RAZVOJ PAMETNEGA TEKSTILA ZA SEGREVANJE NA OSNOVI KOMPOZITA Z OGLJIKOVIMI NANOCEVKAMI

Vinko Grm

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: prof. dr. Goran Dražić, MPŠ, Kemijski inštitut, Ljubljana
Somentor: prof. dr. Daniela Zavec Pavlinić, Titera d.o.o., Murska Sobota

Komisija za oceno doktorske disertacije:
Izr. prof. dr. Srečo Davor Škapin, predsednik, MPŠ in Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana
dr. Marjan Bele, član, Kemijski inštitut. Ljubljana
doc. dr. Robert Repnik, član, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Univerza v Mariboru

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL

Vinko Grm

RAZVOJ PAMETNEGA TEKSTILA ZA SEGREVANJE NA OSNOVI KOMPOZITA Z OGLJIKOVIMI NANOCEVKAMI

Doktorska disertacija

DEVELOPMENT OF SMART TEXTILE FOR HEATING APPLICATION BASED ON CARBON NANOTUBES COMPOSITE MATERIAL

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Goran Dražić

Somentor: prof. dr. Daniela Zavec Pavlinić

Ljubljana, Slovenija, september 2020

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Goranu Dražiću za vsestransko pomoč pri doktorskem delu, interpretaciji dobljenih rezultatov ter pri izdelavi doktorske disertacije.

Zahvaljujem se tudi somentorici prof. dr. Danieli Zavec Pavlinić za pomoč pri iskanju tekstilnega materiala ter pregledu rezultatov impregniranega tekstilnega materiala.

Zahvaljujem se prof. dr. Robertu Repniku iz Fakultete za naravoslovje in matematiko Univerze v Mariboru za pomoč pri raziskavi toplotne prevodnosti tekstilnih materialov, ter svetovanju in pregledu rezultatov termičnih in fizikalnih meritev in doc. dr. Dunji Šajn Gorjanc iz Katedre za tekstilno in oblačilno inženirstvo Naravoslovno tehniške fakultete Univerze v Ljubljani za testiranje mehanskih lastnosti tekstilnih materialov.

Povzetek

Razvoj sodobnih tehnologij in izdelkov, ki so zajeti v idejo trajnostnega razvoja, kot so obnovljivi viri energije, nizkoogljične tehnologije, ekološka proizvodnja in drugo, zahteva istočasen razvoj in raziskave novih materialov. Na področju avtomobilske industrije je očiten razvoj v smeri izdelave električnih avtomobilov in izboljševanja delovnih pogojev med vožnjo. Največji problem pri električnih vozilih je omejena kapaciteta uporabljenih baterij, ki omejujejo razdaljo, ki jo vozilo naredi z enim polnjenjem. Po drugi strani pa zagotavljanje ustreznih delovnih pogojev, kot so temperatura v kabini vozila tudi zahteva dodatno energijo. Gretje sedežev v vozilih je postala že standardna oprema tudi pri nižjecenovnih vozilih. Pri večini vozil je gretje omogočeno s posebnimi grelnimi elementi, izdelanimi iz uporovnih žic. Tovrstni grelni elementi porabijo precej električne energije, običajno okoli 20 kWs do ogretega sedeža. Pri električnih avtomobilih v zimskem času, ko je izkoristek baterij precej nižji, ta energija še dodatno zmanjša doseg vozila.

Osnovna ideja doktorskega dela je bila razvoj tekstilnega kompozitnega materiala, ki bi se ob priključitvi na električno napetost po celi površini enakomerno segreval in bi nadomestil diskretne uporovne elemente v dosedanjih avtomobilskih sedežih. Zaradi bolj direktnega stika z voznikom, nižje temperature, manjše toplotne kapacitete in manjših izgub bi tak način gretja lahko v dobršni meri zmanjšal porabo električne energije.

Kompozitni material je bil izdelan iz tekstilne osnove, ki se običajno uporablja pri izdelavi avtomobilskih sedežev (usnje, umetno usnje, bombažno platno, itd.) in električno prevodnega sloja na osnovi ogljikovih nanocevk z različnimi dodatki, nanesenega na spodnji strani tekstila. Kot najbolj ustrezen način nanosa prevodnega sloja na večje kose tekstila se je izkazal sitotisk. S številom nanesenih slojev sem lahko krojil električne in s tem tudi termične lastnosti.

Iz meritev električne prevodnosti v odvisnosti od števila nanesenih prevodnih slojev sem pokazal, da prevodnost v tem sistemu lahko opišemo s perkolacijskim mehanizmom.

Raziskoval sem tudi vpliv raztezka tekstilnih materialov na električno prevodnost. Pri uporabi tekstila v avtomobilskih sedežih pride do nateznih obremenitev in s tem do raztezka. Tekstilni material se je kljub natezni obremenitvi segreval, vendar do približno 20 - 40 % nižje temperature pri enakem električnem toku.

Po večkratnem nanosu prevodnega sloja na različnih materialih smo površino raziskovali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Pregledovali smo predvsem parametre, kot so hrapavost, poroznost, porazdelitev ogljikovih nanovlaken in prisotnost defektov (razpok, nepokritih predelov, itd.). Ugotovili smo, da je površina precej hrapava, kar v veliki meri prispeva osnovni material, nekaj pa tudi snopiči ogljikovih nanovlaken. Prisotne so tudi pore, ki omogočajo prepustnost (»zračnost«) tega materiala. Snopiči posameznih ogljikovih nanovlaken so med seboj prepleteni, enakomerno pokrivajo površino in tvorijo zanke. Tovrstna porazdelitev vlaken razloži ohranitev prevodnosti tudi v primeru raztezka tekstila pri natezni obremenitvi.

Izmerili smo tudi toplotno upornost kompozitnih tekstilnih materialov, saj je pri sestavi posameznih plasti materialov na sedežu pomemben vrstni red zaradi prehoda toplote. Gretje tekstilnih materialov v odvisnosti od časa in porazdelitev temperature po površini med segrevanjem sem spremljal tudi z infrardečo kamero.

Rezultat doktorskega dela je razvoj grelnih tekstilnih kompozitov na osnovi petih različnih tekstilnih materialov, ki se uporabljajo v avtomobilski industriji. Gretje vseh tekstilnih materialov, ki sem jih razvijal je ustrezno za uporabo v avtomobilskih sedežih, poraba električne energije je več kot 30 % nižja od diskretnih žičnih elementov, to je okoli 7 kWs do ogretega sedeža.

Abstract

Development of modern technologies and products that are integrated in the idea of sustainable development, such as renewable energy, low carbon technologies, environmentally friendly production, etc. requires simultaneous development and research of new materials. In the field of automotive industry, there is an obvious development in the direction of electric cars and the improvement of ambient conditions while driving. The biggest problem with electric vehicles is the limited capacity of batteries that limit the range the vehicle makes with one charge. On the other hand, the provision of appropriate working conditions, such as the temperature in the vehicle cabin, also requires additional energy. Heated seats in vehicles have become standard equipment even for low-end vehicles. For most vehicles, heating is provided with special heating elements made of resistive wires. Such heating elements consume a lot of electricity, usually about 20 kWs to heat a seat. In the case of electric cars in winter, when the efficiency of the batteries is much lower, this energy further reduces the vehicle's range.

The basic idea of the doctoral thesis was the development of fabric composite material, which, when connected to the electric voltage, would be uniformly heated over the whole surface and would replace discrete resistive elements in the existing car seats. Due to more direct contact with the driver, lower temperatures, lower thermal capacity and lower losses, such heating could greatly reduce the consumption of electricity.

The composite material was made of a fabric, usually used in the manufacture of car seats (leather, artificial leather, cotton canvas, etc.) and an electrically conductive layer based on carbon nanotubes with various additives applied on the underside of the fabric. Screen printing was found to be the most suitable way of applying the conductive layer to larger pieces of fabric. With the number of deposited layers, the electrical and therefore thermal properties could be tailored.

Measuring the electrical conductivity as a function on the number of applied conductive layers, it was found that the conductivity in this system can be explained with a percolation mechanism.

The impact of the elongation of fabric materials on electrical conductivity was also investigated. When using fabric in car seats, there are tensile stresses producing the strain of the material. Despite the tensile load, the fabric material can be heated but up to about 20-40% lower temperature at the same electric current.

After repeated deposition of the conductive layer on various materials, the surface was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Parameters such as roughness, porosity, distribution of carbon nanotubes and the presence of defects (cracks, voids, etc.) were studied. It was found that the surface is quite rough, which is largely contributed by the base material. There are also pores that allow permeability ("breathing") of this material. The bundles of individual carbon nanotubes are interconnected, uniformly

covering the surface and forming loops. Such a fiber distribution explains the preservation of conductivity even in the case of elongation under the tensile load.

Thermal resistance of composite materials was also measured since the composition of individual layers of materials on the seat is an important parameter regarding to heat transfer. The heating of fabric materials as a function of the time, and the temperature distribution over the surface during heating was monitored with the infrared camera.

The result of the doctoral thesis is the development of heating fabric composites based on five different materials used in the automotive industry (leather, artificial leather, cotton canvas, laminated canvas and compound foam). The heating of all investigated materials was suitable for use in car seats, the consumption of electricity is more than 30% lower than using discrete wire elements, that is about 7 kWs to heat a seat.

Kazalo

Zahvala ..... **vii**

Povzetek ..... **ix**

Abstract ..... **xi**

Kazalo ..... **xiii**

Slike ..... **xvii**

Tabele ..... **xix**

Diagrami ..... **xxi**

Kratice ..... **xxiii**

Simboli ..... **xxv**

1 Uvod **1**

1.1 Opredelitev tekstilnega materiala 3

1.1.1 Razdelitev tehničnih tekstilij 4

1.1.2 Tehnične tekstilije za avtomobilske sedeže 4

1.1.3 Pregled trenutno vgrajene tekstilije v avtomobilskem sedežu 6

1.1.4 Področje inteligentnih tekstilij 7

1.1.5 Razvoj inteligentnih oblačil 8

1.2 Ogljikove nanocevke 9

1.2.1 Lastnosti CNT 9

1.2.2 Uporaba ogljikovih nanocevk pri tekstilnih izdelkih 10

1.2.3 Uporaba tekstilnih izdelkov z ogljikovimi nanocevkami za gretje 11

1.2.4 Uporaba grelnih tekstilnih izdelkov z ogljikovimi nanocevkami v avtomobilski industriji 11

1.3 Perkolacijska teorija 11

2 Namen doktorskega dela in hipoteze **13**

2.1 Namen doktorskega dela 13

2.2 Hipoteze ... 13

3 Materiali in metode ... 15

3.1 Tekstilni material ... 15

3.1.1 Kaširano platno ... 15

3.1.2 Usnje ... 15

3.1.3 Sestavljena pena ... 15

3.1.4 Bombažno platno ... 15

3.1.5 Skaj ... 16

3.1.6 Lastnosti tekstilnih materialov ... 16

3.2 Izbor ogljikovih nanocevk ... 19

3.2.1 Ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl ... 19

3.3 Priprava kompozita ... 21

3.3.1 Kompozit z lepilom za avtomobilske sedeže ... 22

3.3.2 Kompozit s prevodnimi polimeri ... 22

3.3.3 Kompozit ogljikovih nanocevk s prevodnimi kompoziti in drugimi dodanimi nanomateriali ... 24

3.4 Impregnacija ... 24

3.4.1 Brizgalno tiskanje ... 24

3.4.2 Sitotisk ... 25

3.4.3 Osnovni princip sitotiska ... 26

3.4.4 3D tiskanje ... 27

3.4.5 Pregled tekstilnih vzorcev po impregnaciji ... 28

3.4.6 Metodologija ... 28

3.4.7 Opis postopka impregnacije in testiranja ... 29

3.5 Priprava za meritve in vrsta meritev ... 30

3.5.1 Priprava za meritve ... 31

3.5.2 Meritve gretja tekstilnih vzorcev ... 31

3.5.3 Meritve električnega toka pri različnih električnih napetostih ... 32

3.5.4 Meritve električnega toka pri različnem številu impregniranih plasti ... 32

3.5.5 Meritve električnega toka pri natezni obremenitvi ... 32

3.5.6 Meritve gretja pri natezni obremenitvi ... 32

3.5.7 Merjenje toplotnih območij z IR kamero ... 32

3.5.8 Merjenje maksimalnih možnih temperatur segrevanja in maksimalnega časa segrevanja 32
3.5.9 Pregled vzorcev z elektronskim mikroskopom 32
3.5.10 Meritve toplotne prevodnosti v komori 33

4 Toplotna in električna prevodnost 35

4.1 Toplotna prevodnost 35
4.2 Električna prevodnost in upornost 35
4.3 Odvisnost električne prevodnosti in upornosti od dimenzij vodnika 37
4.4 Odvisnost električne prevodnosti in upornosti od temperature 38

5 Rezultati in diskusija 41

5.1 Mikrostrukturne preiskave impregniranega tekstilnega materiala z vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom 41
5.1.1 Ogljikova in polianilinska nanovlakna 41
5.2 Površina tekstilnih materialov po nanosu kompozitnega prevodnega sloja 42
5.3 Testiranje prototipnih vzorcev 45
5.3.1 Analiza rezultatov prototipnih vzorcev z izvedeno impregnacijo s sitom 45
5.4 Opis prevodnosti s perkolacijsko teorijo 48
5.5 Rezultati meritev in analiza rezultatov 48
5.5.1 Rezultati meritev električnega toka pri različnih električnih napetostih .48
5.5.2 Rezultati meritev električnega toka pri različnih dolžinah 50
5.5.3 Rezultati meritev pri različnem številu plasti 51
5.6 Rezultati meritev temperature pri različnem številu impregniranih plasti 52
5.6.1 Kaširano platno 53
5.6.2 Usnje 54
5.6.3 Sestavljena pena 54
5.6.4 Bombažno platno 55
5.6.5 Skaj 56
5.6.6 Analiza rezultatov temperaturnih točk pri različnem številu impregniranih plasti 57
5.7 Rezultati meritev s končnim številom impregniranih plasti ter dodanim polianilinom 57
5.7.1 Kaširano platno 58
5.7.2 Usnje 59

5.7.3 Sestavljena pena ... 59
5.7.4 Bombažno platno ... 60
5.7.5 Skaj ... 61
5.7.6 Meritve segrevanja s končnim številom impregniranih plasti z dodanim polianilinom ... 62
5.8 Rezultati meritev pri natezni sili ... 62
5.8.1 Postopek meritev pri natezni obremenitvi tekstilnih materialov ... 63
5.8.2 Rezultati meritev kaširanega platna pri natezni obremenitvi ... 64
5.8.3 Rezultati meritev usnja pri natezni obremenitvi ... 66
5.8.4 Rezultati meritev sestavljene pene pri natezni obremenitvi ... 69
5.8.5 Rezultati meritev bombažnega platna pri natezni obremenitvi ... 72
5.8.6 Rezultati meritev skaja pri natezni obremenitvi ... 74
5.8.7 Analiza rezultatov meritev po natezni sili ... 76
5.9 Primer izračuna električne prevodnosti pri ogretem tekstilnem materialu ... 77
5.9.1 Ocenitev energijske bilance ... 77
5.10 Ciklični test ... 78
5.11 Toplotna upornost v komori ... 79
5.12 Pregled temperatur pri gretju z IR kamero ... 81
6 Zaključki ... 85
Dodatek A ... 87
Literatura ... 89
Bibliografija ... 97
Biografija ... 99

Slike

Slika 1.1: Shematski prikaz funkcionalnega delovanja zastavljene »Proizvodnje 4.0« (Vir: Bundes ministerium fur Wirtschaft und Energie; Deutsch-Slowenische Industrie und Handels kamer, 2016). 2
Slika 1.2: »Proizvodnja 4.0« imenovana tudi »četrta industrijska revolucija«. prikazana na tabeli (Vir: Bundes ministerium fur Wirtschaft und Energie; Deutsch-Slowenische Industrie und Handels kamer, 2016). 3
Slika 1.3: Prikaz sodobnega sedeža avtomobila višjega razreda, ter 3-D tkanine za avtomobilske sedeže. 5
Slika 1.4: Shematski prikaz zadane naloge. 6
Slika 1.5: SEM posnetka klasičnega načina ogrevanja sedeža z bakrenimi žicami pri različnih povečavah. 6
Slika 1.6: Uporabnost ogljikovih nanocevk pri tekstilnih izdelkih. 10
Slika 3.1: Izbrani tekstilni materiali (dimenzije vzorcev 200x200 mm). 16
Slika 3.2: Prikaz priprave za testiranje tekstilnih materialov. 17
Slika 3.3: Slike iz optične mikroskopije tekstilnih materialov. 18
Slika 3.4: SEM posnetek ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL. 20
Slika 3.5: SEM posnetek ogljikovih vlaken TUBALL-OCSIAL in dodanih delcev. 21
Slika 3.6: Strukturna formula polianilina. 23
Slika 3.7: Slika polianilinskega vlakna in niti. 24
Slika 3.8: Prikaz postopka sitotiska, ki smo ga izvedli na prvih prototipnih vzorcih. 25
Slika 3.9: Prikaz velikoserijske proizvodnje sitotiska. 26
Slika 3.10: Princip sitotiska. 27
Slika 3.11: Naprava za merjenje električnih in toplotnih veličin. 31
Slika 5.1: TEM posnetka (svetlo polje) enostenskih ogljikovih nanocevk pri dveh različnih povečavah (TUBALL-OCSiAl). 41
Slika 5.2: TEM posnetki (svetlo polje) polianilinskih vlaken na ogljikovi mrežici pri različnih povečavah. 42
Slika 5.3: SEM posnetki površine bombažnega platna po desetih nanosih prevodnega sloja pri različnih povečavah. 43
Slika 5.4: SEM posnetki površin usnja (a), umetnega usnja (b) in kaširanega platna (c). 43
Slika 5.5: SEM posnetki površine bombažnega platna v primeru, ko so bili sestavi dodani nanodelci srebra. 44
Slika 5.6: SEM posnetek preseka bombažnega platna z desetimi nanosi kompozitnega plašča. Debelina celotne obloge je okoli 2 μm. 44
Slika 5.7: Prikaz nekaterih prototipnih vzorcev, pri katerih je bila dosežena električna minimalna prevodnost (električni tok pod 0,01 A). Izvedena impregnacija je bila z različnimi ogljikovimi nanocevkami. 45
Slika 5.8: Shematski prikaz priprave preizkusa za nateg tekstilnega materiala. 64
Slika 5.9: Slika kaširanega platna po nateznem preizkusu. 66
Slika 5.10: Slika usnja po nateznem preizkusu. 69
Slika 5.11: Slika sestavljene pene po nateznem preizkusu. 71

Slika 5.12: Slika bombažnega platna po nateznem preizkusu. 74
Slika 5.13: Slika skaja po nateznem preizkusu. 76
Slika 5.14: Tekstilni material: moder, rjavi in sivi vzorec. 79
Slika 5.15: Prikaz merilnika s štirimi testnimi pozicijami. 79
Slika 5.16: Prikaz postavitve vzorca 79
Slika 5.17: Prikaz temperatur z IR kamero. 80
Slika 5.18: Porazdelitev temperatur 60 s po začetku gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt. 82
Slika 5.19: Porazdelitev temperatur po 90 sekundah gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt. 83
Slika 5.20: Končna temperatura vzorca kaširanega platna po 120 sekundah gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt. 84

Tabele

Tabela 1.1: Lastnosti ogljikovih nanocevk 9
Tabela 3.1: Podatki za izbrane tekstilne materiale, velikosti 200 x 200 mm 19
Tabela 3.2: Lastnosti ogljikovih nanocevk TUBALL-OSCIAL 19
Tabela 3.3: Lastnosti ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL 21
Tabela 3.4: Sestava različnih kompozitov ogljikovih nanocevk 22
Tabela 4.1: Preglednica električne specifične upornosti in prevodnosti nekaterih kovin in zlitin 36
Tabela 4.2: Upornost izolatorjev in nekaterih snovi 37
Tabela 4.3: Temperaturni koeficient α za različne prevodnike 39
Tabela 5.1: Sestava in način impregnacije 46
Tabela 5.2: Rezultati meritev električne prevodnosti prototipnih vzorcev pri različnih električnih napetostih (število nanoasov osem, okrog 10 % CNT) 47
Table A.1: Prikaz rezultatov meritev kaširanega platna 87

Diagrami

Diagram 1.1: Perkolacijska verjetnost (Θ) v odvisnosti od verjetnosti (p). (perkolacijski prag je pri p= pc, Reference: H. Kesten, *Percolation: Slipping through the Cracks*, 2014, http://www.ams.org/samplings/feature-column/fcarc-percolation). 12
Diagram 1.2: Perkolacijska teorija prevodnosti ogljika. (Reference: Brigandi, Paul James, "Electrically Conductive Multiphase Polymer Blend Carbon-Based Composites" (2017). Theses and Dissertations. 2527. https://preserve.lehigh.edu/etd/2527 12
Diagram 3.1: Graf TGA in RAMANSKI spekter ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL (Vir: Tuball ™ Matrix 201; Novosibirsk. Rusija; russija@ocsial.com) 20
Diagram 3.2: Prikaz postopka impregnacije in testiranja. 30
Diagram 4.1: Specifična upornost pri različnih temperaturah 39
Diagram 5.1: Odvisnost električnega toka od števila meritev pri vzorcu iz bombažnega platna v vzdolžni in prečni smeri. 48
Diagram 5.2: Električni tok pri različnih električnih napetostih,število nanosov dvanajst. 49
Diagram 5.3: Električni tok pri različnih električnih napetostih in z dodanim polianilinom, število nanasov dvanajst. 49
Diagram 5.4: Električni tok pri različnih dolžinah meritev, število nanosov dvanajst. 50
Diagram 5.5: Električni tok pri številu impregniranih plasti 3 do 12. 51
Diagram 5.6: Električni tok vzorcev pri različnem številu plasti in z dodanim polianilinom 52
Diagram 5.7: Gretje kaširanega platna pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji). 53
Diagram 5.8: Gretje usnja pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature izmerjene s tremi različnimi senzorji) 54
Diagram 5.9: Gretje sestavljene pene pri desetih plasteh (T1, T2,T3,T4,T5 in T3 so temperature, izmerjene s šestimi različnimi senzorji). 55
Diagram 5.10: Gretje bombažnega platna pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji) 56
Diagram 5.11: Gretje skaja pri osmih plaste (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji) 56
Diagram 5.12: Segrevanje kaširanega platna (T1, T2, T3, T4, T5,in T6 so temperature senzorjev). 58
Diagram 5.13: Segrevanje usnja (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 59
Diagram 5.14: Segrevanje sestavljene pene(T1,T2,T3 in T4 so temperature senzorjev). 60
Diagram 5.15: Segrevanje bombažnega platna (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 61
Diagram 5.16: Segrevanje skaja (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 62
Diagram 5.17: Električni tok pri natezni obremenitvi kaširanega platna. 64
Diagram 5.18: Raztezek pri natezni obremenitvi kaširanega platna. 65

Diagram 5.19: Gretje kaširanega platna pri natezni obremenitvi (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 66
Diagram 5.20: Električni tok pri natezni obremenitvi usnja. 67
Diagram 5.21: Raztezek pri natezni obremenitvi usnja. 67
Diagram 5.22: Gretje usnja pri natezni obremenitvi 315 N (T1 in T3 so temperature senzorjev)..... 68
Diagram 5.23: Električni tok pri natezni obremenitvi sestavljene pene..... 70
Diagram 5.24: Raztezek pri natezni obremenitvi sestavljene pene. 70
Diagram 5.25: Gretje sestavljene pene pri natezni obremenitvi (T1, T2 in T3 so temperature senzorjev). 71
Diagram 5.26: Električni tok pri natezni obremenitvi bombažnega platna. 72
Diagram 5.27: Raztezek pri natezni obremenitvi bombažnega platna..... 72
Diagram 5.28: Segrevanje bombažnega platna pri natezni obremenitvi 400 N (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 73
Diagram 5.29: Električni tok pri natezni obremenitvi skaja..... 74
Diagram 5.30: Raztezek pri natezni obremenitvi skaja. 75
Diagram 5.31: Segrevanje skaja pri natezni obremenitvi (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev). 75
Diagram 5.32: Ciklični test bombažnega platna merjen s tremi senzorji..... 78
Diagram 5.33: Prikaz temperatur vzorcev med dvema izolatorjema. 80
Diagram 5.34: Temperature posameznih vzorcev. 81

Kratice

T	Temperatura
L	Franzovo število
W	Watt
K	Kelvin
S	Siemens
R	Oznaka za električno upornost
U	Oznaka za električno napetost
I	Oznaka za električni tok
A	presek
G	Oznaka za električno prevodnost
CNT	Carbon Nano Tube (ogljikove nanocevke)
MWCT	Multi Walled Carbon Tube (večstenske CNT)
SEM	Vrstična elektronska mikroskopija
TEM	Presevna elektronska mikroskopija
EDX	Energijska spektroskopija rentgenskih žarkov
TGA	Termogravimetrična analiza
RAMAN	Ramanska spektroskopija
BET	Določanje površina z metodo Brunauer-Emmett-Teller

Simboli

$\vec{j}$	Toplotni tok
λ_T	Koeficient toplotne prevodnosti
σ_T	Koeficient električne prevodnosti
π	Število π
Ω	Ohm
k_B	Faktor snovi
e	Naboj elektrona
m	Meter
l	Dolžina
ρ	Specifična električna upornost
σ	Specifična električna prevodnost
mm^2	Enota za presek
α	Temperaturni razteznostni koeficient
k_1, k_2	Konstanti električne upornosti v odvisnosti od temperature
ΔR	Razlika upornosti
ΔT	Razlika temperature

Poglavje 1

Uvod

Nanotehnologija je nov pristop k razumevanju in obvladovanju lastnosti snovi v nanometrskem merilu, saj ima snov na tej ravni zanimive in nepričakovane lastnosti [1]. Nanotehnologija je z novo nastalimi nanomateriali prodrla na vsa področja tako gospodarskih, kakor tudi negospodarskih dejavnosti, razvojne in inovacijske aktivnosti pa so postale interdisciplinarne dejavnosti, ki povezujejo področja elektrotehnike, kemije, računalništva in fizike, strojništva, tekstila in še mnogo drugih ved [2].

Razvoj na nanotehnološkem področju mnogokrat posnema naravne, biološke rešitve. Najbolj prefinjena tehnika v nanotehnološkem smislu je proces fotosinteze, ki zbira energijo za življenje na Zemlji. Kdor bo lahko to posnemal, bo imel energije dovolj. Nova znanstvena dejavnost, ki se uveljavlja v zadnjem času, je bionika, ki se ukvarja s posnemanjem naravnih rešitev in jih prenaša v tehnično funkcionalne procese.

