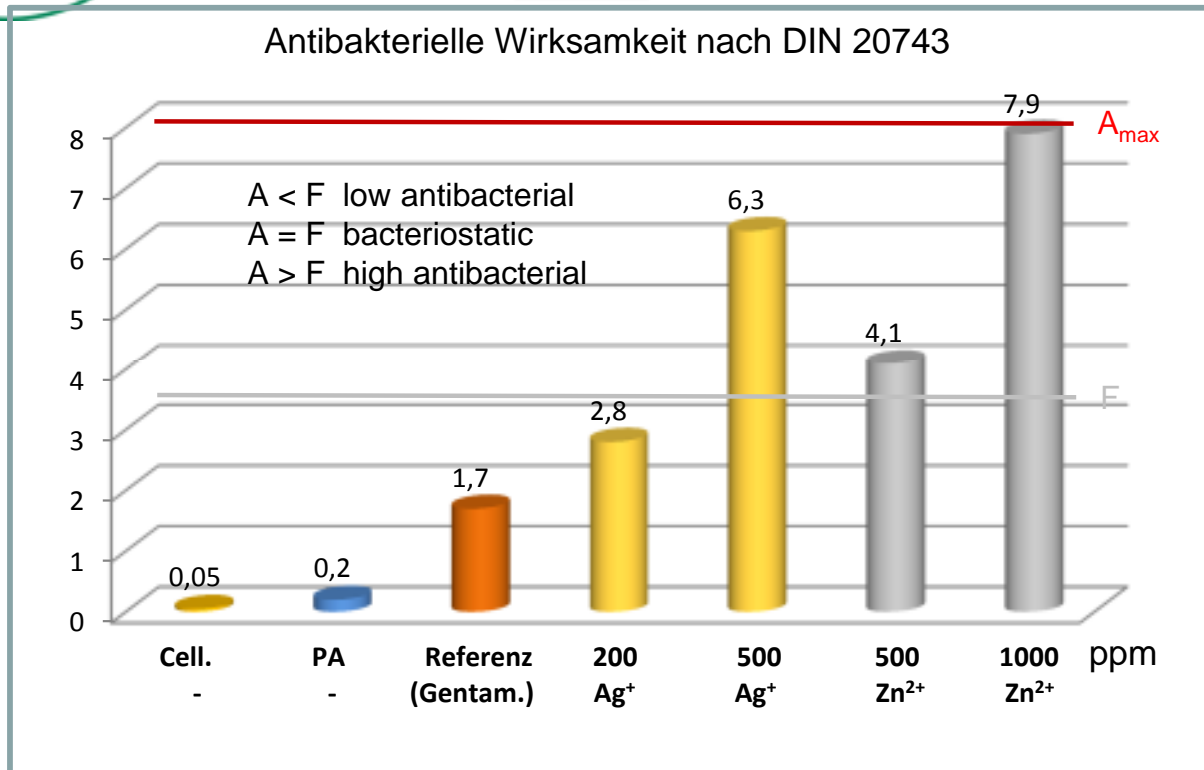
## Application of a novel Silver Salt-Complex in PA 6.6



rielle Wirksamkeit in Anlehnung an JIS L 1902



## Application of a novel Zinc Salt ( $Zn^{2+}$ ) – Complex in PA and PET



- Formulation of novel antibacterial additives for polymeric materials based on transition metal salt complex compounds
- Applicable to plastics processing, notably fiber spinning process
- High antibacterial activity and long-term stability
- Antibacterial efficiency adjustable by transition metal ion or fiber design
- No *in vitro* cytotoxicity to human HaCaT-keratinocytes
- No sensitization potential
- No *in vitro* hemolytic potential



Polyamid-Zn<sup>2+</sup>- Master-Batch (1000 ppm Zn<sup>2+</sup>)

Polyamid-Multifilament (500 ppm Zn-Dotierung)



Actual work with novel  $\text{Zn}^{2+}$  salt-Complexes in **cotton/PET-fabrics**