Kot pri drugih napravah bo nanotehnologija tudi v avtomobilu nadomestila kvantiteto s kvaliteto. Prednost tehnologije je v tem, da je mogoče shajati z manj materiala, ki pa ima večjo funkcionalnost. Segrevanje oziroma hlajenje tako notranjosti avtomobila, kakor tudi posameznih delov je sicer stara zamisel s klasičnimi načini segrevanja, z nanomateriali pa bo lahko prišlo do rešitev, pri katerih za segrevanje porabimo manj energije in so bolj ekološko neoporečne.[3]

Tekstilni material je človekov vsakodnevni in tesni spremljevalec skozi tisočletja in bo svojo vlogo vršil še naslednja tisočletja. O oblačilih pričajo arheološke najdbe in stenske slikarije. Prva oblačila so bila iz prepletenega ločja, trav in živalskih kož. Zametki preprostega tkanja segajo 27 tisoč let nazaj. Proizvodnja tekstilnih materialov je bila zelo razvita v času Egipčanov, prvo barvanje tekstilnih materialov se pojavi med Asirci in Babilonci, pravi razcvet pa je dosegla tekstilna industrija v srednjem veku [4]. Razvoj nanotehnologije je že bistveno posegel tudi na področje tekstilne industrije. Tekstilni material bo postal skupek interdisciplinarnega delovanja mnogih tehničnih dejavnosti, saj bo ali oblačilo ali pa nek drug tekstilni material postal vrhunski računalniško informacijski in inteligentni izdelek [5], [6].

Ekološke zahteve po zmanjšanju energije so postavljene pri snovanju novih izdelkov, kakor tudi pri uporabi in porabi (količinsko) vseh vrst energije. Snovanje sistemov obnovljivih virov energije je v veliki meri povezano z razvojem novih izdelkov, v vseh primerih pa je postavljena zahteva po čim manjši porabi energije. V avtomobilu je velik porabnik energije tako gretje kakor tudi hlajenje notranjega prostora avtomobila.

Razvoj načina gretja z manjšo porabo električne energije pa izpolnjuje eno od ekoloških zahtev. Gretje avtomobilskih sedežev z impregnacijo tkanine ali usnja s kompozitom

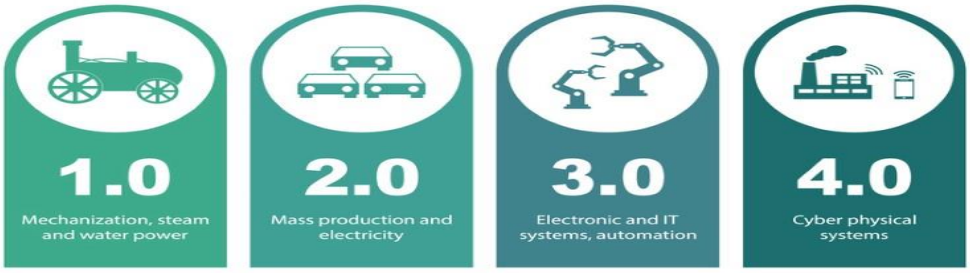
ogljikovih nanocevk bi lahko prihranilo okoli 30 % energije v primerjavi s klasičnim uporovnim načinom z žicami [7], [8].

Celotni postopek izdelave od snovanja tekstilnega materiala do izvedbe impregnacije s kompozitom z ogljikovimi nanocevkami bi bil v serijski izdelavi enostavnejši, saj bi bilo možno združiti posamezne tehnološke operacije. Na ta način pa bi bili nižji tudi stroški izdelave, kar je dodatni ekološki doprinos [9], [10].

Nanotehnologija bo imela v 21. stoletju ob zastavljenem programu "Proizvodnja 4.0" pomembno vlogo tako v znanosti kakor tudi v proizvodnji:

"Proizvodnja 4.0", slika 1.1 in 1.2, pomeni digitalizacijo procesov, to so pametne tovarne, pametni izdelki, spremljanje zdravja na daljavo, drugačen način mobilnosti in logistike, vse to pa bo zasnovano s proizvodnimi procesi, ki bodo krmiljeni s pametnimi mrežami in pametnimi sistemi. To ni samo robotika, avtomatizacija proizvodnje ampak gre za digitalizacijo poslovnih procesov v celoti, od sprejemanja naročila preko nabave materiala do proizvodnje same ter do načina, kako na koncu dostavimo izdelek kupcu. V pametni tovarni bodo ljudje, stroji, izdelki in drugi viri komunicirali drug z drugim na način, kot to omogočajo socialna omrežja. Objekti (stroji, naprave) v pametni tovarni bodo sami komunicirali s kupci in predvsem tudi z dobavno verigo in s tem močno povečali učinkovitost proizvodnega procesa ter skrajšali pretočne čase. Celotna strategija »Proizvodnje 4.0« je bila postavljena v Nemčiji, imenovana tudi kot »četrta industrijska revolucija«, v Sloveniji pa je zasnovana kot strategija nadaljnje digitalizacije z naslovom »Slovenska strategija pametne specializacije S4« s postavljenimi ključnimi cilji za naslednja desetletja [11], [12].

Slika 1.1: Shematski prikaz funkcionalnega delovanja zastavljene »Proizvodnje 4.0« (Vir: Bundes ministerium fur Wirtschaft und Energie; Deutsch-Slowenische Industrie und Handels kamer, 2016).



Slika 1.2: »Proizvodnja 4.0« imenovana tudi »četrta industrijska revolucija«. prikazana na tabeli (Vir: Bundes ministerium fur Wirtschaft und Energie; Deutsch-Slowenische Industrie und Handels kamer, 2016).

Znanih rešitev na področju gretja avtomobilskih sedežev s kompozitom ogljikovih nanocevk ni, je pa opisan postopek gretja kot grelni elementi z uporabo ogljikovih nanocevk v patentu EP 07708723. Drugi patenti na tem področju obravnavajo uporabnost ogljikovih nanocevk, in sicer EP11734635, EP10706760, EP066835599, EP0671526. Patenti EP2688941, KR101306294, KR101294496 obravnavajo proizvodne metode pridobivanja ogljikovih nanocevk ter električno prevodnost termoplastnih kompozitov.

Postopki gretja tekstilnega materiala so proučevani tako z električnega kakor tudi termičnega stališča, vendar vsako posebej, ni pa termoelektrične povezave z ogljikovimi nanocevkami v aplikativnih izvedbah (uporabnost pri konkretnem izdelku). Znane rešitve z uporabo ogljikovih nanocevk so po patentih WO 2013189111, WO 2013189112, WO 2013162097 v smislu proučevanja teoretične termoelektričnosti, ne pa za konkretno aplikativno uporabo (splošno proučevanje električne prevodnosti in termične prevodnosti).

Znane rešitve na področju nanotehnologije pri tekstilnih izdelkih v oblačilni industriji so tako imenovane “pametne obleke”, uporabljena pa je predvsem senzorska tehnologija [13], [14].

Patent termoelektrični večplastni kompozitni nanomaterial adheziran z ogljikovimi nanocevkami pod številko 24697 (prijava P-201400160, Vinko Grm), patentira gretje avtomobilskih sedežev s kompozitom ogljikovih nanocevk.

Nanotehnologija in inženirski nanomateriali prinašajo potencialne prednosti, nove priložnosti, pa tudi tveganja, ki se jih je treba bolj zavedati tako na širšem družbenem prostoru, kakor tudi pri vsaki individualni uporabi.

1.1 Opredelitev tekstilnega materiala

Tako kot prodira sodobna tehnologija v vsa področja uporabnosti, tako tudi tekstilna industrija sledi toku informacijskih tehnologij in interneta ter se aktivno vključuje v nove zamisli, ki jih napoveduje »Proizvodnja 4.0« in v Sloveniji strateški program S4 [15], [16].

Proizvodnja inteligentnih tekstilij je tesno povezana z računalniškimi tehnologijami, mikroelektroniko ter nanotehnologijo [17], [18]. Raziskave potekajo na električno prevodnih materialih, ter na vgradnji senzorjev v tekstilne izdelke. Prevodni so tisti materiali katerih prevodnost je večja od 10^4 S/cm (S $= 1\ \Omega^{-1}$).

Čeprav proizvodnja tehničnih tekstilij komaj v zadnjem času postaja pomembnejši segment tekstilne industrije, je uporaba tehničnih materialov ne samo za izdelavo oblačil znana že dolgo časa. Tehnične tekstilije niso vezane samo na uporabo visokozmogljivih vlaken ter na uporabo modernih in naprednih tehnologij, temveč se naravna vlakna kot na primer bombaž, lan, konoplja, juta in druga, že vrsto let uporabljajo v avtomobilski industriji kot geotekstilije, medicinske tekstilije ali kot tekstilije za higienske namene. Tehnične tekstilije so pomembne po namenu uporabe kakor tudi po ekonomskih prednostih. V deželah, kjer je prevladujoča avtomobilska industrija ali pa izdelava posameznih komponent, predstavljajo proizvodi, ki vsebujejo tehnične tekstilije, kar polovico celotne tekstilne proizvodnje. Proizvodna veriga tehničnih tekstilij je dolga in kompleksna, razteza se vse od priprave polimerov za vlakna, premazov ter specialnih membran, pa do vključevanja tehničnih tekstilij v končne proizvode oziroma njihove uporabe pri različnih industrijskih operacijah. Tehnične tekstilije ne predstavljajo enotnega industrijskega sektorja ali tržnega segmenta. Razvijajo se v različnih smereh z različnimi hitrostmi in različno uspešno. Z razvojem tehničnih tekstilij se podirajo meje med tekstilom in ostalimi »fleksibilnimi inženirskimi« materiali, kot so papir, plastične mase, filmi, membrane, kovine, steklo in keramika [19].

Tekstilne materiale razdelimo na naravne in umetne tekstilne materiale. Glede na način pridobivanja ločimo tkane in netkane tekstilne materiale, standard SIST ISO 9092, kot so poliestri, acetati, poliamidi, aramidna vlakna, steklena vlakna, keramična vlakna, ogljikova vlakna in druga [20], [21].

1.1.1 Razdelitev tehničnih tekstilij

Tehnične tekstilije lahko razdelimo po sestavi, načinu uporabe in izdelave [22].

Razdelitev tehničnih tekstilij po izvoru osnovne surovine ter načina uporabe:

- naravna vlakna: bombaž, lan in konoplja, svila, volna, juta, ramija, kokosova vlakna, kapok, manila,
- kemična vlakna: sintetična vlakna, poliamidna vlakna, poliakrilna vlakna, polivinilalkoholna vlakna, elastan vlakna, teflonska vlakna,
- anorganska vlakna: ogljikova vlakna, azbestna vlakna, keramična in steklena vlakna
- po namenu uporabe za: transportna sredstva, industrijo, medicino, dom in gospodinjstvo, kmetijstvo in gradbeništvo, ribištvo,
- oblačilne in zaščitne tekstilije: oblačilne tekstilije, zaščitne tekstilije za industrijo, zaščitne tekstilije za varovanje (gasilci, vojska), športna oblačila,
- tekstilije za varovanje okolja [23].

1.1.2 Tehnične tekstilije za avtomobilske sedeže

Tekstilni materiali za avtomobilske sedeže so izbrani po različnih kriterijih, ki morajo zadostiti zahtevam trendov v avtomobilski industriji, udobju, ki ga mora zagotavljati sedež avtomobila, dizajnu notranjosti avtomobila (moda, specifični življenjski slog). Tekstilni material mora biti kompatibilen z zunanjostjo avtomobila (oblika, barva). Notranjost avtomobila je izpostavljena temperaturnim razlikam od -20 do 50 °C in vlažnosti od 0 do 80 %, pri čemer mora notranjost ostati nespremenjena vsaj 3 - 4 leta uporabe avtomobila.

Za opremljanje notranjosti avtomobila se uporabljajo predvsem ploske tkane tekstilije (200 - 400 g/m^2), žamet (360 - 450 g/m^2), usnje (610 - 690 g/m^2) ter iglane netkane tekstilije (umetno usnje 570 - 720 g/m^2).

Če želimo, da se oblika po obdelavi ne spreminja, uporabimo za pripravo avtomobilskih strešnih oblog netkani tekstilni material, če pa uporabimo pletenine, se te lažje oblikujejo, vendar se lahko po oblikovanju pričnejo raztezati. Netkani materiali se uporabljajo tudi za zvočno izolacijo, za ta namen se uporabljajo »bioponentna« vlakna, ki ob nizki masi dosegajo visoko trdnost [24].

Sedeži v avtomobilih in drugih prevoznih sredstvih morajo biti obstojni na UV sevanje in visoko temperaturo, na drgnjenje , odporni na madeže, vzdržljivi na tresljaje, ter imeti možnost za enostavno negovanje, slika 1.3.a. Pene se uporabljajo za doseganje udobja pod prevlekami. Običajno so izdelane iz poliuretana, ki med gorenjem tvori nevarne pline, zato poskušamo iz okoljevarstvenih razlogov pene zamenjati s 3D pleteninami, slika 1.3.b. Zaradi nevarnosti tvorbe plinov v primeru požara se med prevleke in poliuretansko peno vstavljajo negorljivi in temperaturno obstojni materiali (aramidi, panox vlakna).

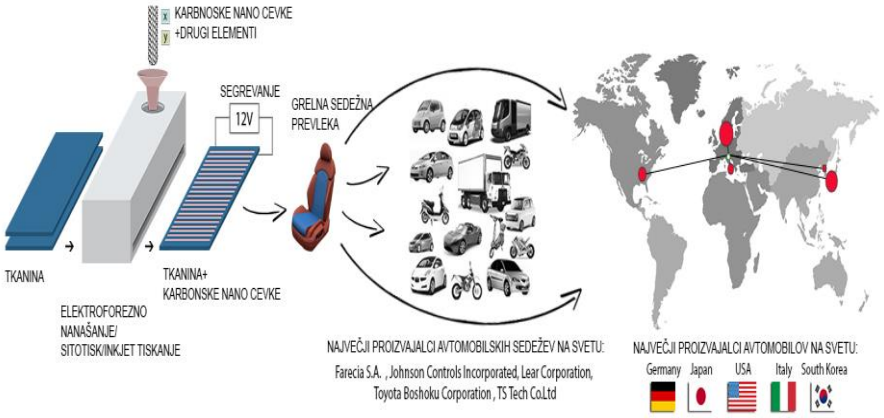
Tradicionalna proizvodnja prevlek in sedežev poteka kot krojenje, šivanje ter pokrivanje naslona in sedala. Novost na tem področju je ta, da s tridimenzionalnim pletenjem pripravimo tekstilno obliko in nato vanjo nabrizgamo peno, kar običajno uporabljamo pri pripravi manjših delov, kot so vzglavniki in nasloni za roke , slika 1.3.a,b [24],[25].

Slika 1.3: Prikaz sodobnega sedeža avtomobila višjega razreda, ter 3-D tkanine za avtomobilske sedeže.

Razvoj avtomobilov bo v naslednjih 10-ih letih prešel v brezemisijska in varna vozila, ki bodo zahtevala inteligentne materiale in adaptroniko, to so različni senzorji, aktuatorji, različni procesorji, ki bodo v avtomobilu omogočili in tudi izvajali nove in zahtevne funkcije, slika 1.4.

Adaptronika bo omogočila dodane vrednosti v obliki vgrajenih sistemov (elementi specifične inteligentne miniaturizirane senzorike in aktuatorjev, sposobnih komunikacije). V posameznem izdelku bo vsebnost adaptronike v prihodnjih 10 - 20 letih močno narasla in bo predstavljala 20 - 60 %. Danes je v evropskem avtomobilu 15 % adaptronike.

Z vgrajenimi nanomateriali na tekstilni osnovi je omogočena tako senzorska kakor tudi mikro-elektronska nadgradnja sedeža avtomobila ter s tem tudi izboljšanje počutja v prostoru avtomobila. Počutje v avtomobilu pa postaja ena od bistvenih zahtev tudi z ekološkega stališča, slika 1.4.

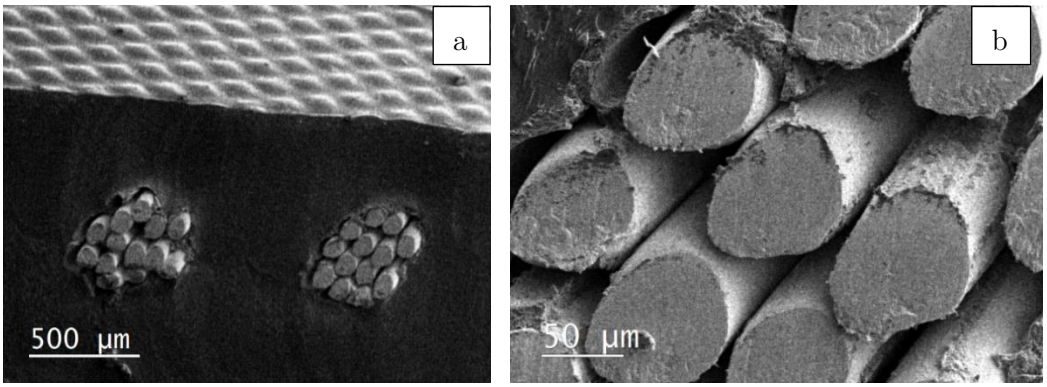


Slika 1.4: Shematski prikaz zadane naloge.

1.1.3 Pregled trenutno vgrajene tekstilije v avtomobilskem sedežu

Pridobili smo več tekstilnih materialov avtomobilskih sedežev z vgrajenim sistemom gretja. Vsi sistemi gretja delujejo na osnovi uporovnih žic, kar je običajna tehnologija pri današnjih avtomobilih [26].

Opravili smo analizo z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) izbranega tekstilnega materiala. Pri vseh drugih tekstilnih materialih je bila zgradba grelnih elementov podobna, slika 1.5.a,b.



Slika 1.5: SEM posnetka klasičnega načina ogrevanja sedeža z bakrenimi žicami pri različnih povečavah.

1.1.4 Področje inteligentnih tekstilij

Inteligentne tekstilije so sposobne sprejemati informacije, jih obdelovati in krmiliti zastavljene zasnovane sisteme. Postopoma prevzemajo funkcijo inteligentnih vgrajenih sistemov senzor/procesor/aktuator. Komunikacija in njihovo upravljanje brez naše prisotnosti je že stvarnost. Nova veda se imenuje adaptronika. Vzdrževanje stalne temperature, vlage, selektivno izkoriščanje svetlobe, kameleonske barve, blokada drugačnih celic in blokada vibracij z nasprotnimi so preprostejši primeri. Obvladovanje teh materialov bo eksistenčna nuja razvitih industrij. Pametni materiali se uvajajo v več panogah in sicer: adaptronika, predvsem zasnova in uporaba senzorjev, inteligentne tekstilije, elektronika in mikroelektronika, inteligentni materiali za tehnične namene-strojništvo, inteligentni sklopi in materiali v avtomobilu, inteligentni materiali v kemiji, medicini in bioinženiringu, inteligentna embalaža, inteligentni materiali v fiziki in astronomiji, inteligentne aktivne hiše.

Inteligentne ali pametne tekstilije so nova generacija tekstilnih vlaken, prej in izdelkov, narejenih iz tekstilij in vgrajene elektronike, s širokim spektrom uporabe. Inteligentne tekstilije so po eni od definicij definirane kot materiali, ki so zmožni zaznati stimulanse okolja, se nanje odzvati ter se jim prilagoditi [27]. Ti stimulansi so kot reakcija in so lahko električnega, toplotnega, kemičnega, mehanskega ali magnetnega izvora. Glede na način odziva delimo inteligentne materiale, ki so vgrajeni v inteligentne tekstilije, v tri skupine: [28], [29]

- pasivni inteligentni materiali, ki lahko zaznavajo stimulanse zunanjega okolja, torej delujejo kot senzorji,
- aktivni inteligentni materiali, ki lahko zaznavajo stimulanse okolja in se nanje odzovejo, torej imajo funkcijo senzorjev in aktuatorjev (sprožilcev),
- visoko inteligentni materiali, ki lahko zaznavajo, se odzivajo in se prilagodijo stimulansom zunanjega okolja.

Na trgu so se uveljavili številni tekstilni materiali, ki kažejo »inteligentno« obnašanje, npr. uravnavajo toplotno ravnotežje telesa, spreminjajo barvo z namenom izboljšanja počutja, saj nas v primeru športnih aktivnosti ohranjajo suhe, preprečujejo potenje, nas varujejo pred nevarnim sevanjem in drugo.

Elektronske tekstilije so tekstilni materiali z integrirano elektroniko, morajo ohraniti vse bistvene lastnosti tekstilije, kot so nosljivost, upogibnost, mehkost, elastičnost, lahkost, pranje itd. Nova vlakna in miniatorizacija elektronskih komponent omogočajo izdelavo inteligentnih oblačil običajnega videza, le da je vanje vgrajenih več miniaturnih elektronskih naprav.

Vgradnja pametnih sistemov lahko poveča udobnost in kakovost življenja, varnost in omogoči lažji nadzor zdravja. Fotonske tekstilije imajo vgrajene luminiscenčne diode in optična vlakna.

Razvoj pametnih tekstilij za oblačila in tehnične namene bo v prihodnosti usmerjen predvsem v:

- aktivne tekstilije za varovanje javnih objektov (za detekcijo nevarnih snovi in ognja),

- tekstilne senzorje za nadzor temperaturnih sprememb, sprememb pH, UV žarkov,
- elekroprevodne preje za elektronske tekstilije,
- nosljivo elektroniko (v tekstilije vgrajeni mobilni telefoni, mp3 predvajalniki, kamere, i-Podi),
- tekstilije s toplotnim managementom,
- svetilne (luminiscentne) tekstilije,
- fotonske tekstilije.

Stopnja razvoja inteligentnih tekstilij je ali v fazi raziskav ali pa so posamezni izdelki že v fazi testiranja.

1.1.5 Razvoj inteligentnih oblačil

Razvoj inteligentnih tekstilnih oblačil je še vedno zaradi maloserijske izdelave in dograjevanja tako po inovacijski strani kakor tudi po razvojni cenovno zelo drag. Kljub temu potreba po intenzivnem vključevanju v informacijsko tehnologijo narekuje potrebo po takšnih izdelkih.

Razvoj inteligentnih tekstilij je izrazit predvsem na naslednjih področjih :

- Inteligentna, odzivno-sporočilna oblačila v vojaške namene bodo imela vgrajene senzorje, predvsem zvoka, toplote, navigacijske in komunikacijske sisteme, radarje ter avtonomno napajanje vseh vgrajenih naprav za šest dni. Oblačila naj bi imela možnost spreminjanja barv, zaznavala strupene nečistoče, odporna naj bi bila proti strelom ter hkrati tudi zaznavala poškodbe in imela učinkovit način za sanacijo poškodovanega mesta [30],
- delovno odzivna oblačila, ki so namenjena delavcem v gradbeništvu, ladjedelništvu, skladiščih ter v proizvodnih obratih in na drugih delovnih mestih tako za sledenje prisotnosti kakor tudi psiho fizičnega stanja posameznega delavca,
- inteligentna oblačila poslovnežev bodo obdržala strogo poslovno obliko, vendar bodo v njih vgrajene elektronske naprave za spremljanje in aktivno delovanje tako z internetom, navigacijskimi napravami, kakor tudi konferenčnim delom z več lokacijami,
- stalni medicinski nadzor se bo prenesel tako na dom kakor tudi v primerih rednih potrebnih kontrol posameznikov. Zato bodo imela oblačila vgrajene senzorje za spremljanje nujno potrebnih telesnih parametrov,
- mladi so skupina tistih aktivnih uporabnikov inteligentnih oblačil, ki bodo svojo informacijsko tehnologijo nadgradili v smislu mobilnih komunikacij. Ne samo telefon in internet, ampak tudi naprave, ki omogočajo pretočne vsebine bodo sestavni del vgrajene elektronike v oblačila,

- športna inteligentna oblačila bodo imela vgrajene senzorje za spremljanje športnih rezultatov, hkrati pa tudi senzorje za obremenitve in preobremenitve organizma.

Tekstilni materiali in oblačilni izdelki bodo vedno bolj prevzemali inteligentne funkcije, interdisciplinarno bodo vključene različne panoge, ustvarja se novo dinamično obdobje, ki bo polno novih razvojnih izzivov.

1.2 Ogljikove nanocevke

V zadnjih desetletjih je opazen velik napredek na področju raziskovanja novih materialov in njihovih lastnosti.[31].

Še sredi 20. stoletja smo poznali le tri alotropne oblike ogljika; diamant. grafit in amorfni ogljik (saje, premog).V 60-ih letih so v ostankih meteoritov odkrili ogljik, 1962 je Bohm prvi poročal o grafenih, v 80-ih letih so odkrili fulerene, v 90-ih pa ogljikove nanocevke - CNT [32].

»Fulereni« je splošno ime za skupino ogljikovih molekul, ki imajo kletkasto strukturo. Tako strukturo imajo tudi ogljikove nanocevke, ki so postale tehnološko še bolj zanimive kot fulereni. Ogljikove nanocevke so v bistvu grafitne plasti, ki so zvite v obliko valja in na koncu zaključene s polovico fulerena. Grafitna plast se lahko zvije v nanocevko na različne načine, kar imenujemo kiralnost, zato poznamo več vrst ogljikovih nanocevk [33].

1.2.1 Lastnosti CNT

V odvisnosti od načina priprave poznamo dve vrsti ogljikovih nanocevk: enoplastne in večplastne (SWNT,MWNT). Najbolj uporabne v zadnjem času so enoplastne ogljikove nanacevke, ki imajo sledeče lastnosti prikazane v tabeli 1.1:

Tabela 1.1: Lastnosti ogljikovih nanocevk

Lastnost	Podatek
premer	0,6 - 1,8 nm (najtanjše 0,4 nm)
gostota	1,3g/cm^3
dolžina	do 500 mm
natezna trdnost	13 do 120 GPa
električna prevodnost	10^5 do 10^6 S/m
največja gostota električnega toka v snopiču	10^7 A/cm^2
toplotna prevodnost	2 do 6000 W/mK

V doktorskem delu sem hotel izkoristiti električne in toplotne lastnosti ogljikovih nanocevk [34].

Poleg ogljikovih nanocevk so možni tudi drugačni materiali, ki temeljijo na ogljiku, kot na primer ogljikova vlakna in nanovlakna.

Ogljikova vlakna spadajo zaradi svoje strukture med plastne materiale. Velika usmerjenost grafitnih kristalov, parakristaliničnost (delna urejenost kratkega dosega) ter 2-D zgradba omogočajo odlične lastnosti ogljikovih vlaken. Spadajo med najpomembnejša vlakna za mehansko ojačitev materialov [35].

Osnovni strukturni element ogljikovega vlakna so zvite grafenske plasti, ki so med seboj oddaljene več kot 0,34 nm (medtem ko je razdalja med ravninami v grafitnem kristalu enaka 0,3345 nm). Grafenske strukture imajo izrazito plastno zgradbo, ki jo lahko dokažemo z rentgensko difrakcijo in elektronsko mikroskopijo. Značilnost ogljikovih vlaken je, da ima površina povečano orientiranost in gostoto grafitnih plasti. Tvorba take površine je povezana s pogoji priprave vlakna [36].

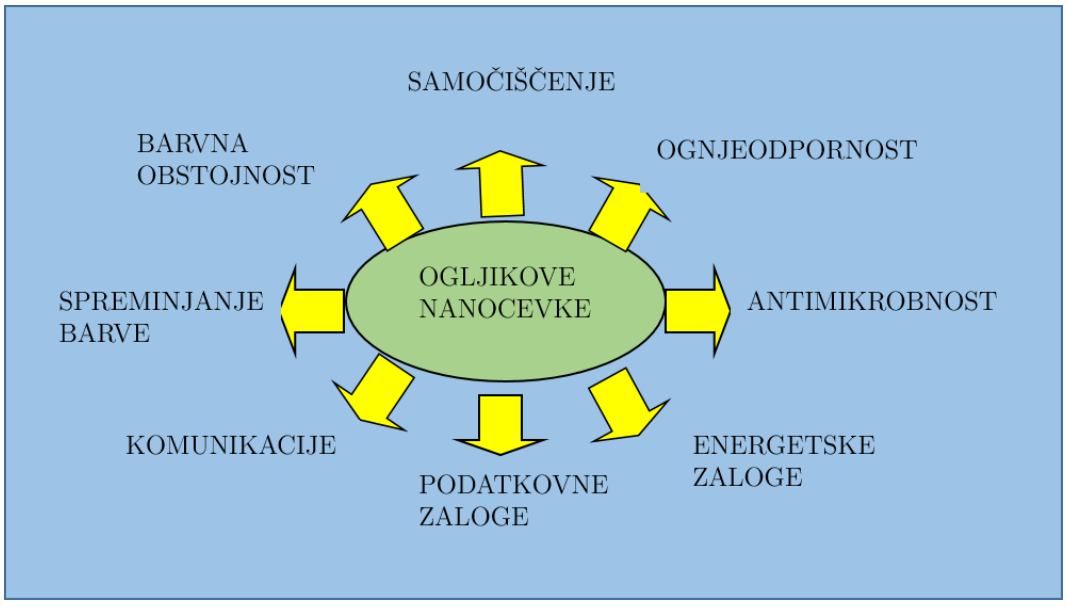
Zaradi usmerjenosti ogljikovih plasti v smeri vzporedni osi vlakna, majhne razdalje med notranjimi plastmi, majhne gostote napak in velike stopnje urejenosti imajo vlakna v vzdolžni smeri velik elastičen modul in veliko trdnost ter veliko toplotno in električno prevodnost. Tako je teoretični modul elastičnosti EI v vzdolžni smeri 1050 GPa, v prečni pa le 37,5 GPa (razmerje okoli 28). Teoretična trdnost σ v smeri vlaken je EI/10. Predpogoj, da dosežemo take vrednosti je, da je kristalna mreža v celoti zasedena in da nima nobenih napak.

S ciljem, da bi izdelali še boljša vlakna, razvijajo neskončna ogljikova vlakna s polikristalno zgradbo, v kateri so kristali prednostno usmerjeni v smeri vlakna [37].

1.2.2 Uporaba ogljikovih nanocevk pri tekstilnih izdelkih

Najzanimivejše funkcije nanotehnologij v tekstilu so odpornost proti mečkanju, temperiranje telesa s faznosprejemljivim materialom, antimikrobna in dezodoracijska funkcija. Ogljikove nanocevke omogočajo proizvodnjo materialov, ki so 17-krat trdnejši od Kevlarja.

Lastnosti in uporabnost ogljikovih nanocevk so prikazane na sliki 1.6.



Slika 1.6: Uporabnost ogljikovih nanocevk pri tekstilnih izdelkih.

Prva uporaba ogljikovih nanocevk se pojavlja tako pri prototipnih izdelkih kakor tudi v maloserijski proizvodnji, slika 1.6. Razvoj posameznih izdelkov se dopolnjuje z elektroniko in mikroelektroniko [38][39][40].

1.2.3 Uporaba tekstilnih izdelkov z ogljikovimi nanocevkami za gretje

Potrebe po gretju tekstilnih izdelkov se pojavljajo v panogah avtomobilske industrije, gradbeništva, medicine, notranje opreme ter gretja različnih izdelkov. V raziskavah na področju tekstilnih izdelkov za gretje se vse bolj uveljavlja gretje s kompoziti na osnovi ogljikovih nanocevk [41],[42], [43], [44].

1.2.4 Uporaba grelnih tekstilnih izdelkov z ogljikovimi nanocevkami v avtomobilski industriji

Veliko raziskav z različnimi nanocevkami je bilo izvedenih za gretje sedežev ter tudi notranjosti avtomobila. Te raziskave so bile opravljene na že obstoječih tekstilnih materialih kakor tudi na preizkušanju novih vlaken, ki bodo imela v jedru vgrajene ogljikove nanocevke [45], [46] , [47].

V serijski proizvodnji še ni nobenega avtomobila, v katerem bi bilo vgrajeno gretje sedežev z ogljikovimi nanocevkami. Tudi notranjost avtomobila ni nikjer izvedena z gretjem na osnovi ogljikovih nanocevk.

Raziskave gretja s kompoziti na osnovi ogljikovih nanocevk potekajo tako za sedežne površine, kakor tudi za notranjost avtomobila [48], [49], [50], [51].

1.3 Perkolacijska teorija

Perkolacijska teorija opisuje tvorbo povezanega skeleta osnovnih delcev, ki so naključno orientirani in razporejeni.

Prve perkolacijske numerične simulacije so bile opravljene leta 1974. Z njimi sta pričela Pike in Seager [52]. Kasneje je Balberg s sodelavci [53], [54] obravnaval delce v obliki valjev s krogelnimi kapicami v dveh in treh dimenzijah, kar je bilo že bližje realnim sistemom. Nadaljnji razvoj teorije je temeljil na proučevanju naključnih orientacij v prostoru (De Bondt s sodelevci) [55] ter proučevanju geometrije in topologije [56].

V poznejših letih pa se uporabnost perkolacijske teorije pokaže pri raziskovanju električne prevodnosti [57] ter za raznovrstna proučevanja v naravi in socialnih znanostih; primer obravnavanja socialnih mrež, širjenje in drugo [58].

Perkolacijski prag je tista točka, kjer se pojavi povezanost med elementi.

Perkolacijsko teorijo sem uporabil za razlago električne prevodnosti impregniranega tekstilnega materiala z ogljikovimi nanocevkami.

Osnovo perkolacijske teorije pri razlagi električne prevodnosti prikazujeta diagrama 1.1 in 1.2, (perkolacijska verjetnost Θ je odvisna od verjetnosti p, $\Theta = \Theta(p)$.)

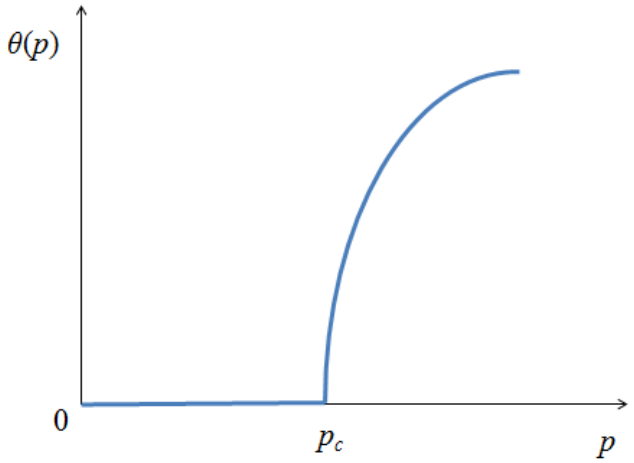


Diagram 1.1: Perkolacijska verjetnost (Θ) v odvisnosti od verjetnosti (p). (perkolacijski prag je pri p= p_c, Reference: H. Kesten, *Percolation: Slipping through the Cracks*, 2014, http://www.ams.org/samplings/feature-column/fcarc-percolation).

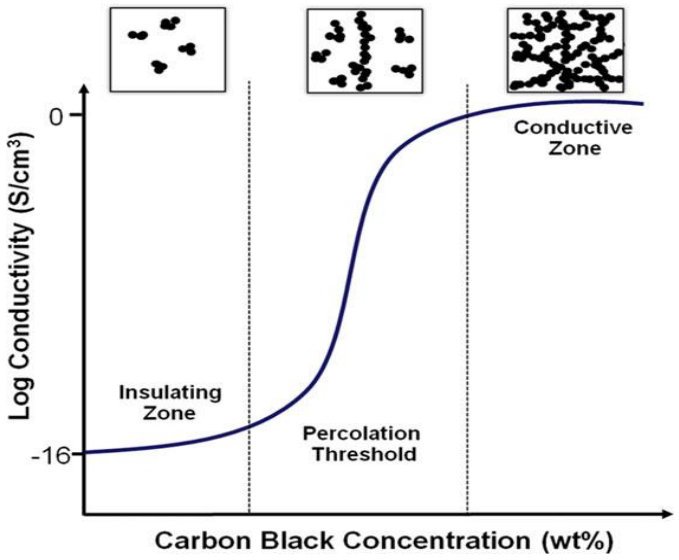


Diagram 1.2: Perkolacijska teorija prevodnosti ogljika. (Reference: Brigandi, Paul James, "Electrically Conductive Multiphase Polymer Blend Carbon-Based Composites" (2017). Theses and Dissertations. 2527. https://preserve.lehigh.edu/etd/2527

Poglavje 2

Namen doktorskega dela in hipoteze

2.1 Namen doktorskega dela

Osnovna ideja doktorskega dela je razvoj tekstilnega materiala, impregniranega s kompozitom na osnovi ogljikovih nanocevk, ki bo imel takšno električno prevodnost, da bi ob priključitvi na električno napetost omogočil gretje tekstilne tkanine in uporabo za gretje avtomobilskih sedežev. Upoštevane bodo ekološke zahteve, predvsem pa zahteva po manjši porabi električne energije.

V okviru doktorskega dela je bilo treba izbrati ustrezen nosilni tekstilni material, ustrezen način impregnacije oziroma nanašanja prevodnega kompozita in ustrezne lastnosti materiala, kot so električna in toplotna prevodnost, energijska učinkovitost, mehanska stabilnost in drugo.

Razvoj tekstilnega materiala impregniranega s kompozitom ogljikovih nanocevk je bil usmerjen predvsem v čim manjšo porabo električne energije končnega izdelka in ekološko neoporečnost razvitega materiala in same proizvodnje.

Namen doktorskega dela je bil, da bi z razvojem ustreznega prevodnega sloja na osnovi ogljikovih nanocevk, ki bi ga nanesli v zadostni količini na osnovni tekstilni material ta imel zadostno električno upornost in potrebne termične lastnosti, da bi omogočile enakomerno gretje in uporabo v avtomobilski industriji.

2.2 Hipoteze

Doktorsko delo sem zastavil v štirih hipotezah, in sicer:

- **Hipoteza1**: Razviti ustrezen kompozit na osnovi ogljikovih nanocevk, s katerim bom impregniral tekstilni material in s tem omogočil zadostno električno prevodnost, ki bi zagotavljala ustrezno uporovno segrevanje za uporabo v avtomobilskih sedežih.

- **Hipoteza2:** Razviti ustrezno impregnacijsko metodo za nanašanje kompozita na tekstilni material, ki bo zagotavljala dovolj veliko adhezivnost in pokritost.

- **Hipoteza3**: Impregniran tekstilni material za uporabo v avtomobilskem sedežu bo dosegel minimalno temperaturo 50 ° C.

- **Hipoteza4**: Razviti metodologijo za merjenje, ki bo povezovala tehnolške postopke impregnacije na tekstilni material, merjenje električnih veličin ter gretje tekstilnega materiala in prikazovala funkcionalno povezanost med posameznimi postopki.

Poglavje 3

Materiali in metode

3.1 Tekstilni material

Za osnovne preizkuse in tudi za nadaljnje testiranje sem izbral pet različnih tekstilnih materialov, prikazani na sliki 3.1, ki so vgrajeni v avtomobilih [59]. Ti tekstilni materiali so:

3.1.1 Kaširano platno

Kaširano platno je eden od tistih tekstilnih materialov, ki v notranjosti avtomobilskega prostora zavzema velik del površin: streha avtomobila, stranske stene, ponekod tudi deli armaturnih plošč. Dopolnitev gretja z gretjem kaširanega platna bi dopolnjevalo gretje notranjosti avtomobila.

Proizvajalec: Beadsi, Slovenija; uvoz Italija

3.1.2 Usnje

Usnje je naravni material, čigar površina je kemično obdelana. Impregnacija je narejena na neobdelani strani, zato je oprijemljivost, adhezija dobra. Notranjost avtomobila je opremljena predvsem na sedežnih površinah, v nekaterih primerih pa tudi drugi deli notranjosti avtomobila.

Proizvajalec: Beadsi Slovenija; uvoz Italija

3.1.3 Sestavljena pena

Sestavljena pena je tekstilni material, ki je sestavljen iz treh slojev materiala z vmesnim lepljenjem. Lepilo, ki se uporablja za lepljenje posameznih materialov, je bilo kot vezivni kompozit z ogljikovimi nanocevkami, vendar rezultati adhezivnosti niso bili dobri. Zato sem iskal nadomestni tekstilni materiali sestavljene pene za avtomobilske sedeže ter tudi način vezivne komponente.

Proizvajalec: Tekstilna tovarna, Varaždin, pena Plama Pur

3.1.4 Bombažno platno

Bombažno platno – bombaž je v avtomobilu vgrajen v manjši količini glede na ostale tekstilne materiale, vgrajen je kot podložni tekstilni material pod usnjem, skajem ali pa

sestavljeno peno. V takšnih primerih je lahko vgrajen kot grelni element. Popolnoma samostojna vgradnja ali podloga pa se uporablja kot grelni element v medicini.

Proizvajalec: Creativ Company, Danska

3.1.5 Skaj

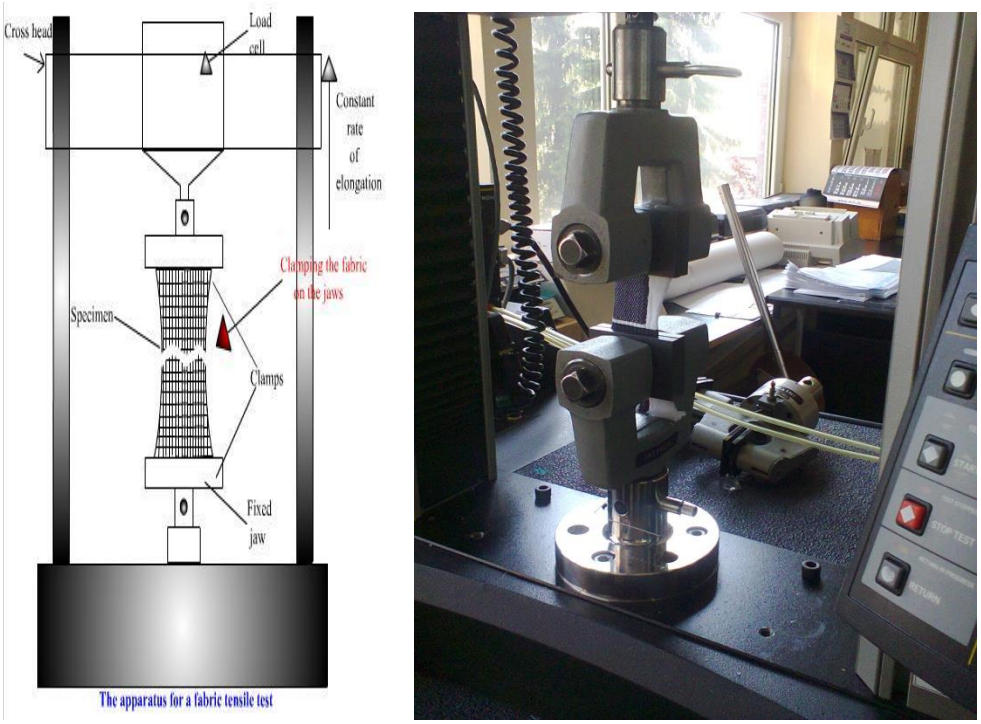
Skaj, imenovan tudi umetno usnje, je kombiniran plastični material, ki ima bistveno drugačne lastnosti kakor naravni tekstilni materiali. Površina skaja je gladka, zato je adhezivnost kompozita ogljikovih nanocevk izvedena na negladki površini. V fazi testiranja prototipnih vzorcev sem izvedel impregnacijo na obeh straneh, vendar je bila adhezivnost dobra le na negladki površini.

Proizvajalec: Sava Kranj; Kriza Silan, v sodelovanju z nemškim partnerjem, slika 3.1

Slika 3.1: Izbrani tekstilni materiali (dimenzije vzorcev 200x200 mm).

3.1.6 Lastnosti tekstilnih materialov

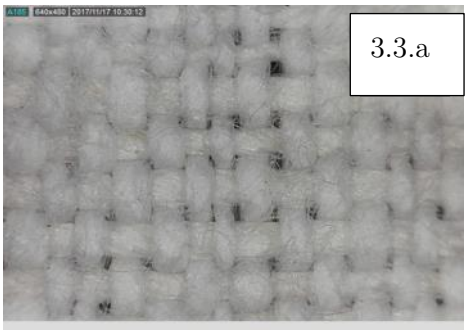
Tekstilne materiale smo testirali na Naravoslovnotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, na dinamometru Instron 5567, slika 3.2, [60].



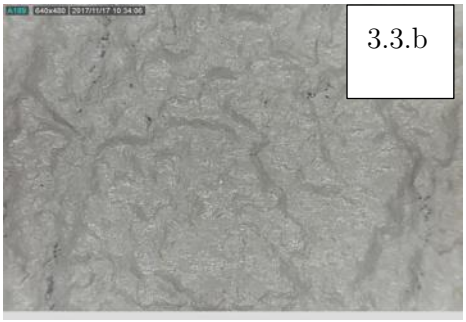
Slika 3.2: Prikaz priprave za testiranje tekstilnih materialov.

Naprava meri natezne lastnosti različnih materialov (tekstilni materiali, papir, karton, polimerni materiali …). Izmerjene fizikalne lastnosti so bile obdelane s pomočjo programa BlueHill, ki je prirejen za tovrstno merjenje in nam omogoča posreden vpogled v notranje spremembe in dogajanje v strukturi materiala, ki se je odvijalo v času nateznega testiranja, rezultati v tabeli 3.1. Poleg nateznih testov je na napravi možno izvajati tudi teste tlačne obremenitve, upogibov, prebojev in drugo.

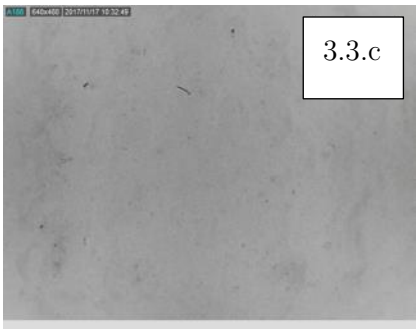
Prikaz tekstilnih materialov, pripravljenih za testiranje, podajajo slike 3.3 a do 3.3 g.



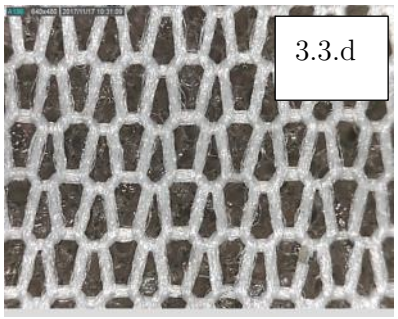
3.3.a Kaširano platno



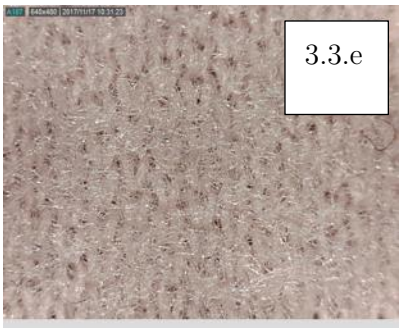
3.3.b Usnje



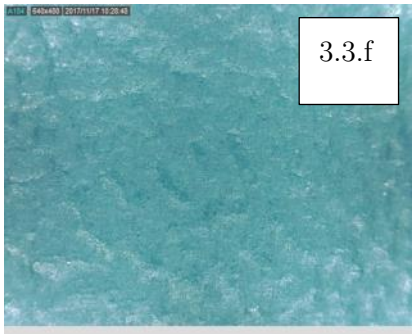
3.3.c Sestavljena pena.



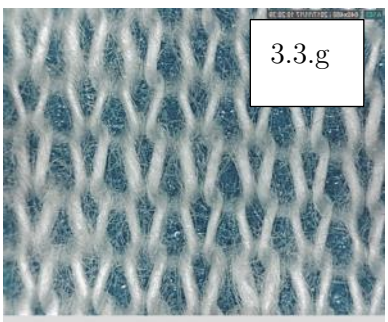
3.3.d Sestavljena pena notranja stran



3.3.e Bombažno platno



3.3.f Skaj



3.3.g Skaj notranja stran

Slika 3.3: Slike iz optične mikroskopije tekstilnih materialov.

V tabeli 3.1 so prikazane vrednosti testiranja tekstilnih materialov.

Tabela 3.1: Podatki za izbrane tekstilne materiale, velikosti 200 x 200 mm

	Masa (g/m^2)	Debelina (mm)	Pretržna sila (N)		Pretržni raztezek (%)	
			A	B	A	B
KAŠIRANO PLATNO	253,0	0,478	205,15	241,20	9,67	17,32
USNJE	640,1	0,983	519,67	511,44	56,69	49,65
SESTAVLJENA PENA	274,5	2,823	335,51	150,38	69,69	238,79
BOMBAŽNO PLATNO	320,0	0,425	207,31	376,22	14.81	5,14
SKAJ	680,0	0,906	128,04	94,92	27,29	170,91

Pretržna sila je bila izmerjena v vzdolžni smeri, označeno z A in prečni smeri, označeno z B.

3.2 Izbor ogljikovih nanocevk

Za pripravo kompozita za impregnacijo tekstilnega materiala je bilo treba razviti postopek impregnacije na tekstilni material, pri tem pa je bilo treba izbrati ustrezne ogljikove nanocevke. Prve ogljikove nanocevke sem pripravil v kompozit z lepili za lepljenje večplastnih tekstilnih materialov za avtomobilske sedeže. Ti poskusi niso dali pričakovanih rezultatov. Nadaljnji postopki so potekali na iskanju ustreznih ogljikovih nanocevk, ter možnostih nanašanja na tekstilni material [61], [62], [63]. Uporabil sem lepila, prevodne barve in prevodne kompozite [64], [65].

3.2.1 Ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl

Ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl so razvite za različne namene uporabe. Največ produktov je razvitih za izboljšanje lastnosti pri plastičnih materialih, gumah in kovinah. Izbrane ogljikove nanocevke, ki sem jih uporabil za izdelavo kompozita, primernega za impregnacijo, so bile TUBALL--OCSiAl 201 z naslednjimi lastnostmi zbranimi v tabeli 3.2 in 3.3 ter prikazane na slikah 3.4 in 3.5 [66].

Tabela 3.2: Lastnosti ogljikovih nanocevk TUBALL-OSCIAL

Opis	Enota meritve	Vrednost	Metoda meritve
VSEBINA OGLJIKA	volumski %	~ 85	TGA

OGLJIKOVE NANO CEVKE-CNT	volumski %	~ 75	TGA
ŠTEVILO PLASTI CNT	število	1-2	TEM
ZUNANJI PREMER CNT	nm	1-2	RAMAN, TEM
RAZMERJE DOLŽINA/PREMER	število	~ 50	RAMAN
KOVINSKE NEČISTOČE	volumski %	~ 15	EDX, TGA
BET POVRŠINA	m^2/g	~ 400	BET

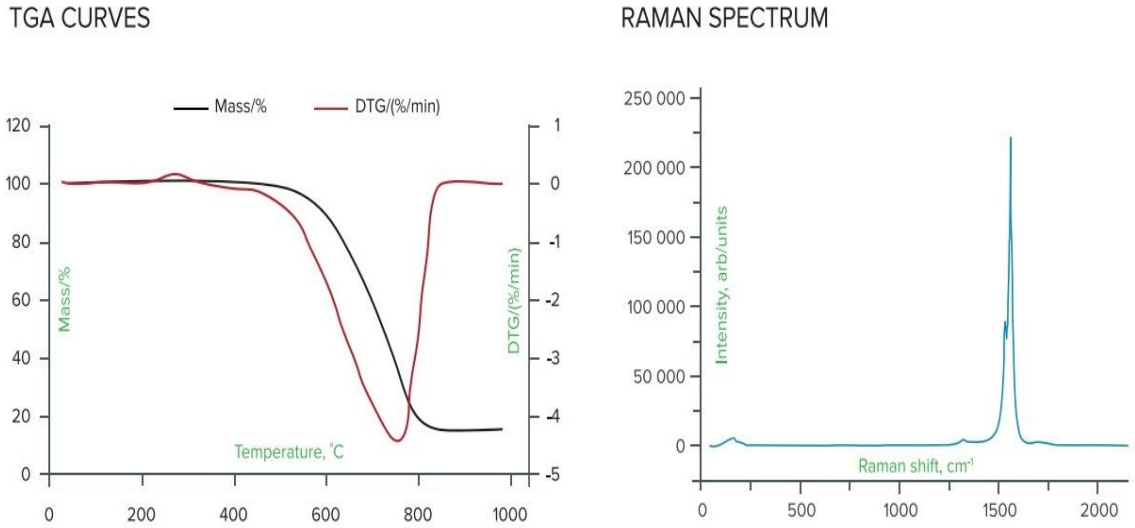
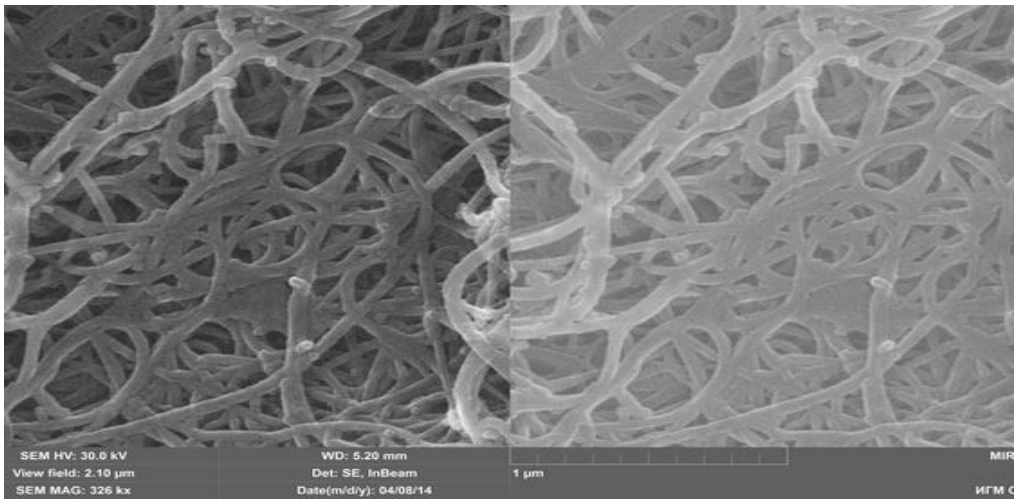
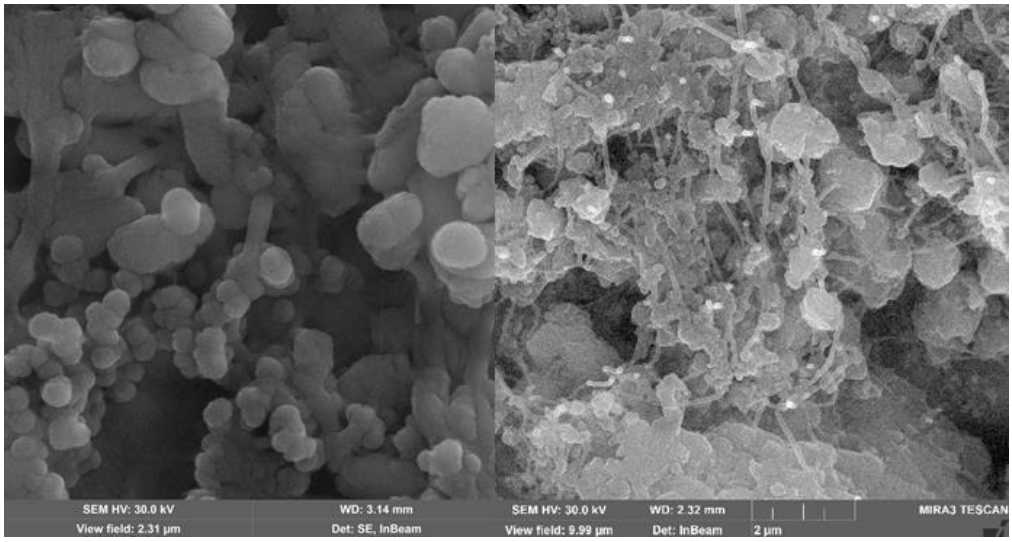


Diagram 3.1: Graf TGA in RAMANSKI spekter ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL (Vir: Tuball ™ Matrix 201; Novosibirsk. Rusija; russija@ocsial.com).