**Production of blended fabrics (cotton/PET = 55 : 45) was successful!**

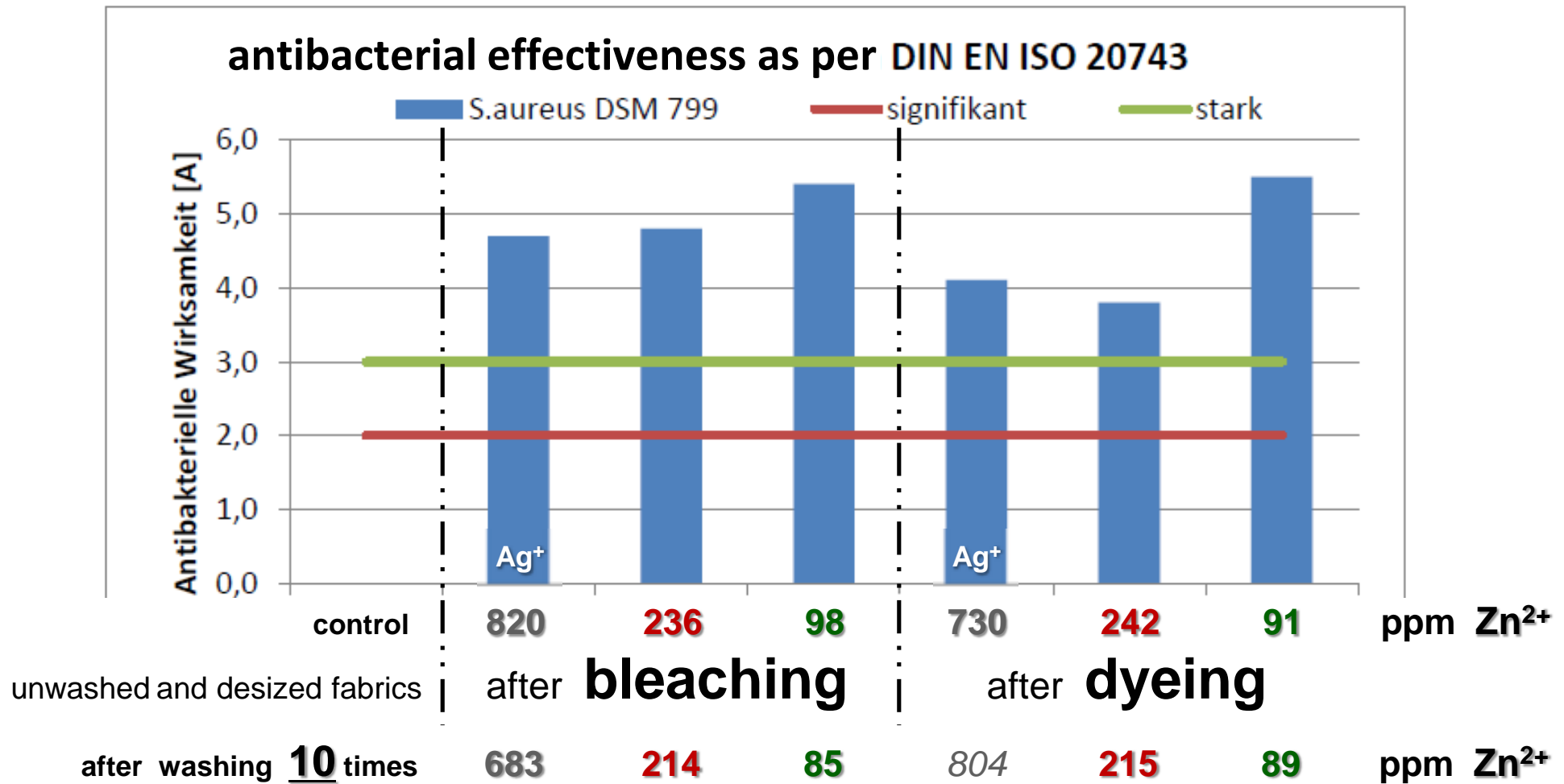


# „PET bioactive“



Actual work with novel  $Zn^{2+}$  salt-Complexes in **cotton/PET-fabrics**

Production of blended fabrics (cotton/PET = 55 : 45) was successful !