Slika 3.4: SEM posnetek ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL.



Slika 3.5: SEM posnetek ogljikovih vlaken TUBALL-OCSIAL in dodanih delcev.

Tabela 3.3: Lastnosti ogljikovih nanocevk TUBALL-OCSIAL

Lastnosti ogljikovih nanocevk TUBALL--OCSiAl	Enota	Vrednost
Modul razteznosti	GPa	70,9
Uklonska odpornost	MPa	904
Uklonski modul	GPa	53,5
Stiskalna odpornost	MPa	662

3.3 Priprava kompozita

Od sestave kompozita je odvisna impregnacija in adhezivnost na tekstilnem materialu. Ogljikovim nanocevkam mora biti v sestavi kompozita dodana takšna komponenta, da bodo ob potrebni električni prevodnosti izpolnjene tudi zahteve tekstilnega materiala, to je ustrezna elastičnost in tudi udobnost, tabela 3.4 [67], [68].

Razmerje med CNT in vezivom, Tabela 3.4 je bilo določeno eksperimentalno na osnovi vsakokratnega preizkusa pri doseženi električni prevodnosti ob preverjanju zadovoljive adhezivnosti kompozita na tekstilnem materialu [69].

Na različnih tekstilnih materialih sem preverjal električno prevodnost kompozita ogljikovih nanocevk, možno sestavo glede na dodane vezivne materiale ter tudi možno izvedbo glede adhezivnosti tekstilnega materiala [70], [71].

Pri pripravi kompozita ogljikovih nanocevk sem uporabil naslednje kemikalije:

Tabela 3.4: Sestava različnih kompozitov ogljikovih nanocevk

	Lepilo (ut%)	Akrilna smola (ut%)	Nano srebro (ut%)	Polianilin (ut%)	CH3 CN (C3H2) (ut%)	Prevodna lepila (ut%)
CNT China	65-75	55-75				
CNT-TUBALL--OCSiAl	70-80	70-80	0,05-0,1	4-6	6-10	1-3
CNT-Sigma Aldrich	65-75	70-80	0,05-0,1			

Proizvajalci posameznih komponent:

- Lepilo: univerzalno kavčukovo lepilo Helios Kemostik, lepilo za avtomobilske sedeže,
- epoksi smola: ECO Plastigloss, TR-TAGL. 236 CS-FPT; proizvajalec Sirpy SRI, Milano, Italija,
- epoksi sredstvo za redčenje: ECO Plastigloss, series FPT, proizvajalec Sirpy SRI Milano, Italija,
- nano srebro: Proizvajalec: Ferro GmbH, Hanau, Art.Nr.: 53 0042,
- polianilin: Sigma-Aldrich Co, St. LouIs, ZDA,
- CH3CN(C3H2): Sigma-Aldrich Co, St. Louis, ZDA,
- prevodna lepila: Wire Glue; Borger-schroeter Deutschland.

Kompozit ogljikovih nanocevk s primerno viskoznostjo je bilo možno pripraviti le z epoksi smolo in ogljikovimi nanocevkami TUBALL-OCSiAl. Pri vseh drugih kompozitih ni bila dosežena zadovoljiva adhezivnost.

3.3.1 Kompozit z lepilom za avtomobilske sedeže

Prvi prototipni vzorci so bili impregnirani s kompozitom lepila za avtomobilske sedeže in ogljikovimi nanocevkami TUBALL-OCSiAl -00.

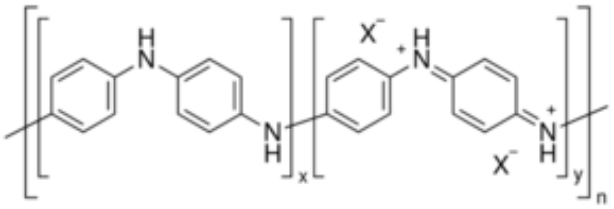
Viskoznost zmesi lepila in ogljikovih nanocevk ni bila primerna za sitotisk, zato so bili prototipni vzorci narejeni z ročnim nanosom. Nanos ni bil popolnoma enakomeren, na osnovi meritev pa sem prišel do prvih rezultatov električne prevodnosti.

3.3.2 Kompozit s prevodnimi polimeri

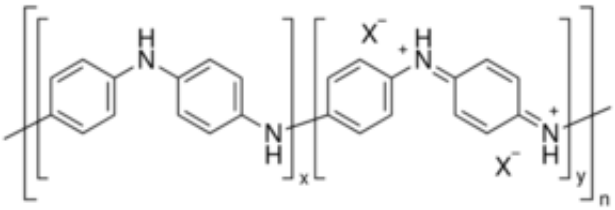
V iskanju najboljše električne prevodnosti sem ogljikovim nanocevkam dodal prevodni polimer, in sicer polianilin. Polianilin ima med vsemi prevodnimi polimeri najvišjo stopnjo električne prevodnosti, slika 3.6, 3.7 [72], [73]. Polianilin so odkrili v 70. letih prejšnjega stoletja Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid in Hideki Shirakawa. Za njihovo pionirsko delo na področju elektroprevodnih polimerov so leta 2000 dobili Nobelovo nagrado za kemijo [74]. Odkritje elektroprevodnih polimerov je gotovo razlog, da spremenimo splošno

veljavno mnenje, da so polimeri predvsem izolatorji. Prevodne polimere včasih imenujejo tudi "organske kovine", saj je njihova električna prevodnost podobna bakru ali srebru. Pripravijo jih z modifikacijo strukture polimera, ki ima v molekuli izmenjujoče se dvojne in enojne vezi, to je konjugirane dvojne vezi [75]. Polimeri s konjugiranimi dvojnimi vezmi oksidirajo, pri tem nastajajo elektronske vrzeli, ki se pod vplivom zunanje napetosti premikajo prek π-elektronskih orbital konjugiranih dvojnih vezi. Druga možnost priprave je, da polimerno snov s konjugiranimi dvojnimi vezmi reducirajo, s tem dodajo elektrone, ki lahko potujejo prek π-elektronskih orbital.

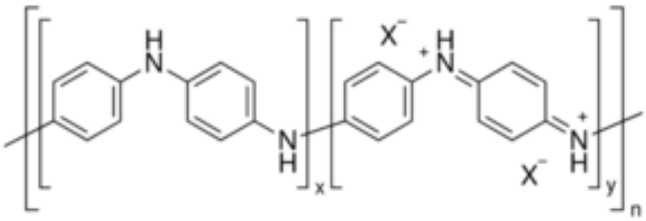
Prikaz treh različnih sestav polianilina:



20 % polianilina v grafitni osnovi, prevodnost 30 S/cm



30 % polianilina v osnovi iz najlona, prevodnost 0,5 S/cm



Polianilin (kratke verige) v zmesi lignina, prevodnost 1 -2 S/cm

Slika 3.6: Strukturna formula polianilina.

Električna prevodnost mešanice polianilina in različnih dodatkov ima električno prevodnost od 0,5 do 30 S/cm (podatek iz zgornjih slik).

Slika 3.7: Slika polianilinskega vlakna in niti.

3.3.3 Kompozit ogljikovih nanocevk s prevodnimi kompoziti in drugimi dodanimi nanomateriali

V iskanju čim boljše električne prevodnosti sem pripravil kompozit ogljikovih nanocevk z nekaterimi nanomateriali (srebrovi in bakrovi nanodelci). Ti nanomateriali so imeli po osnovnih lastnostih zelo dobre elektroprevodne lastnosti ali pa so sami po sebi bili kot prevodni kompoziti. Sestava kompozita je morala imeti takšno viskoznost, da se je nanos na tekstilni material lahko izvedel s postopkom sitotiska.

- Dodani nanomateriali so bili sledeči:
  C_3H_2;(propinil), prevodni kompozit, ki pa ga glede na sestavo vezivnega epoksija ni bilo možno zmešati v primeren kompozit, ki bi ga lahko nanašali s postopkom tiskanja na sito [76],
- A_g Wire Glue; elektro prevoden kompozit, kompatibilna sestava z epoksi vezivom za tekstilni material ter sestava viskoznosti primerna za tiskanje na sito.

Sestavljenim kompozitom sem izmeril električno prevodnost ter pri tistih tekstilnih materialih, pri katerih je bila dosežena ustrezna električna prevodnost, to je pri toku 0,06 A ali več izmeril temperaturo pri gretju.

3.4 Impregnacija

Impregnacija kompozita ogljikovih nanocevk na tekstilni material je možna na več različnih načinov ter tudi po več tehnoloških postopkih. Sodobni tehnološki postopki, ki so uveljavljeni v papirni industriji, niso direktno uporabni za tekstilne materiale. Ravno tako tudi ni možno postopkov nanosa pri plastičnih materialih uporabiti za tekstilne materiale. Kompozit ogljikovih nanocevk ima ob kemijskih lastnostih tudi posebej zahtevne trdnostne lastnosti, zato je bilo treba opremo za impregnacijo razviti posebej za tovrstno uporabo.

Poznani postopki nanosa kompozitov na papir, tkanino in plastiko so črnilno (brizgalno) tiskanje, sitotisk in 3D tiskanje.

3.4.1 Brizgalno tiskanje

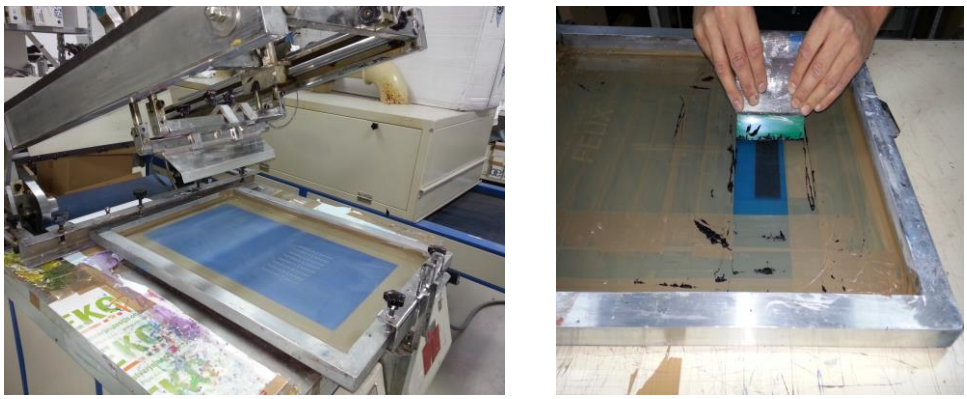
Industrijski črnilni (brizgalni) tiskalniki (Ink Jet) uporabljajo tehnologijo neprekinjenega curka, ki se v tiskalni glavi razbije v tok ločenih kapljic. Posamezne kapljice se električno

nabijejo, nato odklanjajo v električnem polju in priletijo iz tiskalne glave na izdelek ter formirajo matrični zapis. Kapljice, ki se niso nabile, se iz tiskalne glave vračajo v shranjevalnik črnila. Črnilo torej v tiskalniku stalno kroži. Glede na potrebno ločljivost oziroma pokritost nanosa se število šob za pripravo curka črnila prilagodi zahtevi materiala ter zahtevam nanosa [77].

Obstajajo posebni industrijski črnilni tiskalniki s šobami 40 µm, ki so posebej primerni za tiskanje v elektroindustriji.

3.4.2 Sitotisk

Postopek je poznan tako v tiskarski industriji kakor tudi pri tiskanju na tekstil, slika 3.8. Glede na način tiskanja ter serije, ki se tiskajo, poznamo enostavne izvedbe strojev, polavtomatske stroje z ročnim posluževanjem, avtomatske stroje za malo serijsko proizvodnjo ter stroje za postopek avtomatske proizvodnje [78].



Slika 3.8: Prikaz postopka sitotiska, ki smo ga izvedli na prvih prototipnih vzorcih.

Velikoserijska proizvodnja je popolnoma primerna in zadovoljiva za serije v avtomobilski industriji, slika 3.9. Tehnologijo je treba razviti za postopek sitotiska v avtomobilski industriji.

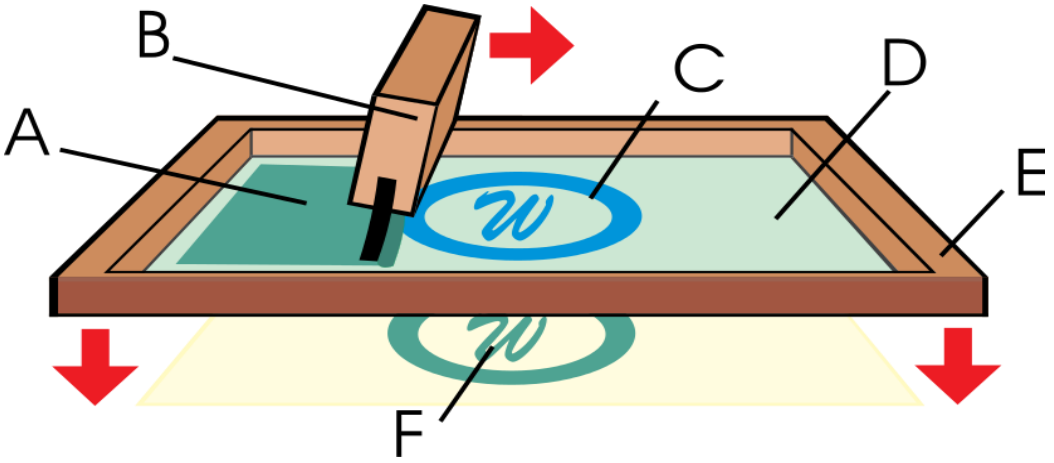
Slika 3.9: Prikaz velikoserijske proizvodnje sitotiska.

Glede na možnosti izvedbe ter tudi razpoložljive opreme smo impregnacijo izvršili z enostavnim postopkom sitotiska.

3.4.3 Osnovni princip sitotiska

Želeni vzorec sprogramiramo ter ga v postopku utrjevanja pritrdimo na sito, slika 3.10. Sito, vpeto v okvir, vstavimo v pripravo za tiskanje. Namestiti moramo sito, uravnati debelino med sitom in tekstilnim materialom ter nanesti material za tiskanje. Material, ki ga bomo nanašali na tekstilni material, razporedimo pred strgalom tako, da bomo lahko enakomerno vlekli po situ. Ta postopek pomikanja strgala po situ ponovimo večkrat, tako dolgo, da se ves material kompozit nanese na tekstilni material. Glede na viskoznost kompozita izbiramo tudi ustrezno gostoto sit (število luknjic na inch) [79].

Različni tekstilni materiali se zelo različno odzovejo na naneseno plast kompozita, zato je postopek treba ponoviti tako z različno viskoznostjo kakor tudi z različnimi gostotami sit.



Slika 3.10: Princip sitotiska.

Opis posameznih oznak:

A kompozit ogljikovih nanocevk, ki ga nanašamo

B strgalo, nož

C negativ na situ, zasnovan vzorec za tiskanje

D sito

E okvir za napenjanje sita

F pozitiv, izveden vzorec izdelka

3.4.4 3D tiskanje

Postopek se uveljavlja predvsem v novejšem času kot postopek nanosov tankih slojev v tridimenzionalnih oblikah. Načini nanašanja so v osnovi podobni brizgalnim tiskalnikom z možnostjo, da ena šoba ali skupina šob potuje tridimenzionalno. S 3D tiskalnikom lahko natiskamo različna telesa (3D oblike) [80].

Možnost, ki jo nudi 3D tiskanje je v načinu nanašanja, saj je možno nanašati kompozite z različno viskoznostjo, tudi zelo veliko, ali pa celo kovinske materiale. Vsekakor je bodočnost v izpopolnitvi 3D tiskalnikov.

Dopolnitev 3D tiskanju je 3D skeniranje, kar nam omogoča možnost izdelave programa za nanašanje na narejen izdelek. To uporabljamo takrat, kadar iz že izdelanega prototipnega izdelka pripravljamo postopke za serijsko izdelavo.

Postopek nanosa, to je impregnacije ogljikovih nanocevk na tekstilni material, se je pokazal kot najbolj ustrezen s postopkom tiskanja na sito (sitotiska). Pri pripravi kompozita materiala s sitom sem uporabil različne naprave, sita in kompozite z različno sestavo.

Za nadaljnji postopek testiranja sem pripravil večje vzorce, da sem lahko testiral število nanosov ter različne načine nanosov (različna viskoznost, različna sita, različni tekstilni materiali).

3.4.5 Pregled tekstilnih vzorcev po impregnaciji

Površino impregniranih vzorcev in njihov presek smo preiskovali z dvožarkovnim sistemom (FIB – Focused Ion Beam) FEI Helios Nanolab 650 pri delovni napetosti 2 kV za slikanje in 15 kV za elementno analizo z metodo energijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDXS), pri čemer smo uporabljali Oxford Instruments X-MAX 80 spektroskopski sistem s silicijevim detektorjem (SDD) s površino kristala 80 mm^2. Vzorce za FIB smo pripravili tako, da smo izrezali iz večje površine kvadrat velikosti 1 x 1 cm, ga pritrdili na nosilec za vzorce s prevodnim dvostranskim lepilnim trakom in napršili s tanko plastjo ogljika (da je imel ustrezno električno prevodnost). Pri pripravi prečnega preseka vzorcev v FIBu smo za rezanje uporabili Ga ione z energijo 30 keV, pred tem pa smo površino zaščitili s tanko plastjo platine.

Strukturo in debelino ogljikovih nanocevk smo določali s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) z mikroskopom Jeol ARM 200 CF pri delovni napetosti 80 kV. Vzorce za TEM preiskave smo pripravili tako, da smo v alkoholu dispergirali ogljikova oziroma polianilinska vlakna in nanesli kapljico te suspenzije na bakrovo mrežico, prekrito s tanko amorfno plastjo ogljika, in počakali, da alkohol odpari.

3.4.6 Metodologija

Postopek impregnacije tekstilnega materiala z ogljikovimi nanocevkami, meritve električne prevodnosti in meritve gretja tekstilnega materiala sem zasnoval s sledečimi fazami dela:

- določitev tekstilnega materiala,
- priprava prototipnih vzorcev,
- priprava kompozita za prototipne vzorce,
- impregnacija - nanos na prototipne vzorce,
- testiranje prototipnih vzorcev,
- analiza rezultatov prototipnih vzorcev,
- poiskati najustreznejši način impregnacije vzorcev (200x200 mm),
- testiranje električne prevodnosti vzorcev (200x200 mm),
- testiranje gretja vzorcev (200x200 mm).

Testiranje je bilo izvedeno tudi z natezno obremenitvijo, to je simulacija situacije obremenitve avtomobilskega sedeža v primeru, ko je na njem voznik ali sovoznik.

Testiranje vzorcev pri natezni obremenitvi:

- merjenje električne prevodnosti,
- merjenje temperaturnih točk (merjenje gretja).

Testiranje in meritve električne prevodnosti sem izvedel tudi pri :

- različnih električnih napetostih,
- različnem številu impregniranih plasti kompozita ogljikovih nanocevk.

Merjenje toplotnih con sem izvedel tudi z IR kamero pri gretju tekstilnega materiala.

Posamezni rezultati prototipnih vzorcev so bili takšni, da so nakazovali možnost izvedbe izboljšane impregnacije, nekateri prototipni vzorci pa sploh niso dajali pričakovanih

rezultatov. Postopke je bilo treba večkrat ponoviti ter spremeniti sestavo kompozita in način impregnacije. Preverjanje električne prevodnosti sem izvedel tudi s perkolacijsko metodo.

3.4.7 Opis postopka impregnacije in testiranja

Za izbran tekstilni material sem pripravil kompozit ogljikovih nanocevk in sicer takšne viskoznosti, je bilo možno izvesti postopek impregnacije na situ. Kompozit je bil pripravljen z ogljikovimi nanocevkami in dodano vezivno komponento ter prevodnim kompozitom. Impregnacijo sem izvršil z različnimi gostotami sit (45, 75 in 100 luknjic *na inch*). Proizvedeni impregnaciji je sledila faza sušenja, ki je bila ali prisilna ali pa naravna. Po končani fazi impregnacije je sledila faza merjenja električne prevodnosti in upornosti. Pridobljeni podatki so me usmerjali k temu, ali je prevodnost zadovoljiva ali je potrebna ponovna impregnacija. Po določenem številu nanešenih impregniranih plasti sem izvedel meritve gretja. Ker pri manjšem številu nanešenih plasti še ni bilo gretja sem nadaljeval s postopkom impregnacije s povečevanjem števila plasti.. Po večkratnem izvajanju zanke impregnacije, meritev električne prevodnosti ter gretja sem prišel do mejne vrednosti, in sicer efekt gretja se prične pri 8 plasteh pri električnem toku min. 0,06 A (vendar ne pri vseh tekstilnih materialih).

Postopek nadaljnje impregnacije sem nadaljeval po plasteh, izvajal meritve električnega toka ter tudi gretje tekstilnega materiala, diagram 3.2.

Impregnacija tekstilnih materialov je bila izvršena z različno sestavo kompozita ogljikovih nanocevk. S primerjavo rezultatov meritev električnega toka sem sklepal o ustreznosti sestavljenega kompozita.

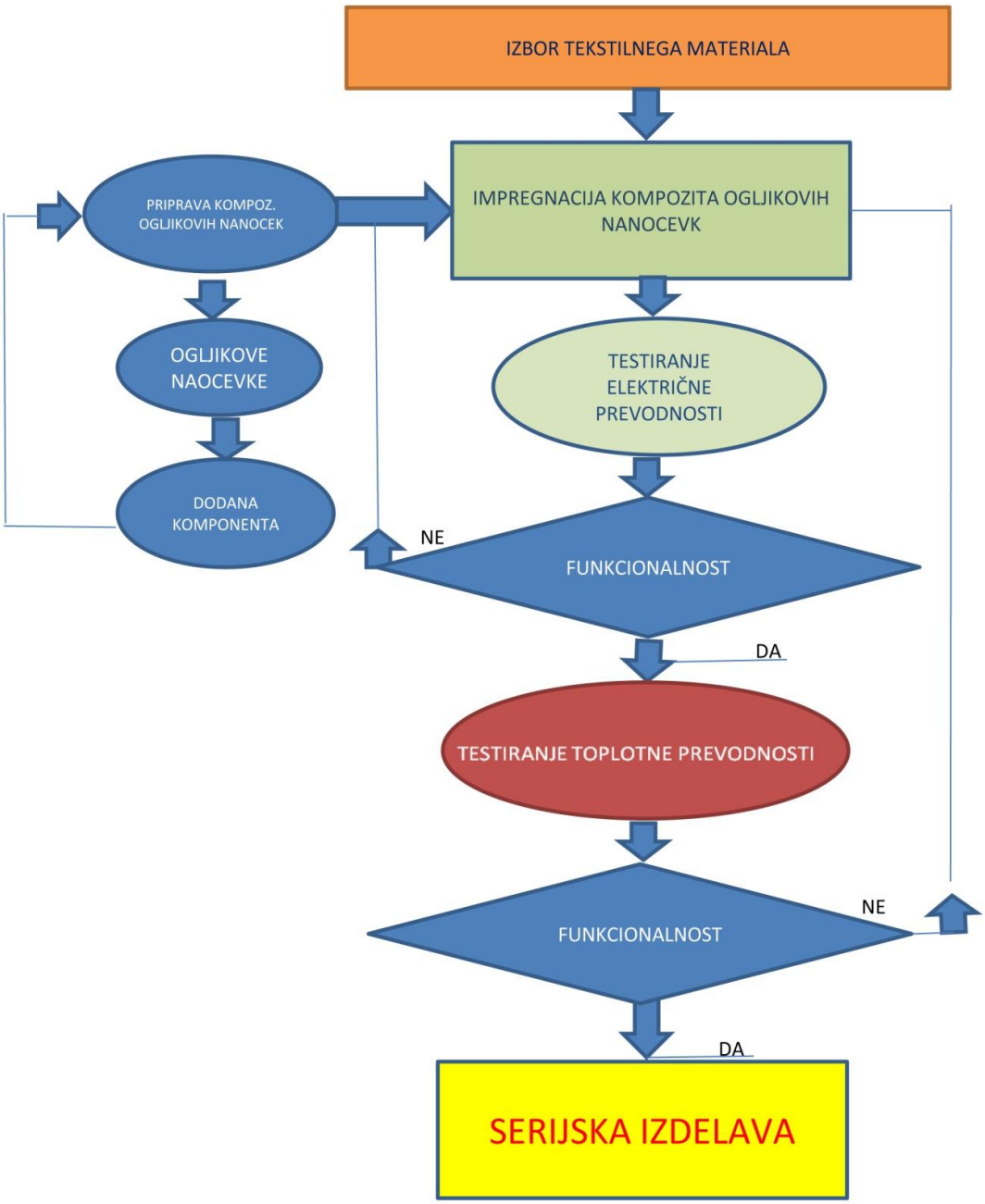


Diagram 3.2: Prikaz postopka impregnacije in testiranja.