⇒ Activation of the  $Zn^{2+}$ -ions diffusion during the dyeing process

- Polymer- und Additivsynthesen in ionischen Flüssigkeiten

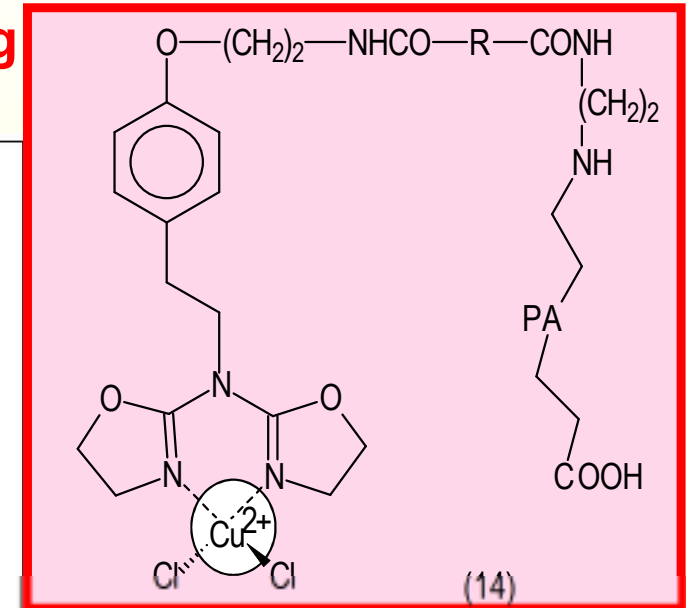
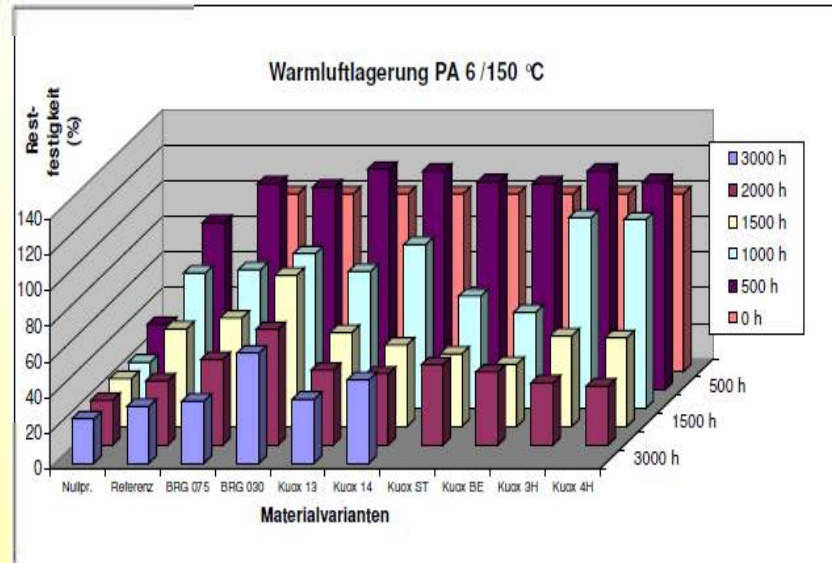
- Reaktive Komplexbildner zur Polymermodifizierung  
z. B.: Thermostabilisatoren (halogenarm; immobilisiert)

oder Antimikrobial

oder "drug release systems"

oder Markierung bzw. Codierung von Werkstoffen gegen Produktpiraterie

oder ...



Ionen der Elemente:  
Au, Pt, Ce, Ru...