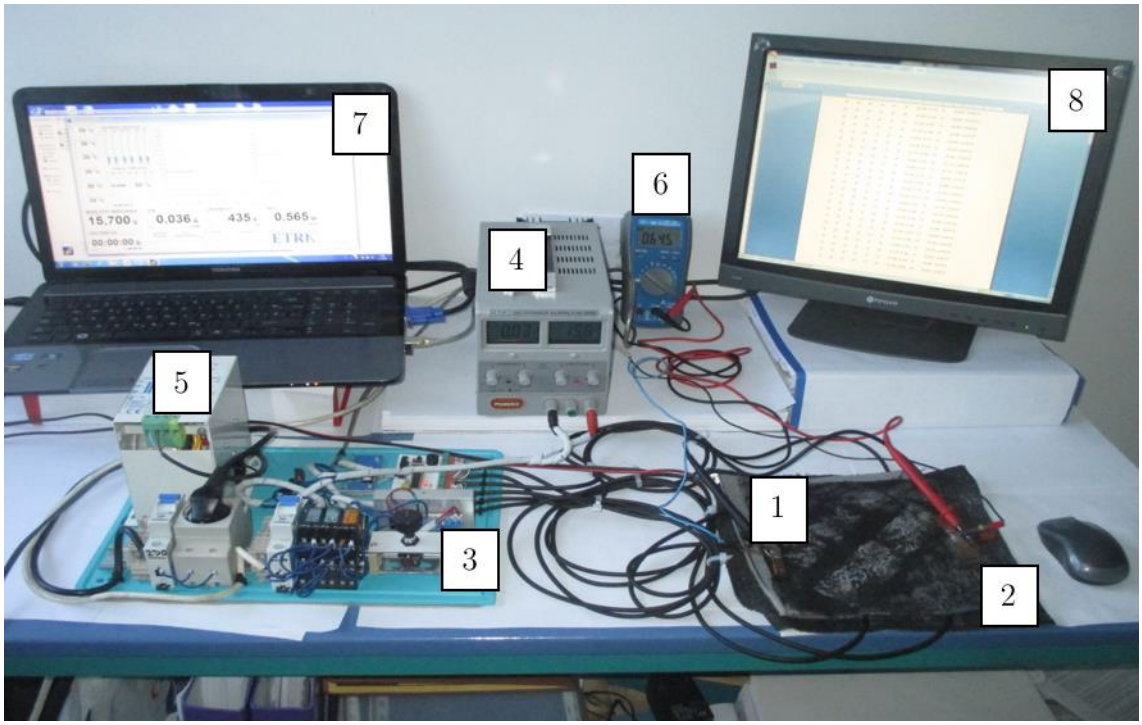
3.5 Priprava za meritve in vrsta meritev

Ugotavljanje parametrov, ki so potrebni, da se vzpostavi gretje tekstilnega materiala. sem izvedel tako na prototipnih vzorcih, kakor tudi na vzorcih 200x200 mm. Za določitev posameznih parametrov kakor tudi načinov, kako jih izvesti, je bilo treba pripraviti posamezne tehnološke postopke ter tudi razviti priprave, s katerimi bom lahko izvedel meritve.

Meritve sem lahko pričel izvajati, ko sem določil sestavo kompozita ogljikovih nanocevk ter izvedel impregnacijo na tekstilni material.

3.5.1 Priprava za meritve

Razvita je bila elektronska priprava, ki omogoča merjenje električnega toka. V sorazmerju ohmovega zakona preračuna, kakšna je električna upornost ter temu ustrezna električna moč. Naprava ima dva izvora električne napetosti, in sicer nastavljivo napetost od 12 V do 24 V za merjenje električnega toka ter tudi možnost nastavljive električne napetosti za merjenje toplotnih točk. V prvem koraku merimo električni tok pri posameznih nanosih kompozita ogljikovih nanocevk. Če je bil električni tok ustrezen, sem pričel s testiranjem gretja. Prirejenih je 6 senzorjev za spremljanje toplotnih točk, pri katerih sem meril temperature, ki so razporejeni po vzorcu 200 x 200 mm. Lahko pa spremljamo posamezne toplotne točke ali posamezno toplotno točko.



Slika 3.11: Naprava za merjenje električnih in toplotnih veličin.

Napravo sestavljajo: 1 testiran tekstilni material, 2 električni kontakti, 3 izhodni podatki 6 temperaturnih senzorjev, 4 programski generator električne napetosti, 5 A/D elektronska naprava (temperatura in prevodnost), 6 voltmeter, 7 računalnik s programom in podatki, 8 drugi monitor za pregled rezultatov meritev, slika 3.11.

Meritve električnega toka, električne upornosti in temperature tekstilnega materiala so bile opravljene pri različnih napetostih (med 4 in 28 V).

3.5.2 Meritve gretja tekstilnih vzorcev

Na napravi za merjenje električnega toka in upornosti je vgrajena tudi možnost dovajanja električne napetosti od 0 do 30 voltov. Na ta način lahko tekstilne vzorce testiram in tudi merim temperaturo segrevanja pri različnih napetostih. Naprava omogoča digitalno beleženje naraščanja temperature, le-to pa sem preoblikoval v diagram.

Temperaturno porazdelitev po celotnem vzorcu sem spremljal z IR kamero. Pridobljene podatke sem primerjal med sabo.

3.5.3 Meritve električnega toka pri različnih električnih napetostih

Vsem petim tekstilnim materialom sem izmeril električni tok v odvisnosti od električne napetosti. Meritve električnega toka sem izvedel tudi pri električnih napetostih kadar le-ta pade pod nazivno napetost (12 V). Podatek ja potreben zato, da vemo, ali je zagotovljeno gretje tudi pri nižjih napetostih.

Za priključitev električne napetosti sem uporabljal ploskovne bakrene kontakte (dimenzije 180 x 8 mm)

3.5.4 Meritve električnega toka pri različnem številu impregniranih plasti

Od števila posameznih impregniranih slojev je odvisna električna prevodnost. Ravno tako je električna prevodnost odvisna od sestave kompozita ogljikovih nanocevk. Število impregniranih plasti sem postopoma povečeval, preverjal električno prevodnost, ob tem pa izvajal testiranja gretja. Potreben je bil električni tok vsaj 0,1 A, da se je vzorec začel segrevati.

3.5.5 Meritve električnega toka pri natezni obremenitvi

Tekstilni material avtomobilskega sedeža je obremenjen z natezno silo, kljub temu, da je vpet v togi nosilec sedeža. Ker se ta obremenitev natega tekstilnega materiala pojavi, sem testiral vzorec pri natezni obremenitvi, pri tem sem meril električni tok ter zasledoval površinske poškodbe impregnirane plasti na tekstilnem materialu.

3.5.6 Meritve gretja pri natezni obremenitvi

Pri meritvah z natezno obremenitvijo sem meril tudi segrevanje tekstilnega materiala. Ker se pri natezni obremenitvi pojavijo poškodbe tekstilnega materiala, sem preverjal, pri kateri natezni obremenitvi je tekstilni material še sposoben dovolj dobrega gretja.

3.5.7 Merjenje toplotnih območij z IR kamero

Toplotne cone pri segrevanju sem preveril tudi z IR kamero. Na električnih kontaktih je takoj po priključitvi električne napetosti segrevanje najbolj intenzivno. Preverjal sem, kako se porazdeli toplotna cona po celotnem vzorcu tekstilnega materiala.

3.5.8 Merjenje maksimalnih možnih temperatur segrevanja in maksimalnega časa segrevanja

Meritve sem izvedel tudi za preverjanje možnih maksimalnih temperatur. Čeprav te temperature niso potrebne, so zanimive s tehnološkega stališča, saj lahko s sestavo kompozita ogljikovih nanocevk reguliramo maksimalno temperaturo segrevanja tudi s cenovnega vidika.

3.5.9 Pregled vzorcev z elektronskim mikroskopom

Pregledali smo sestavo kompozita, ter oprijem na tekstilni material, ki smo ga preverili z elektronskim mikroskopom.

3.5.10 Meritve toplotne prevodnosti v komori

V posebni komori smo preverili toplotno prevodnost treh vzorcev tekstilnih materialov. Podatek smo primerjali med izmerjenimi toplotnimi točkami ter meritvami z IR kamero.

Poglavje 4

Toplotna in električna prevodnost

4.1 Toplotna prevodnost

Toplota prehaja iz delov z višjo temperaturo na dele z nižjo temperaturo. Toplotni tok je sorazmeren negativnemu gradientu temperature.

$$\vec{j} = -\lambda_T \, grad \, T$$

Sorazmerni faktor λ_T imenujemo koeficient toplotne prevodnosti (enota W/mK) in je različen za različne snovi. Kovine so dobri toplotni prevodniki, električni izolatorji pa slabi toplotni prevodniki. Toplotni koeficient λ_T in koeficient električne prevodnosti σ_T sta povezana z razmerjem, določenim z Wiedermann-Franzovim zakonom [81]:

$$\frac{\lambda_T}{\sigma_T} = LT$$

Kjer je konstanta L poznana kot Lorenzovo število [81].

$$L = \frac{\lambda_T}{\sigma_T T} = \frac{\Pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2{,}44 \text{ x } 10^{-8} \ \ (\text{W}\Omega \, K^{-2})$$

Proporcionalnost razmerja $\frac{\lambda_T}{\sigma_T}$ v odvisnosti od temperature je odkril Ludvig Lorenz [82].

Tekstilni materiali spadajo med izolatorje, poznane so lastnosti prevodnosti toplotnih izolatorjev, podatek za les je 0,3 $\text{W}m^{-1}K^{-1}$; za pluto 0,0 45 $\text{W}m^{-1}K^{-1}$, za primerjavo ogljikove nanocevke imajo toplotno prevodnost 2000 - 6000 $\text{W}m^{-1}K^{-1}$ in električno prevodnost 10^2-10^6 $\text{S} \cdot m^{-1}$ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)[83].

4.2 Električna prevodnost in upornost

Cilj je bil doseči prevodnost tekstilnega materiala oziroma na kakšen način ga oplemenititi s takšnim kompozitnim materialom, da bo dosežena optimalna poraba energije pri raznovrstnih pogojih uporabnikov [84],[85],[86].

Raziskujemo oplemeniten tekstilni material, ki bo imel takšno električno prevodnost oziroma upornost, da bo omogočeno optimalno gretje glede na porabo električne energije.

Razmerje med električno napetostjo in električnim tokom podaja Ohmov zakon, kar imenujemo električno upornost, podano z enačbo:

$$R = \frac{U}{I}$$

Kjer je:

R električna upornost, podana v Ohmih [Ω]

U električna napetost, podana v Voltih [V]

I električni tok, podan v Amperih [A]

Recipročna vrednost električne upornosti je električna prevodnost, podana z enačbo:

$$G = \frac{1}{R}$$

Kjer je G električna prevodnost podana v Simensih (oznaka S)

Kadar nas zanimajo lastnosti posameznih materialov, govorimo o specifični električni upornosti in specifični električni prevodnosti, ki ju definiramo:

Upornost vodnika s prerezom $1m^2$ in dolžine 1 m pri temperaturi 20 ° C, imenujemo specifična električna upornost, podana z enačbo

$$\rho = R\frac{A}{l} \quad \left(\Omega \frac{m^2}{m} = \Omega \text{ m} \right)$$

Specifična električna prevodnost je recipročna vrednost specifične električne upornosti, podana z enačbama:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad \left(\frac{m}{\Omega.m^2} = \frac{S}{m} \right)$$

Kjer je ρ specifična električna upornost, podana v Ωm; σ specifična električna prevodnost, podana v S/m (Simensi na meter).

Preglednica specifične električne upornosti in specifične električne prevodnosti nekaterih prevodnikov [87].

Za primerjavo posameznih podatkov prikažemo nekatere vrednosti kovin in zlitin, nekatere od teh bi lahko uporabili pri sestavi kompozita, tabela 4.1 in 4.2.

Tabela 4.1: Preglednica električne specifične upornosti in prevodnosti nekaterih kovin in zlitin

Snov pri 20°C	Specifična električna upornost ρ (Ωm) 10^{-6}	Specifična električna prevodnost (S/m)10^6	Faktor glede na baker
Srebro	0,016	61	1,05
Baker	0,018	58	1,00
Zlato	0,022	43	0,74

Aluminij	0,028	36	0,62
Platina	0,0106	9,4	0,16
Železo	0,100	10	0,17
Volfram	0,055	29	0,31

(vir Fakulteta za elektrotehniko OET-1, 2014)

Upornost nekaterih snovi:

Zaradi primerjave vrednosti prikažemo podatke nekaterih snovi:

Tabela 4.2: Upornost izolatorjev in nekaterih snovi

Snov pri 20º	Specifična električna upornost ρ (Ωm)
Porcelan	10^{12}…..10^{18}
Polivinilklorid (PVC)	10^{10}…..10^{14}
Les	10^{8}…….10^{15}
Steklo	10^{9}……..10^{15}

4.3 Odvisnost električne prevodnosti in upornosti od dimenzij vodnika

Električna upornost vodnika v odvisnosti od preseka in dolžine:

$$R = \rho \frac{l}{A} \ (\Omega) \ ; \qquad \rho(\ \Omega\ mm^2/\text{m}\ )\ ;\ l(\text{m})\ ;\ A(\ mm^2)$$

Električna prevodnost vodnika v odvisnosti od preseka in dolžine:

$$G = \sigma\ \frac{A}{l}\ (\text{S})\ ; \qquad \sigma\ (\text{m}/\Omega\ mm^2\ );\ A\ (\ mm^2\ );\ l(\text{m})$$

Upornost vodnika, v našem primeru tekstilnega materiala oplemenitenega s kompozitom ogljikovih nanocevk, je odvisna od specifične električne upornosti ρ oziroma od specifične električne prevodnosti σ, dolžine l in preseka A.

4.4 Odvisnost električne prevodnosti in upornosti od temperature

Na vrednost električne upornosti vpliva temperatura. Z njenim višanjem lahko pri določenih materialih upornost narašča (baker, aluminij), pri drugih pa pada (oglje). Vzrok za vpliv temperature na električno upornost je v toplotni energiji, ki jo sprejmejo atomi. Povzroča njihovo vibriranje okoli ravnotežne lege, s tem pa povzroča povečanje njihovih trkov. Višja frekvenca trkov posledično zmanjšuje povprečno hitrost nabitih delcev, manjšo gostota toka in električnega toka posredno pa zmanjšuje tudi električno prevodnost [88].

Če odvisnost električne upornosti od temperature v omenjenem območju zapišemo matematično, dobimo linearno enačbo:

$$R(T) = k_1 . T + k_2$$

Kjer sta k_1 in k_2 z meritvami določeni konstanti. Če vstavimo vanjo temperaturo 20 stopinj Celzija (temperatura prostora), dobimo:

$$R(T_{20}) = k_1 . T + k_2$$

In če izraza združimo, izostane konstanta k_2:

$$R(T) = R(T_{20}) + k_1 .(T - T_{20}) = R(T_{20}) . 1 + (T - T_{20}) . \frac{k_1}{R(T_{20})})$$

Količnik $\frac{k_1}{R(T_{20})}$ določa poleg izmerjene konstante k_1 še temperatura v avtomobilu ali v prostoru; imenujemo ga temperaturni koeficient. Z njim pridemo do končne formule:

$$R(T) = R (T_{20}). (1 + \alpha (T - T_{20}))$$

Če iz enačbe, ki podaja linearni potek upornosti prevodnega materiala v odvisnosti od temperature, izrazimo temperaturni koeficient α, dobimo sledeče:

$$\alpha = \frac{\triangle R}{R_{20} - \triangle T} = \frac{(R_T - R_{20})}{R_{20} . (T - T_{20})}$$

Temperaturni koeficient upornosti je enak relativni spremembi upornosti, če se temperatura spremeni za 1 °C oziroma za 1 K (kelvin). Enota za podajanje temperaturnega koeficienta α je 1 na Kelvin (1/K) ali K^{-1} [89], [90].

Temperaturni koeficienti kovin so pozitivni. V razpredelnici izstopata grafit in oglje, saj imata blizu sobne temperature koeficienta celo negativna, pri višjih temperaturah pa sta tudi ta pozitivna. Pri izdelavi električnih uporov stremimo k temu, da je njihova upornost kar najbolj temperaturno neodvisna, zato da je tudi delovanje električnih naprav temperaturno stabilno.

Prikaz temperaturnih koeficientov nekaterih snovi podajata tabela 4.3 in diagram 4.1.

Tabela 4.3: Temperaturni koeficient α za različne prevodnike

Snov	$\boldsymbol{\alpha}$ **/** $\boldsymbol{K^{-1}}$
Aluminij	0,0049
Baker	0,0039
Cink	0,0035
Konstantan	0,00003
Kositer	0,0042
Manganin	0.00001
Medenina	do 0,007
Nikrom	0,0002
Srebro	0,0036
Volfram	0,0045
Železo	0,0062

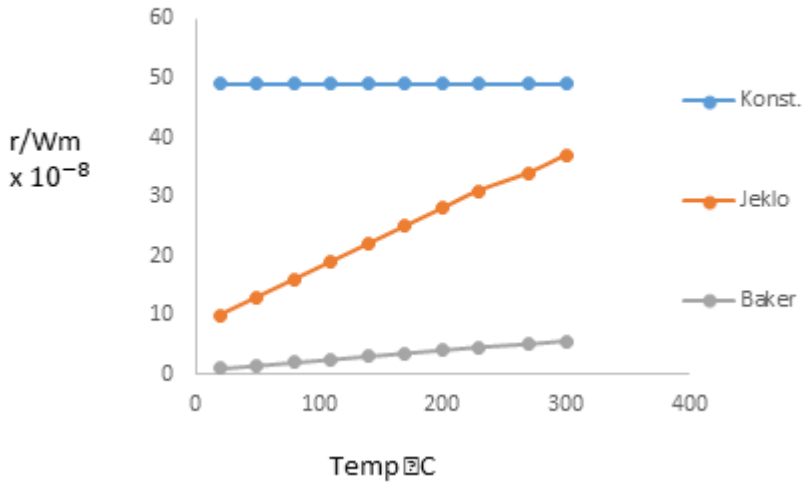


Diagram 4.1: Specifična upornost pri različnih temperaturah.

Pri raziskavah sem preveril tudi spremembo električne prevodnosti pri spremembi temperature. Priprava za testiranje vzorcev to omogoča.

Poglavje 5

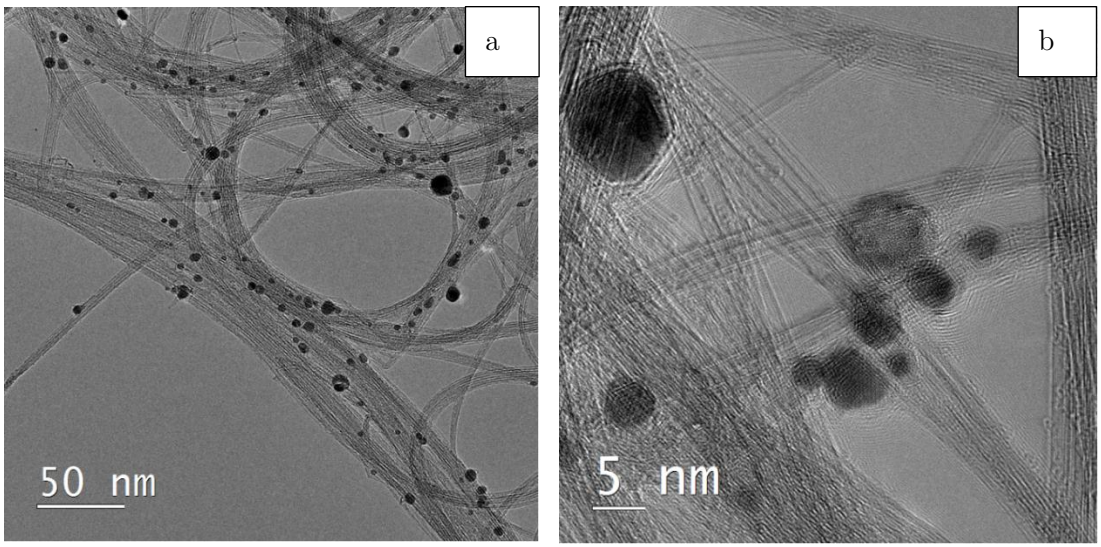
Rezultati in diskusija

5.1 Mikrostrukturne preiskave impregniranega tekstilnega materiala z vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom

5.1.1 Ogljikova in polianilinska nanovlakna

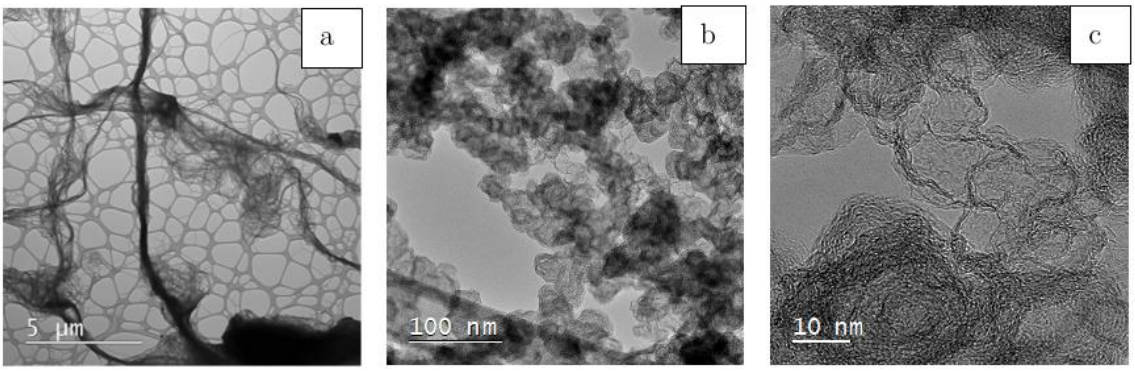
Da bi preverili dolžino, obliko in sestavo ogljikovih in polianilinskih nanovlaken, smo jih preiskali z metodami presevne elektronske mikroskopije.

Na Slika 5.1.a,b sta prikazana TEM posnetka ogljikovih vlaken, iz katerih lahko razberemo, da gre dejansko za vlakna z enojno steno (SWCNT Single wall carbon nanotube). Debelina vlaken je okoli 2 nm, dolžina pa več mikrometrov. Opazni so tudi nanodelci, za katere smo z EDXS spektroskopijo ugotovili, da gre za železove delce, ki jih proizvajalec najverjetneje uporablja kot katalizator pri rasti ogljikovih nanocevk.



Slika 5.1: TEM posnetka (svetlo polje) enostenskih ogljikovih nanocevk pri dveh različnih povečavah (TUBALL-OCSiAl).

Slika 5.2 prikazuje polianilinska vlakna, ki so dolga več deset mikrometrov in med seboj prepletena. Osnovne niti v vlaknih so debeline nekaj nanometrov.

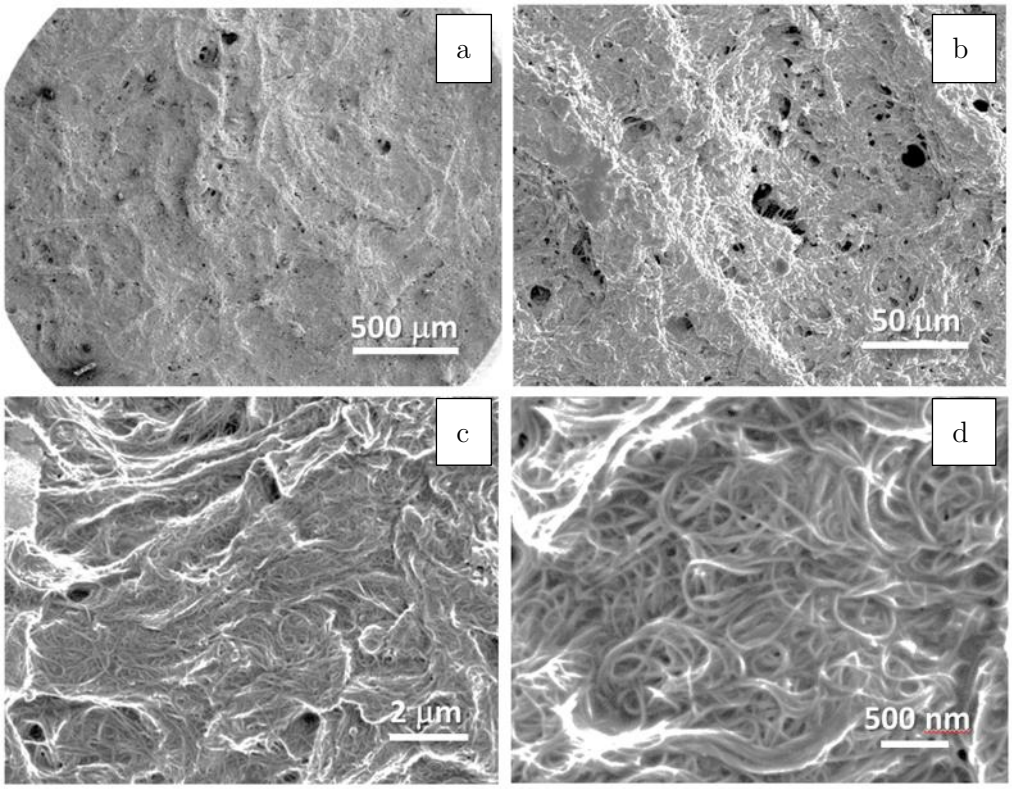


Slika 5.2: TEM posnetki (svetlo polje) polianilinskih vlaken na ogljikovi mrežici pri različnih povečavah.