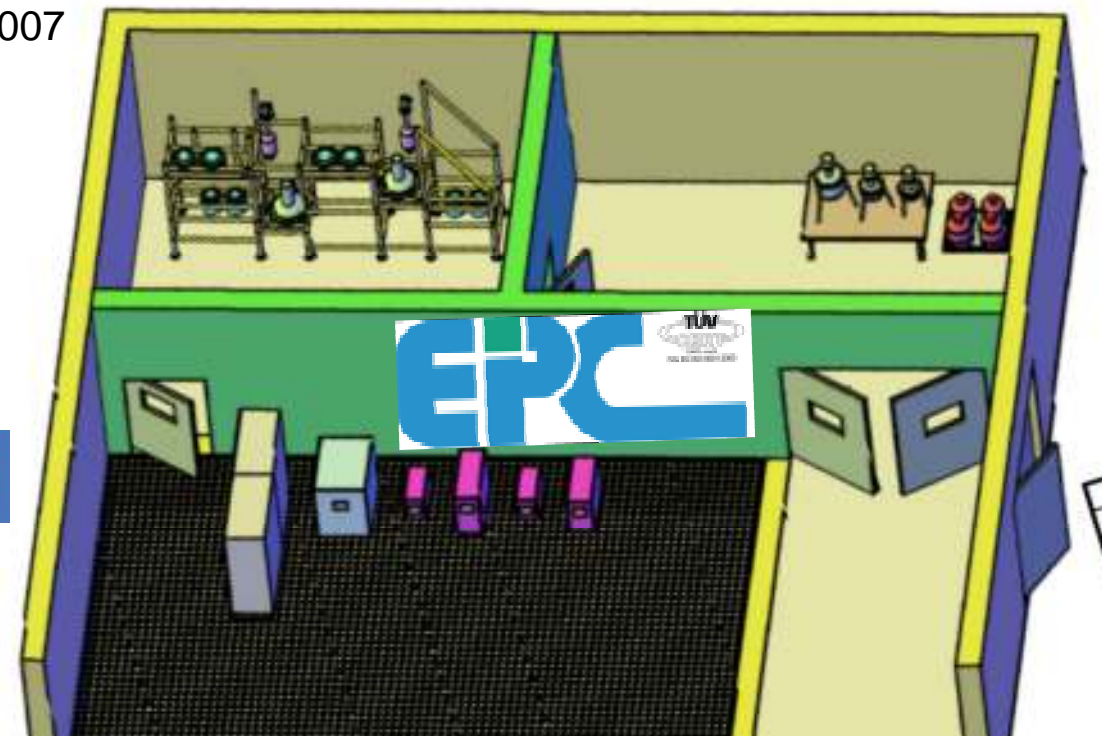
# „Modulare Multifunktionssyntheseanlage“

## „Modulare Multifunktionssyntheseanlage

zur Herstellung von Polymerderivaten und Funktionsadditiven  
auf der Basis nachwachsender und synthetischer Rohstoffe“

– Gemeinschaftslabor FSU Jena - TU Ilmenau - TITK Rudolstadt –

Projektlaufzeit: 01. 11. 2006 – 31. 12. 2007  
TITK - Abteilungen: **2.0** und **6.0**  
Projektbudget: 1.518.258,54 EURO  
Eigenmittel des TITK: 461.953,54 EURO  
Zuwendung 69,57%: 1.056.305,00 EURO  
Zuwendungsgeber: **TMWTA (TAB)**



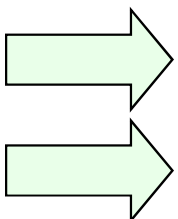




# “Modular multifunctional apparatus for additive syntheses”

**Chemical syntheses in liquid media,**  
also under **explosion-protected** conditions

- ▶ Batch- Volumes:      **10** Litre (stainless steel) and **16** Litre (**titanium**)
  - ▶ Reaction temperatures: up to 200 ° C                      up to **300 ° C**
  - ▶ Reaction pressures: up to 0,5 bar
  - ▶ Reaction media: homogeneous and heterogeneous phases
  - ▶ Isolation of products: vacuum distillation; evaporation;  
phase separation; Extraction;
- for:
- alkylations; acylations
  - halogenations; nitrations; sulphonations; epoxidations
  - esterifications; transesterifications; amidations; saponification
- ▶ Online-IR-Spectroscopy for reaction analysis und -optimization ( 7 bar)
  - ▶ Calorimetry of reactions, also in case of increased pressure (100 bar)



**Compound separations by vacuum distillation up to 15 kg/h** (offer of service)

**Chemical syntheses at „Kilogram – scale“** (customer order)

Finally it is for

Many thanks  
for your admirable patience  
and for your attention !!!

We are looking forward to  
your visit at  
TITK in Rudolstadt  
([www.titk.de](http://www.titk.de))

- Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMW)
- Friedrich-Schiller-Universität Jena
- Technische Universität Ilmenau

**Acknowledgement**

Textil e.V.  
12193BR,  
schaftsfor-  
für Wirt-  
industrial-  
ndesmi-  
erung des  
ATT".

Textil e.V.

gsverein