5.2 Površina tekstilnih materialov po nanosu kompozitnega prevodnega sloja

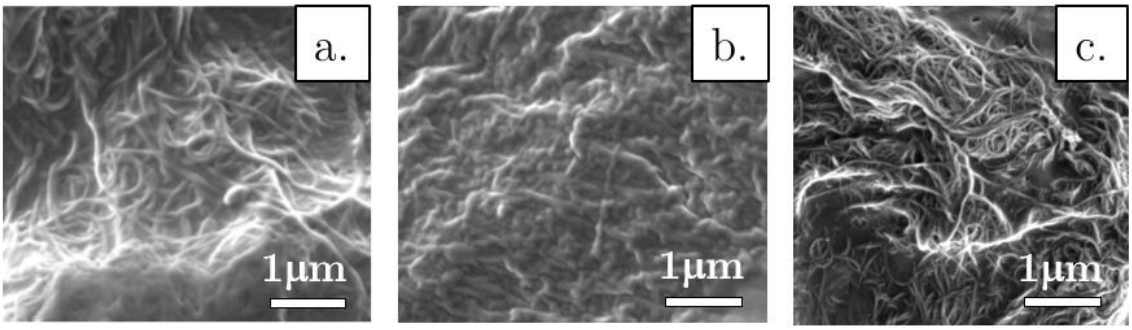
Po večkratnem nanosu prevodnega sloja na različnih materialih smo površino raziskovali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Pregledovali smo predvsem parametre, kot so hrapavost, poroznost, porazdelitev ogljikovih nanovlaken in prisotnost defektov (razpok, nepokritih predelov itd.). Na sliki 5.3 je primer površine bombažnega platna, na katerega smo nanesli 10 slojev kompozitnega premaza. Pri majhnih povečavah, slika 5.3. a, se vidi, da je površina precej hrapava, kar v veliki meri prispeva osnovni material, nekaj pa tudi snopi ogljikovih nanovlaken. Pri vmesnih povečavah slika 5.3.b,c se vidijo pore, ki omogočajo prepustnost (»zračnost«) tega materiala. Pri visokih povečavah 5.3.d pa se vidijo že snopiči posameznih ogljikovih nanovlaken, ki so med seboj prepleteni, enakomerno pokrivajo površino in tvorijo zanke. Tovrstna porazdelitev vlaken nakazuje ohranitev prevodnosti tudi v primeru določenega raztezka tekstila pri natezni obremenitvi. Ostali materiali (kaširano platno, usnje, umetno usnje) kažejo podobno mikrostrukturo po nanosu prevodnega sloja.

Na sliki 5.4 so prikazane površine usnja 5.4.a, umetnega usnja 5.4.b in kaširanega platna 5.4.c. V vseh primerih so snopiči ogljikovih nanocevk enakomerno razporejeni po površini in tvorijo zanke.



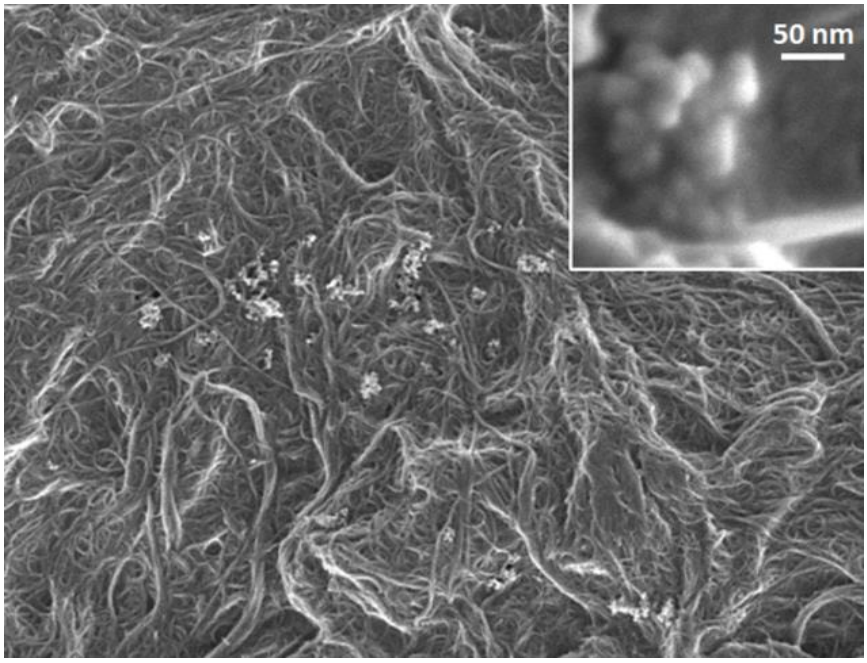
Slika 5.3: SEM posnetki površine bombažnega platna po desetih nanosih prevodnega sloja pri različnih povečavah.

Površina je še vedno precej porozna slika 5.4.b, ogljikova nanovlakna pa so med seboj prepletena in enakomerno razporejena po površini.



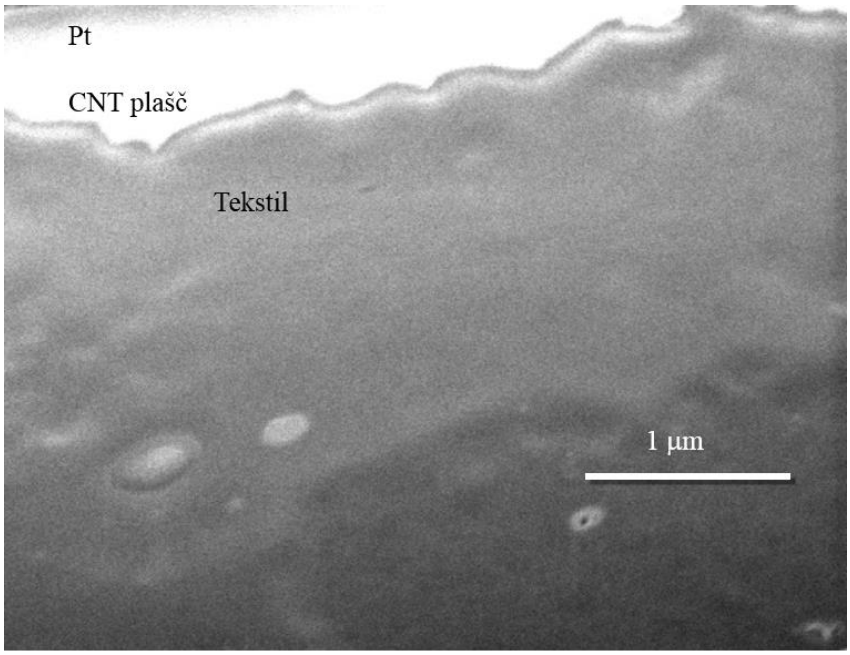
Slika 5.4: SEM posnetki površin usnja (a), umetnega usnja (b) in kaširanega platna (c).

V primeru, ko smo k osnovni recepturi poleg ogljikovih in polianilinskih vlaken dodali še nanodelce srebra, ki naj bi omogočili antibaktericidno delovanje, smo iz SEM posnetkov ugotovili, da so nanodelci sprijeti v nekaj 10 nm aglomerate, ki so enakomerno porazdeljeni po vsej površini. Primer nanodelcev srebra na bombažnem platnu je prikazan na sliki Slika 5.5. Nanodelci srebra tvorijo nekaj 10 nm velike agregate, ki so enakomerno razporejeni po površini. Vključena slika 5.5 (desno zgoraj) prikazuje agregat nanodelcev pri večji povečavi.



Slika 5.5: SEM posnetki površine bombažnega platna v primeru, ko so bili sestavi dodani nanodelci srebra.

Da bi ocenili debelino nanosov smo s pomočjo FIBa pripravili prečni presek vzorcev. Na sliki Slika 5.6 je primer preseka vzorca bombažnega platna, kjer se vidi, da je po desetih nanosih debelina plasti okoli 2 μm.



Slika 5.6: SEM posnetek preseka bombažnega platna z desetimi nanosi kompozitnega plašča. Debelina celotne obloge je okoli 2 μm.

Na osnovi SEM slik površin tekstilnih materialov z nanešenimi kompozitnimi sloji lahko zaključimo, da je ne glede na osnovni material površina enakomerno prekrita z ogljikovimi nanocevkami, ki tvorijo zanke, ki se med seboj prepletajo. Iz tovrstne morfologije lahko sklepamo, da bo električna prevodnost takega sloja visoka tudi v primeru raztezanja tekstila.

5.3 Testiranje prototipnih vzorcev

Prototipni vzorci velikosti 40x40 mm so bili impregnirani ali s postopkom ročnega nanosa ali pa s sitom v miniaturni izvedbi, slika 5.7. Z določitvijo kompozita ogljikovih nanocevk sem preveril nanos, obstojnost na tkanini ter izmeril električno prevodnost. Prvi vzorci niso bili električno prevodni, zato je bilo postopke treba ponoviti in sestaviti drugačno sestavo kompozita, kakor tudi izvesti drugačen način nanosa.

Slika 5.7: Prikaz nekaterih prototipnih vzorcev, pri katerih je bila dosežena električna minimalna prevodnost (električni tok pod 0,01 A). Izvedena impregnacija je bila z različnimi ogljikovimi nanocevkami.

Ker je postopek nanosa s sitom zelo težko izvesti na površini 40x40 mm, sem izvedel na vseh prototipnih vzorcih tudi nanos impregnacijo s sitom na površini 200x200 mm, vendar samo v pasu, ki je ustrezal prototipni širini vzorca (40 mm).

5.3.1 Analiza rezultatov prototipnih vzorcev z izvedeno impregnacijo s sitom

Na izbranih tekstilnih materialih sem izvedel impregnacijo s sitom, in sicer v vzdolžni in prečni smeri pri različni gostoti sit ter različnih sestavah kompozita ogljikovih nanocevk, tabela 5.1. Za nadaljnjo impregnacijo sem izbral ogljikove nanocevke TUBALL-MATRIX 201.

Tabela 5.1: Sestava in način impregnacije

VZOREC	VRSTA TEKSTILNEGA MATERIALA	DELEŽ (%) TUBALLMATRIX/EPOKSIVEZIVO	GOSTOTA SITA
1	KAŠIRANO PLATNO	10	100
2	USNJE	10	100
3	KAŠIRANO PLATNO	20	100
4	SKAJ	30	100
5	BOMBAŽNO PLATNO	20	100
6	SESTAVLJENA PENA	30	100
7	KAŠIRANO PLATNO	30	70
8	BOMBAŽNO PLATNO	20	70
9	BOMBAŽNO PLATNO	30	70
10	SESTAVLJENA PENA	30	70

Meritve električne prevodnosti sem opravil na vseh testnih vzorcih, rezultati meritev so bili kot vodilo in smernice, kako in na kakšen način nadaljevati postopek impregnacije ter s kakšno sestavo kompozita.

Po izvedeni impregnaciji sem pričel z meritvami električnega toka. Rezultati so prikazani v tabeli 5.2

Tabela 5.2: Rezultati meritev električne prevodnosti prototipnih vzorcev pri različnih električnih napetostih (število nanoasov osem, okrog 10 % CNT)

VZOREC	NAPETOST [V]	ELEKTRIČNI TOK [A]	UPORNOST [Ω]	MOČ [W]
KAŠIRANO PLATNO	12	0	0	0
KAŠIRANO PLATNO	24	0	0	0
USNJE	12	0,005	2 576	0,062
USNJE	24	0,012	2065	0,268
KAŠIRANO PLATNO	12	0	0	0
KAŠIRANO PLATNO	24	0	0	0
SKAJ	12	0	0	0
SKAJ	24	0	0	0
BOM.PLAT.-PREČNO	12	0	0	0
BOM.PLAT.-PREČNO	12	0,007	1820	0,074
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	24	0	0	0
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	24	0,015	1528	0,389
SESTAVLJENA PENA	12	0	0	0
SESTAVLJENA PENA	24	0	0	0
KAŠIRANO PLATNO	12	0	0	0
KAŠIRANO PLATNO	24	0	0	0
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	12	0,010	1271	0,126
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	24	0,036	669	0,892
BOM.PLAT.-PREČNO	12	0,134	82	1,650
BOM.PLAT.-PREČNO	24	0,180	130	4,675
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	12	0,003	4278	0,037
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	12	0,032	397	0,412
BOM.PLAT.VZDOLŽNO	24	0.012	2035	0,245
BOM.PLAT.-VZDOLŽNO	24	0,113	219	2,763
SEST. PENA-VZDOLŽ.	12	0,008	1867	0,117
SEST. PENA-PREČNO	12	0,013	1057	0,204

Iz tabele 5.2 je razvidno, da pri prvih postopkih impregnacije ni bilo električne prevodnosti pri sestavljeni peni in kaširanem platnu. Dobre rezultate električne prevodnosti pa dosega bombažno platno.

5.4 Opis prevodnosti s perkolacijsko teorijo

Električno prevodnost prototipnih vzorcev sem skušal razložiti s perkolacijskim načinom prevajanja. Električna prevodnost je po prvih testiranjih bila nična, vendar so me nadaljnja testiranja in prikazan trend rasti električne prevodnosti vodili v nadaljnje raziskovanje tako kompozitov ogljikovih nanocevk kakor tudi v izvedbo impregnacijskih postopkov-število nanosov, diagram 5.1.

Prikaz električne prevodnosti na bombažnem platnu v vzdolžni in prečni smeri je prikazan v spodnjem diagramu (podatki so iz tabele Tabela 5.2).

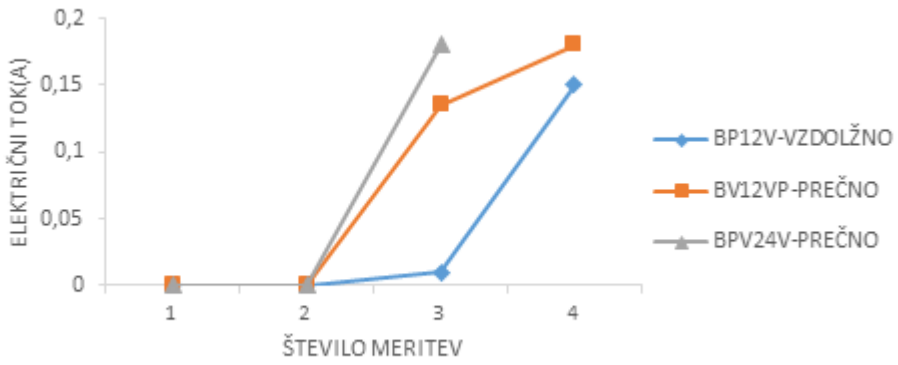


Diagram 5.1: Odvisnost električnega toka od števila meritev pri vzorcu iz bombažnega platna v vzdolžni in prečni smeri.

Iz diagrama5.1 je razvidno, da je električni tok pri tretji in četrti meritvi v prečni smeri narastel na 0,18 A, v vzdolžni smeri pa pri tretji in četrti meritvi na 0,113 A in 0,15 A.

5.5 Rezultati meritev in analiza rezultatov

Električni tok sem meril pri različnih električnih napetostih, pri različnih dolžinah testnega vzorca in pri različnem številu plasti. Meritve sem izvedel tudi pri natezni obremenitvi tekstilnega materiala, to je simulirana situacija, ki se pojavlja na avtomobilskem sedežu. Ker je cilj zastavljene naloge gretje tekstilnega materiala, sem izvedel tudi meritve gretja pri različnem številu impregniranih plasti, pri končnem številu impregniranih plasti ter pri natezni obremenitvi.

5.5.1 Rezultati meritev električnega toka pri različnih električnih napetostih

Različne električne napetosti se pojavijo pri različnih uporabnikih, zato je zajeto območje od predvidene najnižje električne napetosti do najvišje, diagram 5.2. Sprememba napetosti se pojavi tudi pri posameznem porabniku, zato so meritve izvedene tudi za primere, ko pride do padca napetosti.

Na vzorcu velikosti 200x 200 mm je bilo izvedenih dvanajst impregniranih plasti.

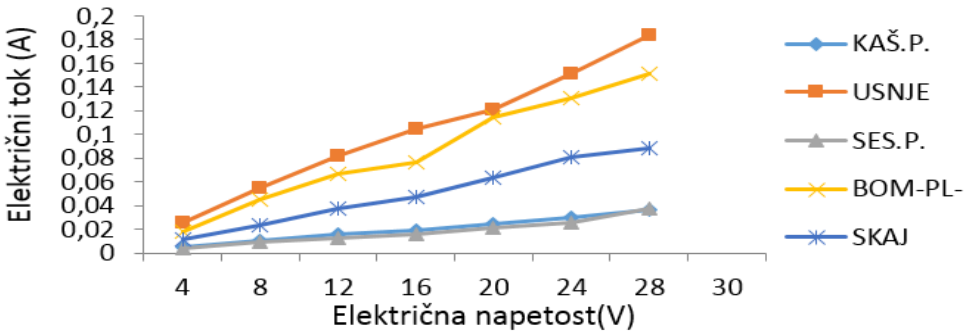


Diagram 5.2: Električni tok pri različnih električnih napetostih,število nanosov dvanajst.

Diagram 5.2 prikazuje rezultate testiranja tekstilnih materialov pri različnih napetostih, in sicer od 4 V do 28 V (najnižje napetosti za izvedbe ogrevanja v inteligentnih oblačilih).

5.5.1.1 Meritve električne prevodnosti pri različnih električnih napetostih pri dodatku polianilina

Meritve sem izvedel pri spremenjenem kompozitu ogljikovih nanocevk, in sicer k osnovni sestavini kompozita TUBALL MATRIX 201 in dvokomponentne epoksidne smole so bila dodana polianilinska vlakna, tabela 3.4. Impregniranih plasti je bilo dvanajst, diagram 5.3.

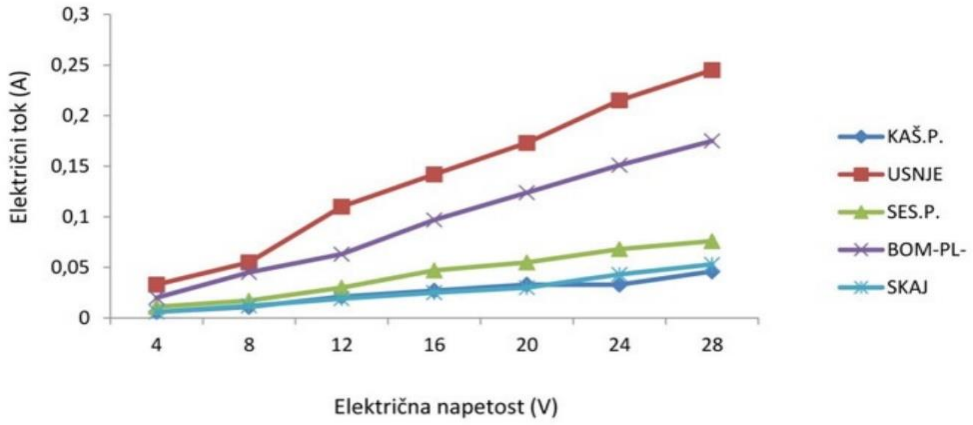


Diagram 5.3: Električni tok pri različnih električnih napetostih in z dodanim polianilinom, število nanasov dvanajst.

Iz diagrama 5.3 je vidno, da kaširano platno in usnje zaradi dodanega elektro prevodnega kompozita (dodano 1 %-volumsko), to je polianilina, dosegata bistveno boljšo električno prevodnost. Sestavljena pena, bombažno platno in skaj so bili impregnirani s

kompozitom ogljikovih nanocevk dvokomponentno akrilno smolo in dodanim prevodnim kompozitom (dodano 2 %-volumsko).

Postopek sem ponovil z različnimi sestavami kompozita ogljikovih nanocevk in različnimi dodanimi kompoziti. V tem primeru so bili dodani kompozitu nanosrebro in polianilin v različnih volumskih deležih. Nanosrebro sem dodal zaradi povečanja električne prevodnosti in antibakterijskega učinka.

Iz diagrama 5.3 je vidno, da tekstilni materiali sestavljena pena, bombažno platno in skaj brez dodanih kompozitov ne dosegajo električne prevodnosti v zadovoljivi vrednosti . Sestavljena pena z dodanim prevodnim kompozitom v minimalni količini (3%) povečuje električno prevodnost. Bombažnemu platnu in skaju sem dodal v kompozit ogljikovih nanocevk kompozit Sigma Aldrich, vendar se električna prevodnost ni izboljšala, kvečjemu se je celo nekoliko znižala.

Najvišjo vrednost električnega toka pri električni napetosti 28 V sem dosegel pri usnju, kjer je znašal električni tok 0,245 A in pri bombažnem platnu pa 0,175 A.

Pri 12 V znaša električni tok pri usnju 0,11 A, pri bombažnem platnu pa 0,063 A.

5.5.2 Rezultati meritev električnega toka pri različnih dolžinah

Električni tok je najbistvenejši parameter v funkciji gretja tekstilnega materiala.

Izvedel sem več različnih meritev električnih veličin kakor tudi postopkov impregnacije.

Poizkuse sem izvedel na dodatnih vzorcih. Nekaterih sestavin kompozita ogljikovih nanocevk z dodatnim kompozitom (na primer $C_3\ H_2$) ni bilo možno sestaviti v takšno zmes, da bi lahko pripravil primerno viskoznost za impregnacijo.

Dodatne meritve sem izvedel z dvanajstimi nanosi in dodanim polianilinom na vseh tekstilnih vzorcih ter primerjal električni tok pri različnih dolžinah. Meritve sem izvedel zato, da sem prišel do podatka, na kateri dolžini se pojavi minimalna električna prevodnost, diagram 5.4.

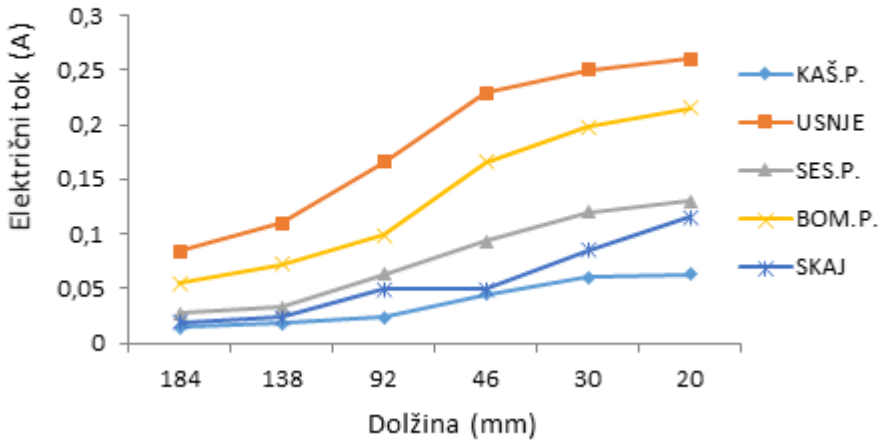


Diagram 5.4: Električni tok pri različnih dolžinah meritev, število nanosov dvanajst.

Iz diagrama 5.4 se vidi, da se je z dodanim kompozitom polianilin k kompozitu ogljikovih nanocevk (v količini 2 % glede na ogljikove nanocevke) bistveno izboljšal električni tok. Električni tok je bil merjen pri električni napetosti 24 V ter na spreminjajočih razdaljah po celotni dolžini vzorca. Dolžina, pri kateri se električni tok pri dvanajstih plasteh prične dvigovati, je cca. 90 mm. Usnje in bombažno platno po električni prevodnosti izstopata od ostalih treh materialov. Električni tok pri usnju je 0,26 A, pri bombažem platnu pa 0,215 A. Električni tok pri ostalih treh materialih na tej dolžini je od 0,03 do 0,055 A.

Iz tega zaključim, da je treba povečati število impregniranih plasti in sestavo kompozita ogljikovih nanocevk s prevodnim kompozitom (polianilin).

5.5.3 Rezultati meritev pri različnem številu plasti

Meritve električne prevodnosti sem izvedel po vsakem izvedenem nanosu impregnacije na tekstilni material. Meritve sem izvajal po tem, ko je posamezen sloj ali več impregniranih slojev postalo stabilnih, to je dovolj posušenih, da ni prihajalo do nepotrebnih poškodb.

S spreminjanjem števila plasti sem spreminjal tudi električno napetost, diagram 5.5. Impregnirana plast je vsebovala ogljikove nanocevke in dodanimi kompozit na osnovi polianilina.

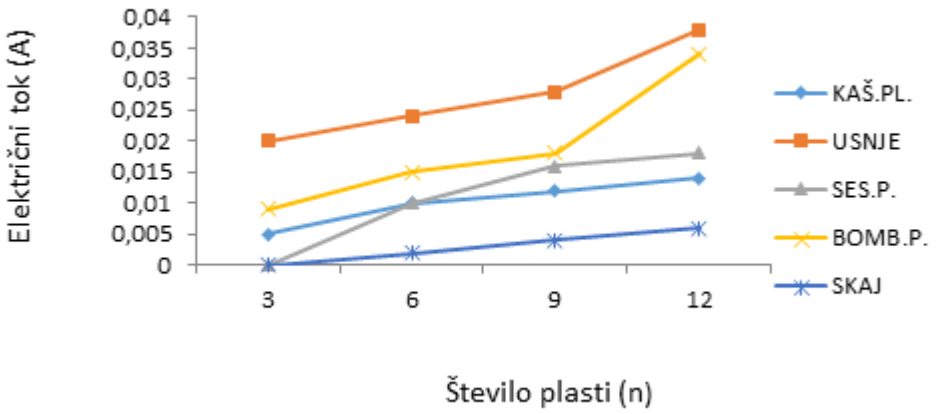


Diagram 5.5: Električni tok pri številu impregniranih plasti 3 do 12.

S številom impregniranih plasti se povečuje električna prevodnost in s tem električni tok. Po 12 plasteh električni tok še ni takšen, da bi lahko vzpostavili zadovoljivo gretje tekstilnega materiala. Uporabljen je bil osnovni kompozit, to so ogljikove nanocevke in dvokomponentna epoksi smola. Električni tok je bil med 0,006 do 0,038 A.

Ker električne lastnosti takega kompozita niso bile zadovoljive, sem pripravil nov kompozit, kjer sem dodal še prevodna organska vlakna (polianilin).

Kompozit ogljikovih nanocevk TUBAL-MATRIX 201, dvokomponentne akrilne smole in prevodnega kompozita sem pripravil v volumskem razmerju 25/75/ 5.

Postopek meritev električne prevodnosti novega kompozita (z dodatkom polianilina) sem spremljal po plasteh oziroma skupinah plasti, diagram 5.6. Po izvedbi nanosa vsaj dveh zaporednih plasti sem vzorec sušil v tunelskem sušilnem stroju.

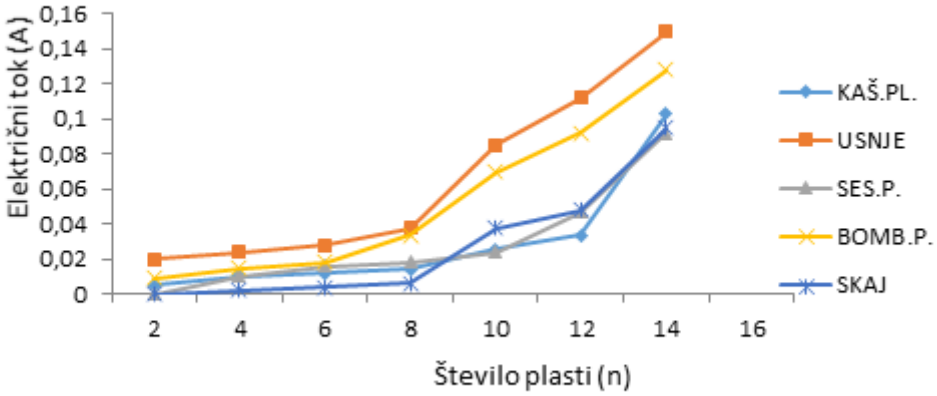


Diagram 5.6: Električni tok vzorcev pri različnem številu plasti in z dodanim polianilinom.

Iz diagrama 5.6 je vidno, da se električna prevodnost prične strmo povečevati pri številu plasti, večjem od osem. Kompozit ogljikovih nanocevk sem pripravil s prevodnim kompozitom pri vseh tekstilnih materialih. Kompozit ogljikovih nanocevk dodan s prevodnim kompozitom bistveno poveča električno prevodnost. Dodane komponente kompozita so bile polianilin (v količini 1,5 %), nanosrebro (v količini 0,1 %). Sestavo kompozita sem pripravil za vsak tekstilni material posebej.

Naslednji dvig prevodnosti je pri številu impregniranih plasti dvanajst. V primerjavi z diagramom 5.5 se vidi, da se dvig električne prevodnosti prične pri električni napetosti nad 16 V oziroma pri 20 V (za ostale tri tekstilne materiale).

Podatek za impregnirano usnje in bombažno platno s štirinajstimi plastmi in električno napetostjo 16 V je električni tok pri usnju 0,15 A, pri bombažnem platnu pa 0,128 A.

Električna upornost za usnje znaša 106 Ω, za bombažno platno pa 125 Ω, medtem ko za kaširano platno, sestavljeno peno in skaj 210 Ω.

5.6 Rezultati meritev temperature pri različnem številu impregniranih plasti

Cilj in hkrati želeni rezultat impregnacije tekstilnega materiala s kompozitom ogljikovih nanocevk je zadostna električna prevodnost, ki bi ob priključitve električne napetosti omogočala uporovno gretje tekstilnega materiala. Razvoj sestave takšne tkanine, ki bo omogočala gretje je odvisen od več parametrov, to je samih lastnosti tkanine, kompozita ogljikovih nanocevk, viskoznosti kompozita, ter izvedbe sitotiska. Razvojne aktivnosti morajo biti zajete v interdisciplinarnem pristopu.

Tekstilni materiali so po sestavi zelo različni, zato je bilo treba izvesti toliko več razvojnih aktivnosti tako pri določanju sestave kompozita kakor tudi pri načinu in izvedbi impregnacije. Na impregnacijo pomembno vplivajo gostota tkanja, debelina tkanine, oprijemljivost, poroznost in obstojnost.

Da sem prišel do optimalnega stanja, sem meritve izvajal pri različnem številu plasti tako pri iskanju kompozita kakor tudi pri načinu in izvedbi impregnacije za vseh pet vzorcev.

Ko so podatki meritev električne prevodnosti nakazovali smeri k želenim rezultatom, sem izvedel tudi meritev gretja pri različnem številu impregniranih plasti na tekstilnem materialu. Ugotovil sem najnižje vrednosti električne prevodnosti, pri katerih se vzpostavi gretje (to je pri električnem toku 0,08A), ter minimalno število impregniranih plasti (to je 8 plasti) in pričel z meritvami gretja petih vzorčnih tekstilnih materialov.

Na vzorcu 200 x 200 mm so bili nameščeni točkovni temperaturni senzorji, (temperaturne točke) s katerimi sem meril temperaturo segrevanja. Senzorji so bili razporejeni tako, da je bila zajeta celotna površina vzorca.

Električno prevodnost sem izboljševal z dodanimi prevodnimi kompoziti.

Temperature posameznih tekstilnih materialov so sledeče.

5.6.1 Kaširano platno

Prve plasti impregnacije kaširanega platna so bile izvedene z manjšo viskoznostjo, da je bila adhezivnost na osnovno površino čim boljša. Izvedeno je bilo osem impregniranih plasti, električna napetost je bila 16 V, diagram 5.7.

Prikaz meritve temperaturnih točk:

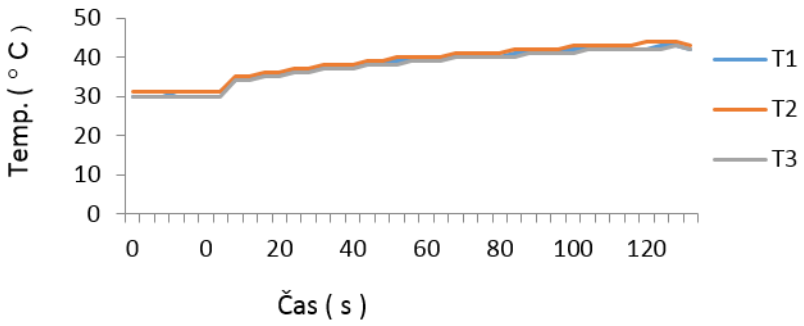


Diagram 5.7: Gretje kaširanega platna pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji).

Iz diagrama 5.7 je razvidno, da se temperatura gretja po določenem času ne povečuje, ampak obdrži konstantno vrednost. Če primerjamo rezultate meritev električne prevodnosti po plasteh in pri različnih napetostih, vidimo, da se pri napetosti 12 V in številu plasti 8 prične povečevati električna prevodnost, na tej točki pa se prične tudi gretje. Čas segrevanja od 30 °C do 45 °C je bil 128 sekund.

5.6.2 Usnje

Segrevanje pri osmih plasteh je pomembno zaradi kontrole sestave kompozita ogljikovih nanocevk ter zaradi postopka impregnacije glede na to, da se usnje razlikuje od ostalih tekstilnih materialov, diagram 5,8.

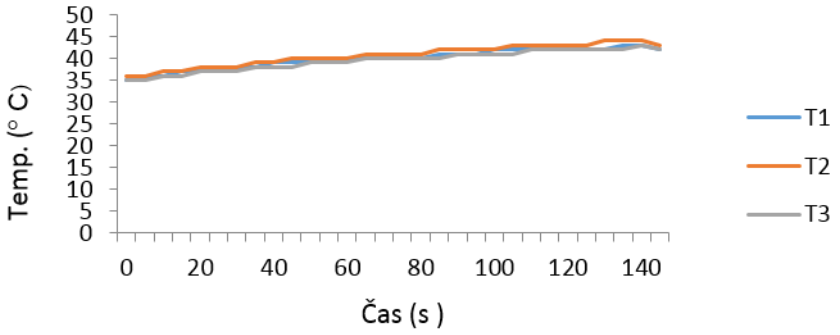


Diagram 5.8: Gretje usnja pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature izmerjene s tremi različnimi senzorji).

Temperaturo segrevanja, diagram 5.8 sem pričel pri 35 °C do maksimalne temperature segrevanja. Primerjava z diagrami električne prevodnosti nam pokaže, da je trend električne prevodnosti pri 12 V nekoliko položnejši, medtem ko se pri številu plasti 8 prične hitreje dvigati. Z dodanim prevodnim polianilinom se električna prevodnost poveča na 0,1 A. Čas segrevanja do temperature 44 °C je bil 140 sekund.

5.6.3 Sestavljena pena

Impregnacija z dvokomponentno epoksi smolo (ECO Plastigloss) kot vezivnim lepilom, kar uporabljajo v tiskarski industriji pri tiskanju na tkanino, se je pokazala kot ustrezna. Meritve pri osmih impregniranih plasteh ogljikovih nanocevk sem preveril zato, da sem ugotovil ali bo gretje pri sestavljeni peni možno izvesti, ter izvedel dodatne impregnirane plasti.

Električna prevodnost do plasti 8 je bila zelo slaba (pod 0,05 A), pri povečanem številu impregniranih plasti na deset pa se je električna prevodnost pričela povečevati. Električna napetost je bila 12 V, vendar tudi pri spremenjeni električni napetosti (16 V) ni viden bistven dvig električne prevodnosti, zato sem kompozitu ogljikovih nanocevk dodal še prevodni kompozit (polianilin), diagram 5.9.

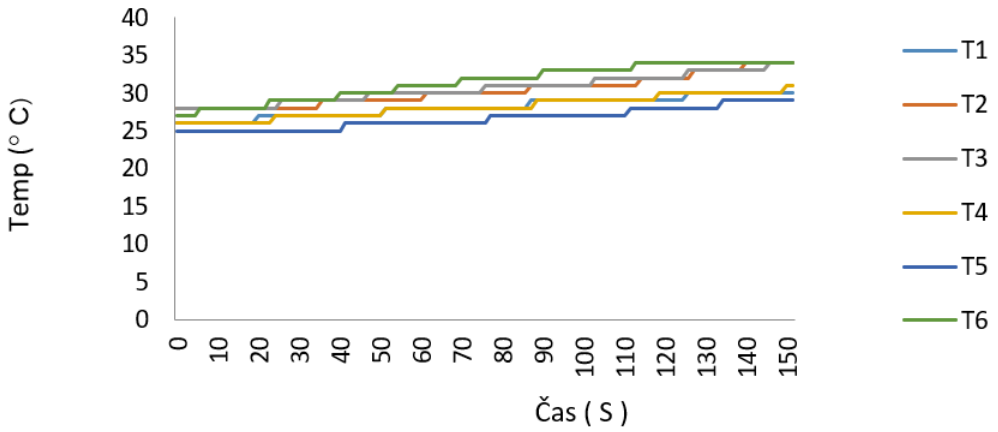


Diagram 5.9: Gretje sestavljene pene pri desetih plasteh (T1, T2,T3,T4,T5 in T3 so temperature, izmerjene s šestimi različnimi senzorji).

Iz diagrama 5.9 je razvidno, da je gretje do temperature 34 °C zelo neenakomerno ter tudi časovno zelo neintenzivno. Pri desetih plasteh se prične nekoliko hitreje dvigati, vendar še vedno prepočasi. Sestava kompozita v tem primeru je bila z osnovnimi nanocevkami in dvokomponentno epoksi smolo, ko pa sem dodal komponento prevodnega kompozita, se je trend naraščanja temperature nekoliko spremenil, vendar še bistveno premalo za segrevanje.

Temperatura segrevanja od 27 °C do 34 °C je bila cca. 150 sekund. Nadaljnji preizkusi in tudi meritve so bili opravljeni s pridobljenimi dodatnimi tekstilni materiali sestavljene pene, ki se uporablja za avtomobilske sedeže. Iskal sem najustreznejšo sestavljeno peno, s katero bo možno doseči ustrezno gretje.

5.6.4 Bombažno platno

Impregnacija kompozita ogljikovih nanocevk na bombažno platno je zelo dobra, ker to omogoča sama struktura tkanja. Impregnacija kompozita ogljikovih nanocevk je bila izvedena z dodanimi vezivnimi kompoziti v obliki akrilne smole ter tudi z dodanim prevodnim kompozitom (polianilin). Električna napetost je bila 12 V, število impregniranih plasti je bilo osem, diagram 5.10.

Električna prevodnost je bila 0,085 A.

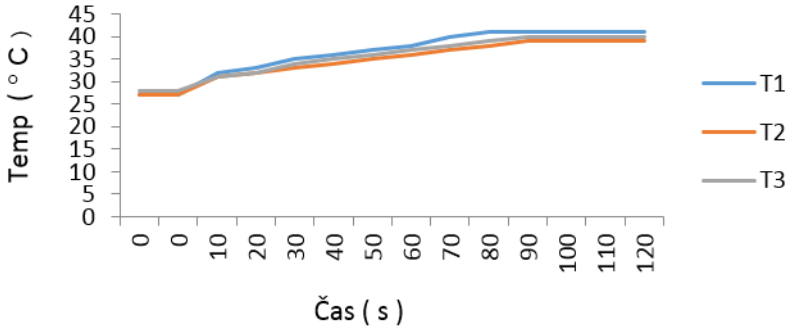


Diagram 5.10: Gretje bombažnega platna pri osmih plasteh (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji).

Iz diagrama 5.10 vidimo, da segrevanje poteka zelo enakomerno od temperature 25 °C do temperature 41 °C, kjer temperatura več ne narašča. Trend naraščanja električne prevodnosti prične pri številu plasti 8. Bistvena izboljšava električne prevodnosti pa je z dodanimi prevodnimi kompoziti. Čas segrevanja od temperature 25 °C do cca. 41 °C je okrog 120 sekund.

5.6.5 Skaj

Impregnacija skaja je bila izvedena s kompozitom ogljikovih nanocevk z dvokomponentnim epoksi vezivom na neobdelani (nebarvani) strani.

Izvedenih je bilo deset impregniranih plasti, električna napetost je bila 16 V, diagram 5.11.

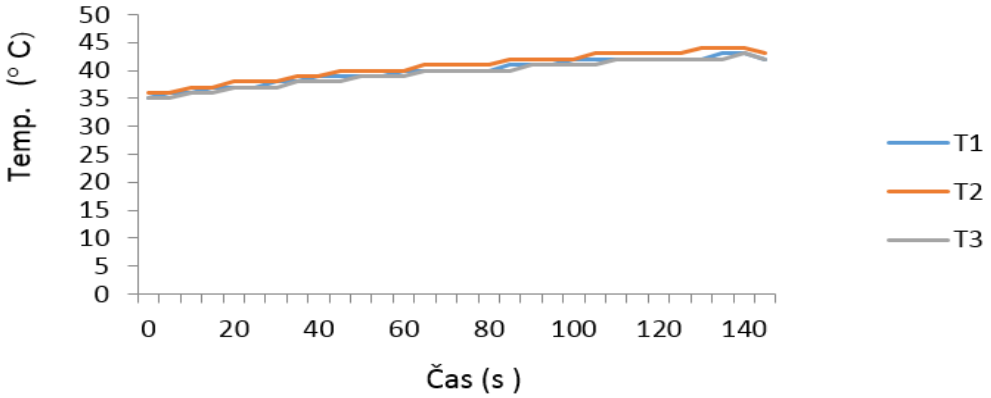


Diagram 5.11: Gretje skaja pri osmih plaste (T1, T2 in T3 so temperature, izmerjene s tremi različnimi senzorji).

Iz diagrama 5.11 je vidno, da je gretje samo do okrog 43 °C in po tej doseženi temperaturi ne narašča. Impregnacija ogljikovih nanocevk ni dovoljšna; povečati je bilo treba število impregniranih plasti in spremeniti sestavo kompozita. Ker je bila električna prevodnost premajhna, je bilo treba povečati vsebnost ogljikovih nanocevk in tudi prevodnega kompozita. Dosežena električna prevodnost je znašala 0,03 A.

5.6.6 Analiza rezultatov temperaturnih točk pri različnem številu impregniranih plasti

Pri vseh petih tekstilnih materialih sem dosegel gretje pri osmih impregniranih plasteh, razen pri sestavljeni peni in skaju pri desetih impregniranih plasteh. Zaradi toplotne upornosti tekstilnih materialov je treba doseči višjo temperaturo na impregnirani površini, da bi na zunanji površini bila zadovoljiva temperatura.

Električni tok pri usnju in bombažnem platnu je znašal 12 V, pri kaširanem platnu, sestavljeni peni in skaju pa 16 V.

Maksimalna temperatura izmerjena na senzorjih je bila pri osmih impregniranih plasteh 45 °C, povprečna pa okrog 40 °C.

Najboljšo električno prevodnost doseže usnje in bombažno platno, in sicer 0,1 A in 0,075 A, medtem ko kaširano platno, sestavljena pena in skaj cca. 0,03 A.

5.7 Rezultati meritev s končnim številom impregniranih plasti ter dodanim polianilinom

Testne vzorce vseh petih tekstilnih materialov sem pripravil s končnim (najvišjim) številom impregniranih plasti ter pripravil najustreznejši kompozit ogljikovih nanocevk. Impregnacija je bila izvedena s sitotiskom. Kompozit ogljikovih nanocevk je bil kot najustreznejši v sestavi TUBALL-OCSiAl ogljikove nanocevke in dvokomponentna epoksidna smola Eco Plastigloss. Redčenje z Eco Plastigloss razredčilom je bilo potrebno zaradi pravilne viskoznosti. S tem ko je kompozit postal redkejši, je bilo treba izvesti več plasti impregnacije, da sem s končnim slojem dosegel ustrezno električno prevodnost (pri toku min 0,1 A do 1 A).

Število impregniranih plasti ni pri vseh tekstilnih materialih enako, kar se je pokazalo pri testiranju prototipnih vzorcev ter pri testiranju pri različnem številu impregniranih plasti. Adhezivnost kompozita na tekstilni material je bila na raznolikost izbranih tekstilnih materialov različna, zato je bilo treba prilagajati tudi vezivni kompozit lepilo. Testni vzorci so bili velikosti 200x200 mm. To je površina, na kateri že lahko zaznamo učinek gretja. Gretje sem spremljal tako, da sem na površino 200x200 mm namestil do šest senzorjev za merjenje temperature. Število senzorjev sem lahko prilagajal. Z razporeditvijo senzorjev sem hotel preveriti, če je temperatura po celotni površini enakomerno porazdeljena. Pripravljeni kompoziti ogljikovih nanocevk z neustreznimi dodatnimi kompoziti so bili v prvih poizkusih takšni, da je bil tekstilni material neprevoden. Nadaljnja sestava s prevodnimi kompoziti (Polianilin) je pripeljala do bistvenega izboljšanja električne prevodnosti. Priključeno zunanje napajanje je bilo možno regulirati od 6 V do 30 V, vendar sem uporabil električno napetost 12 V, to je takšno, ki je v večini avtomobilov. Možnost višje električne napetosti je zaradi tega, ker imajo nekatera vozila napetost 24 V (tudi električna vozila), izjemoma pa tudi 30 V. Testiranje je bilo ravno zaradi teh posebnih električnih napetosti izvedeno kot preverjanje, da je gretje funkcionalno tudi pri teh

napetostih. Testiranje sem izvedel tudi pri simuliranih dejanskih pogojih, ki se pojavijo v avtomobilu, to je gretje v zimskem času, ko so temperature nižje.

Temperature posameznih tekstilnih materialov so sledeče:

5.7.1 Kaširano platno

Vzorec 200x200 mm je bil po celotni površini opremljen s senzorji za zaznavanje temperature. Razlika pri temperaturi segrevanja je zaradi postavitve senzorjev na zunanje robove, kjer je bil vpliv temperature okolice.

Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl, kot vezivo je bila dvokomponentna epoksi smola, dodana kompozita sta bila polianilin in nanosrebro.

Izvedenih je bilo štirinajst impregniranih plasti, električna napetost je bila 24 V, električni tok je bil 0,13 A. Vzorec je bil podhlajen, diagram 5.12.

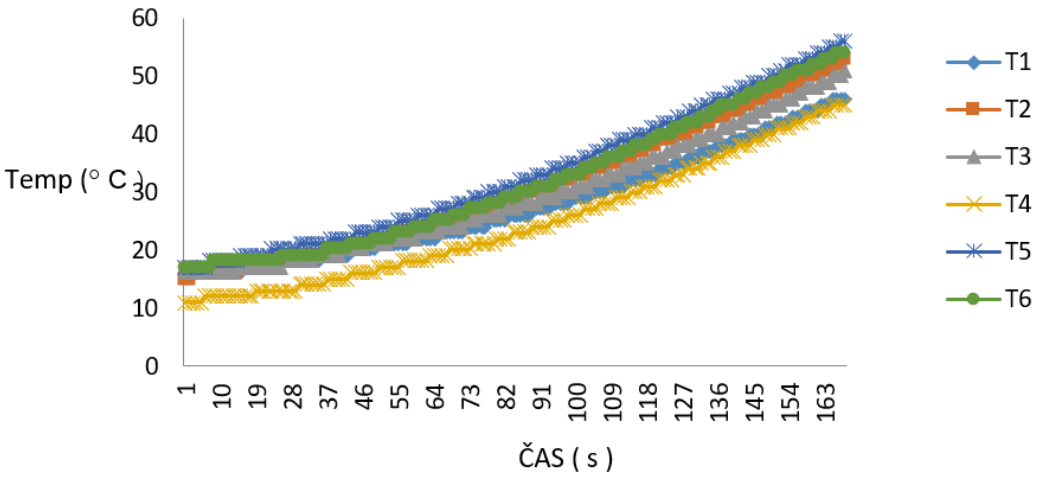


Diagram 5.12: Segrevanje kaširanega platna (T1, T2, T3, T4, T5,in T6 so temperature senzorjev).

Diagram 5.12 prikazuje enakomerno rast temperature od začetne med 10 in 16 °C do končne temperature segrevanja med 45 in 56 °C. Trend dviganja temperature je zelo enakomeren, gretje pa poteka do višje temperature, kar pa ni potrebno. Gretje sem zasnoval od temperature, ki je nižja od sobne (vzorec je bil podhlajen), to pa zaradi tega, da sem določil, kako in koliko časa je potrebno do segretja do sobne temperature. Celoten čas segrevanja je bil 163 sekund, do temperature 30 °C pa 74 sekund. Hitrost segrevanja lahko povečamo z višjo prevodnostjo materiala, kar dosežemo z večjim deležem ogljikovih nanocevk in tudi dodatnega prevodnega kompozita.

Pri vsakem testiranju sem spremljal naslednje parametre:

- temperaturo senzorjev,
- električno napetost,
- električni tok,
- elktrično upornost,
- potrebno moč za segrevanje,
- čas izvajanja testiranja.

Primer prikaza testiranih parametrov prikazuje tabela A v prilogi.

V tabeli A (v dodatku) je prikazano začetno in končno stanje parametrov, temperature šestih senzorjev, električna napetost, električni tok, električna upornost, moč.

Rezultati meritev temperature so bili odčitani od pet do desetkrat v sekundi.

5.7.2 Usnje

Vzorec 200x200 mm je bil opremljen s šestimi senzorji, ki so bili razporejeni po celotni površini. Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAL, kot vezivo sem uporabil dvokomponentno epoksi smolo, dodani kompozit pa je bil polianilin, pri nadaljnjih poizkusih tudi nanosrebro.

Izvedenih je bilo dvanajst impregniranih plasti, električna napetost je bila 24 V, vzorec je bil podhlajen, električni tok je bil 0,113 A, diagram 5.13.

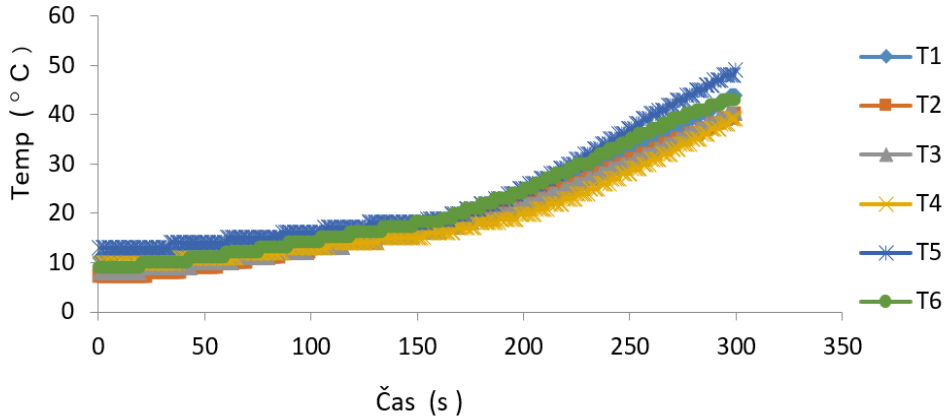


Diagram 5.13: Segrevanje usnja (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.13 je razvidno, da je temperatura segrevanja zelo enakomerna. Do sobne temperature se giblje počasneje (do 21 °C je potreben čas 168 sekund), medtem ko je naraščanje temperature do temperature 50 °C nekoliko hitrejše. Segrevanje do končne temperature okrog 55 °C je trajalo 121 sekund, celoten čas segrevanja je bil 289 sekund.

5.7.3 Sestavljena pena

Sestavljena pena za avtomobilske sedeže je sestavljena iz treh tekstilnih materialov, ki so med sabo zlepljeni. Testiral sem več različnih tekstilnih materialov, kako in na katerem izvesti impregnacijo. Pridobil sem več kot deset različnih vzorcev sestavljene pene.

Električne prevodnosti nisem dosegel na prvih vzorcih, ampak z optimizacijo sestave kompozita ogljikovih nanocevk kakor tudi postopka impregnacije. Izbral sem sestavljeno peno, ki je bila v sestavi ojačanega platna, vmesne pene ter vrhnje tkanine za avtomobilske sedeže. Z izvedeno impregnacijo na ojačani plasti je bila dosežena električna prevodnost. Izvedenih je bilo šestnajst impregniranih plasti, električna napetost je bila 24 V, električni tok pa 0,144 A.

Na izbranem vzorcu velikosti 200x200 mm so bili postavljeni štirje senzorji enakomerno porazdeljeni po površini.

Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAL, kot vezivo je bila dvokomponentna epoksi smola, dodani kompozit pa je bil polianilin in 0,1 % nanosrebro (tudi zaradi vpliva antibakterijskega učinka), diagram 5.14.

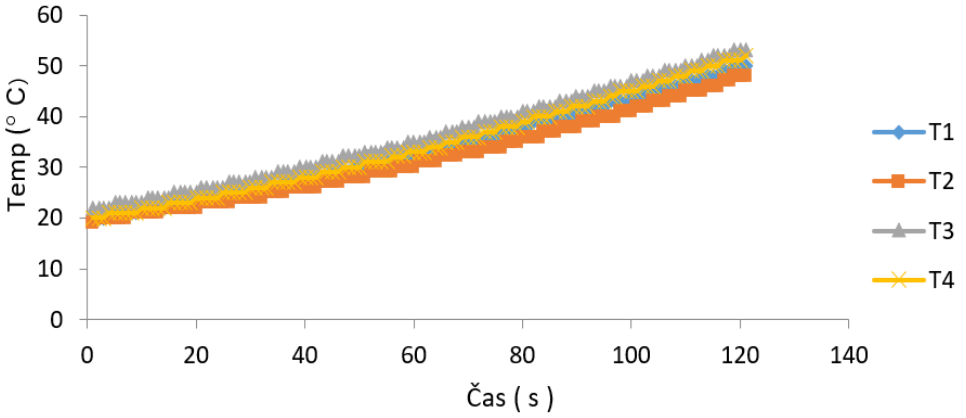


Diagram 5.14: Segrevanje sestavljene pene(T1,T2,T3 in T4 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.14 je razvidno, da poteka naraščanje temperature dokaj enakomerno, pri čemer je za segretje do temperature 53 °C potrebno 121 sekund. Sestavljena pena v sestavi treh materialov ima veliko toplotno upornost, saj se gretje izvaja čez peno in tekstilni material avtomobilskih sedežev. Za segrevanje do višje temperature sem povečal število impregniranih plasti.

5.7.4 Bombažno platno

Izbral sem bombažni material z gostejšim tkanjem zaradi učinkovitejše izvedbe impregnacije. Pri nekaterih vzorčnih bombažnih materialih, ki so bili zelo redko tkani, je prišlo pri nižji viskoznosti do impregnacije čez tkanino. S preizkusi impregnacije na različnih bombažnih tkaninah sem prišel do zadovoljivega rezultata impregnacije.

Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl, kot vezivo je bila dvokomponentna epoksi smola, dodani kompozit pa je bil polianilin.

Izvedenih je bilo štirinajst impregniranih plasti, električna napetost je bila 24 V, električni tok je bil 0,125 A, diagram 5.15.

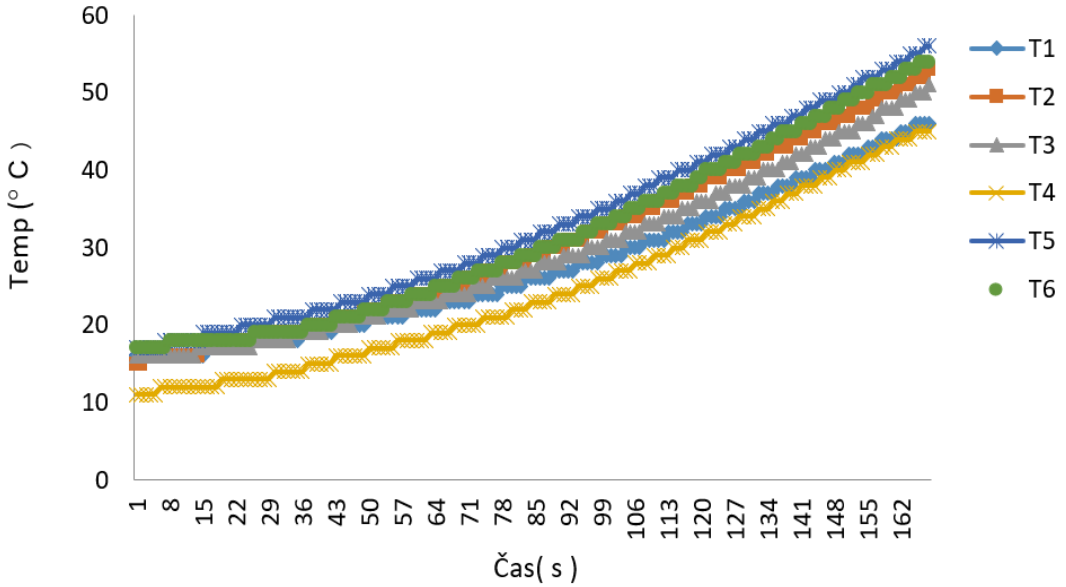


Diagram 5.15: Segrevanje bombažnega platna (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.15 je razvidno, da temperatura narašča zelo enakomerno. Meritev temperature sem pričel pri temperaturi 10 °C. Segreval sem do temperature 55 °C. Čas segrevanja do temperature 21 °C je bil 71 sekund, celoten čas pa je bil 168 sekund. Iz trenda naraščajoče temperature lahko sklepam, da je sestava kompozita ogljikovih nanocevk ter izvedena impregnacija dosežena glede na zadani cilj.

5.7.5 Skaj

Površina tekstilnega materiala skaj je zelo gladka z zunanjim sijajem zaradi estetskega videza, impregnacijo sem izvedel na notranji strani, ki ima gostejšo tkanino z grobim tkanjem. Vzorec 200x200 mm sem impregniral z različnimi gostotami sit ter temu prilagajal viskoznost kompozita ogljikovih nanocevk. Impregniranih plasti je bilo štirinajst, električna napetost je bila 24 V. Pridobljeni vzorci skaja so se po sestavi zelo malo razlikovali. Z izvedeno impregnacijo je bila dosežena zadovoljiva električna prevodnost, električni tok je bil 0,128 A, diagram 5.16. Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAL, kot vezivo je bila dvokomponentna epoksi smola, dodani kompozit pa je bil polianilin v dvojni količini, tabela 5.1.

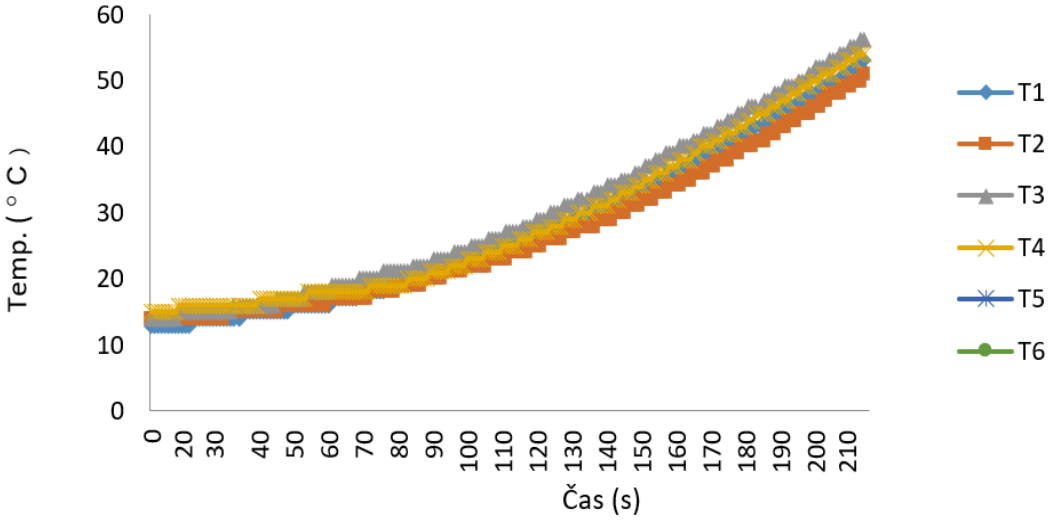


Diagram 5.16: Segrevanje skaja (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Postavljenih je bilo šest senzorjev, razporejenih po celotni površini. Naraščanje temperature do 25 °C je položnejše, naraščanje do končne temperature pa je enakomerno. Dosežena temperatura je okrog 56 °C, potreben čas pa je bil 210 sekund.

5.7.6 Meritve segrevanja s končnim številom impregniranih plasti z dodanim polianilinom

Impregnacija petih tekstilnih vzorcev je bila uspešno izvedena, dosežena temperatura je bila med 53 in 56 ° C pri električni napetosti 24 V. Število impregniranih plasti je bilo različno, in sicer med dvanajst in šestnajst. Električni tok je bil med 0,125 in 0,165 A. S povečanjem števila impregniranih plasti ter večjo vsebnostjo ogljikovih nanocek in prevodnega kompozita lahko povečamo temperaturo in hitrost segrevanja. Z nadaljnjim razvojem in raziskavami tako impregnacije, kakor tudi kompozita ogljikovih nanocevk predvidevam, da bo izpopolnjena tako sestava kompozita ogljikovih nanocevk, kakor tudi postopka impregnacije.

Z rezultati segrevanja pri končnem številu impregniranih plasti sem dosegel zadani cilj segrevanja tekstilnih izdelkov. Glede na potrebno maksimalno temperaturo in hitrost segrevanja lahko prilagajam kompozit ogljikovih nanocevk in število plasti.

5.8 Rezultati meritev pri natezni sili

Tekstilne impregnirane materiale sem testiral tudi za primer, ko nastopi natezna obremenitev tekstilnega materiala, to je takrat, ko je sedež obremenjen s težo sedečega. Za testiranje je bila izdelana posebna naprava, na kateri je bilo možno natezno silo nastavljati od 0 do 400 N. Testiral sem vseh pet tekstilnih materialov. Meril sem električni tok (prevodnost), raztezek ter vizualno preverjal deformacijo impregniranega nanosa ogljikovih nanocevk ter izvedel meritve gretja pri natezni obremenitvi. Priključena električna napetost je bila 24 V.

Meritve so bile izvedene pri različnem številu impregniranih plasti tekstilnega materiala, in sicer pri najvišji doseženi električni prevodnosti za končno impregnacijo. Natezna obremenitev tekstilnega materiala je povzročila mehanske spremembe na impregniranih plasteh, preveriti pa sem hotel ali bo pri tako veliki natezni sili gretje še delovalo.

Spremembe impregnirane plasti sem analiziral za vsak tekstilni material posebej ter ugotovil, da je kljub spremembam električna prevodnost (električni tok) še vedno takšna, da gretje deluje.

Vzorci impregniranega tekstilnega materiala so bili v velikosti 200x200 mm, impregnacija je bila vizualno ustrezna in tudi popolnoma adhezirana z osnovnim tekstilnim materialom. Meritve raztezkov so bile merjene pri vzorcih pri dolžini 200 mm. Meritve električne prevodnosti in gretja sem izvedel na dolžini preizkušanja vzorca, električni napetosti 24 V ter spreminjajočo natezno silo od 0 do 400 N.

5.8.1 Postopek meritev pri natezni obremenitvi tekstilnih materialov

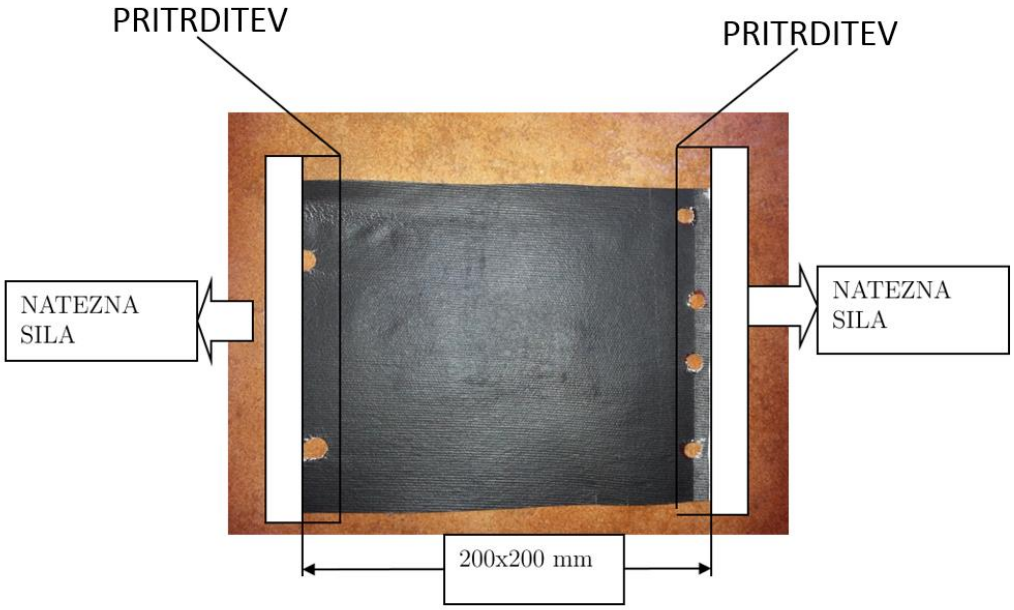
Vzorci tekstilnih materialov velikosti 200x200 mm so bili testirani pri natezni obremenitvi 400 N. Vseh pet vzorčnih tekstilnih materialov sem predhodno že izmeril na sposobnost gretja. Sposobnost gretja pri natezni obremenitvi sem primerjal z gretjem pri končnem številu impregniranih plasti za vsak tekstilni material posebej.

Opis postopka meritev s preizkusom z natezno silo:

- Na pripravo sem namestil tekstilni material in ga pritrdil,
- naprava je omogočala natezno silo od 0 do 400 N. Pri vsakem koraku sem odčital vrednost natezne sile,
- odčital sem električni tok pri delujoči natezni sili,
- odčital sem raztezke do maksimalne vrednosti natezne sile,
- tekstilne vzorce sem priključil na električno napetost,
- pri maksimalni vrednosti natezne sile in raztezkov sem izmeril temperaturo na senzorjih,
- na napravi za merjenje prevodnosti in gretja tekstilnega materiala sem pridobil podatke za diagram gretja.

Vzorce tekstilnih materialov sem pripravil za preizkus z natezno silo. Poseben način vpetja je moral zagotavljati, da zaradi natezne obremenitve ne bo prihajalo do raztezanja na mestih vpetja. Zato je moralo biti mesto vpetja togo in fiksirano. V primeru, če bi prišlo do raztezanja na mestih vpetja ne bi dobili podatka raztezanja v samem tekstilnem materialu.

Slika 5.8 prikazuje vpeto kaširanega platno pripravljeno za testiranje. Vsi vzorci drugih tekstilnih materialov so bili pripravljeni na podoben način.



Slika 5.8: Shematski prikaz priprave preizkusa za nateg tekstilnega materiala.

5.8.2 Rezultati meritev kaširanega platna pri natezni obremenitvi

Vzorec impregnacije kaširanega platna s štirinajstimi plastmi s kompozitom ogljikovih nanocevk sem pripravil za meritve na napravi za natezni preizkus kakor tudi za testiranje električnih veličin, električna napetost je bila 24 V.

5.8.2.1 Rezultati meritev električnega toka

Električna prevodnost kaširanega platna, ki je bila izvedena z impregnacijo s kompozitom ogljikovih nanocevk, je bila pri štirinajstih impregniranih plasteh med 0,06 do 0,08 A. Temperatura segrevanja je naraščala enakomerno tako pri vmesnih plasteh kakor tudi pri končnem številu impregniranih plasti.

Električni tok pri natezni obremenitvi nam prikazuje diagram 5.17:

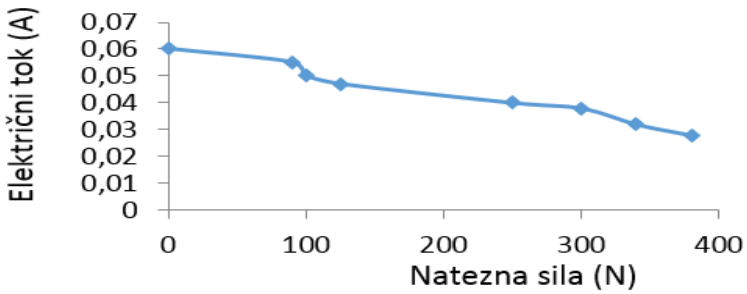


Diagram 5.17: Električni tok pri natezni obremenitvi kaširanega platna.

Iz diagrama 5.17 je razvidno, da električni tok z rastočo natezno silo pada enakomerno, to pomeni, da ne prihaja do sunkovitega pretrganja impregnirane plasti. Pri natezni obremenitvi 380 N je električni tok 0,028 A.

Glede na dobljene rezultate lahko sklepam, da je gretje še vedno možno.

5.8.2.2 Rezultati meritev raztezka

Meritve raztezka sem izvedel v vzdolžni smeri glede na tkanje, saj so vlakna v prečni smeri izvedena kot »nosilna« vlakna in prenesejo večjo natezno obremenitev, tabela 3.1.

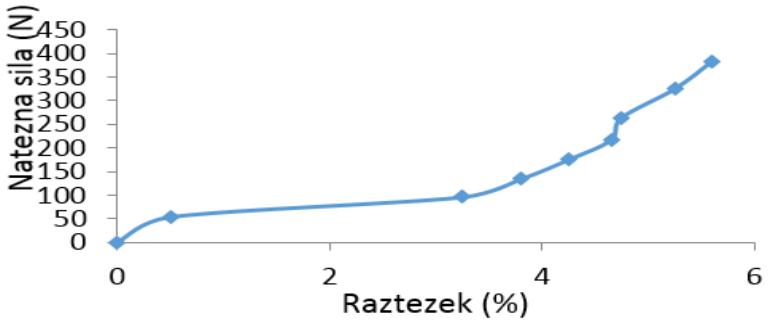


Diagram 5.18: Raztezek pri natezni obremenitvi kaširanega platna.

Meritev raztezka, diagram 5.18, je pokazala, da kaširano platno pri natezni obremenitvi do 400 N nima velikega raztezka, to pa pomeni, da tudi impregnirana plast ne bo pretrgana, kvečjemu nategnjena.

Pri natezni obremenitvi 383 N je raztezek 5,6 %.

5.8.2.3 Rezultati meritev gretja

Pri natezni obremenitvi 383 N sem vzorec priključil na električno napetost 24 V ter izmeril temperaturo na senzorjih.

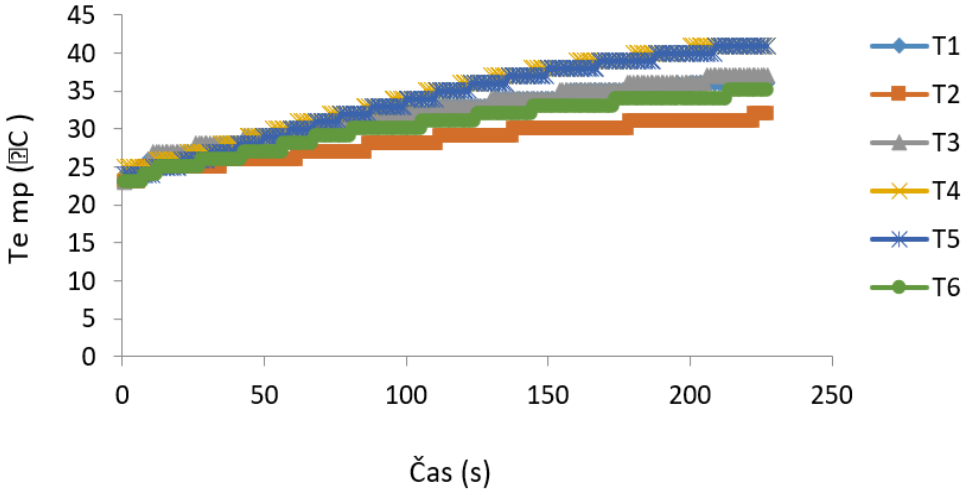


Diagram 5.19: Gretje kaširanega platna pri natezni obremenitvi (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.19 je razvidno, da temperatura narašča enakomerno, po 100 sekundah doseže temperaturo 34 °C, po 162 sekundah je dosežena temperatura 39 °C, maksimalna dosežena temperatura pa je 41 °C v času 220 sekund. Z nadaljnjim segrevanjem se temperatura ni več povečevala.

5.8.2.3.1 Slika površine kaširanega platna po natezni obremenitvi

Po opravljenem testiranju sem vzorec pregledal vizualno. Slika 5.9. prikazuje površino vzorca kaširanega platna. Vidimo, da je površina homogeno in enakomerno nategnjena

Slika 5.9: Slika kaširanega platna po nateznem preizkusu.

5.8.3 Rezultati meritev usnja pri natezni obremenitvi

Pripravil sem vzorec usnja za testiranje na napravi z natezno silo ter izvedel testiranja pri natezni obremenitvi od 0 do 400 N.

5.8.3.1 Rezultati meritev električnega toka

Meritev električnega toka sem izvedel na impregniranem usnju z dvanajstimi plastmi z ogljikovimi nanocevkami z dodanim kompozitom akrilne smole in polianilina.

Električni tok pred preizkusom je bil 0,95 A. Temperatura pri maksimalnem številu plasti je naraščala enakomerno, diagram 5.20.

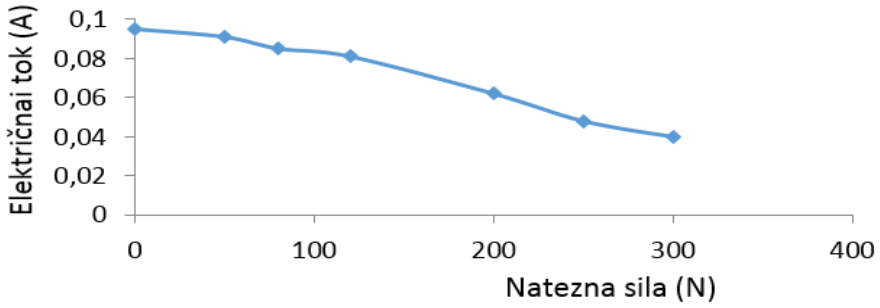


Diagram 5.20: Električni tok pri natezni obremenitvi usnja.

Iz diagrama 5.20 je razvidno, da prevodnost pada enakomerno. Pri natezni obremenitvi 315 N je bil električni tok 0,04 A.

5.8.3.2 Rezultati meritev raztezka

Raztezek usnja je po podatkih v vzdolžni in prečni smeri dokaj enakomeren. Pripravljen vzorec sem na napravo namestil v prečni smeri, tabela 3.1.

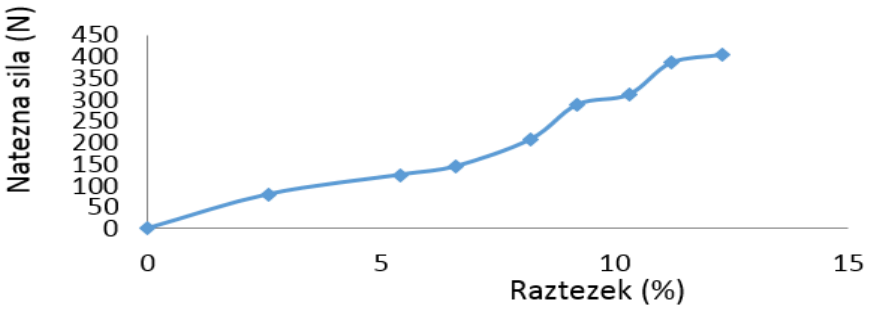


Diagram 5.21: Raztezek pri natezni obremenitvi usnja.

Iz diagrama 5.21 je razvidno, da raztezek narašča z obremenitvijo dokaj enakomerno.

Pri natezni sili 405 N je raztezek znašal 12,3 %.

5.8.3.3 Rezultati meritev gretja

Meritve segrevanja sem izvedel s predhodno ohladitvijo na 10 °C, segrevanjem do maksimalne možne temperature ter meritve pri ohlajanju vzorca. Primerjavo sem opravil

s podhlajenim usnjem pri končnem številu impregniranih plasti, diagram 5.22. Meritve segrevanja so bile pri maksimalni natezni sili 405 N. Električna napetost je bila 24 V.

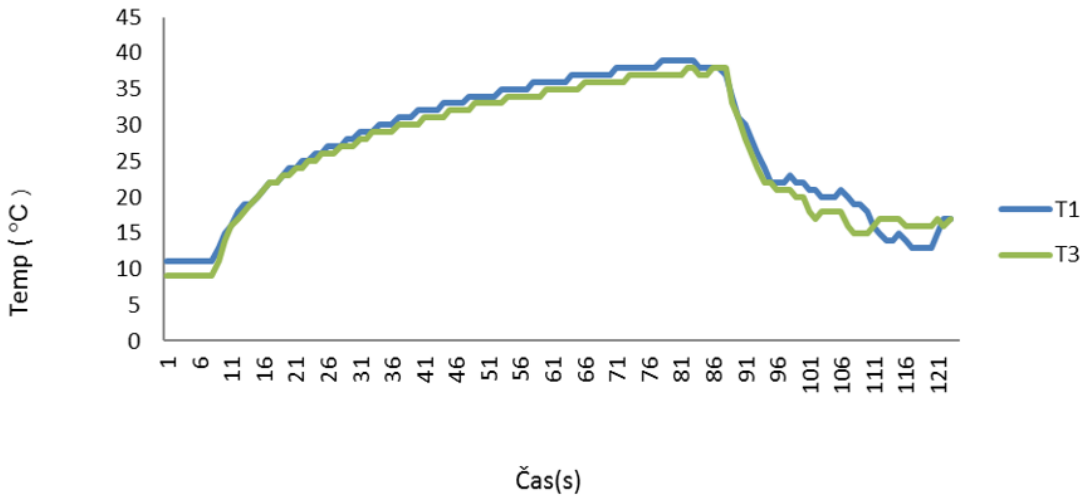


Diagram 5.22: Gretje usnja pri natezni obremenitvi 315 N (T1 in T3 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.22 vidimo, da je segrevanje enakomerno od temperature 20 °C do temperature 30 °C v času 70 sekund, maksimalna dosežena temperatura je cca. 38 °C. Ohlajanje s podhlajenim delom se izvede v času 36 sekund na temperaturo 13 °C.

5.8.3.4 Izgled površine usnja po natezni obremenitvi

Slika 5.10: Slika usnja po nateznem preizkusu.

S slike 5.10 se vidi, da so impregnirane plasti natrgane in poškodovane, ni pa nikjer pretrgana električna vez, tako da po natezni obremenitvi usnje še vedno greje, vendar je temperatura segretja le do 38 °C, dosežena maksimalna temperatura gretja pri maksimalni natezni obremenitvi je nižja za 34,3 %.

5.8.4 Rezultati meritev sestavljene pene pri natezni obremenitvi

Med vzorci sestavljene pene sem izbral sestavljeno peno, ki je imela močnejšo vmesno tkanino.

5.8.4.1 Rezultati meritev električnega toka

Meritev sem izvedel na impregnirani sestavljeni peni z ogljikovimi nanocevkami s kompozitom dvokomponentne akrilne smole in polianilina. Število impregniranih plasti je bilo šestnajst. Električni tok pred nateznim preizkusom je bil 0,063 A. Temperatura pri maksimalnem številu plasti je naraščala enakomerno, diagram 5.23.

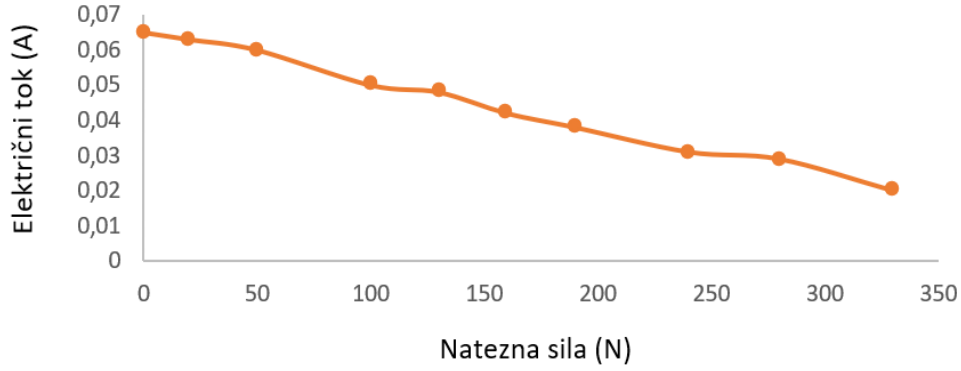


Diagram 5.23: Električni tok pri natezni obremenitvi sestavljene pene.

Iz diagrama 5.23 vidimo, da električni tok pri maksimalni obremenitvi 380 N pade na vrednost 0,014 A.

5.8.4.2 Rezultati meritev raztezka

Sestavljena pena že po preizkusu raztezka z ročnim potegom kaže na velik ter tudi neenakomeren raztezek v vzdolžni in prečni smeri, tabela 3.1. Preizkus sem izvedel v prečni smeri.

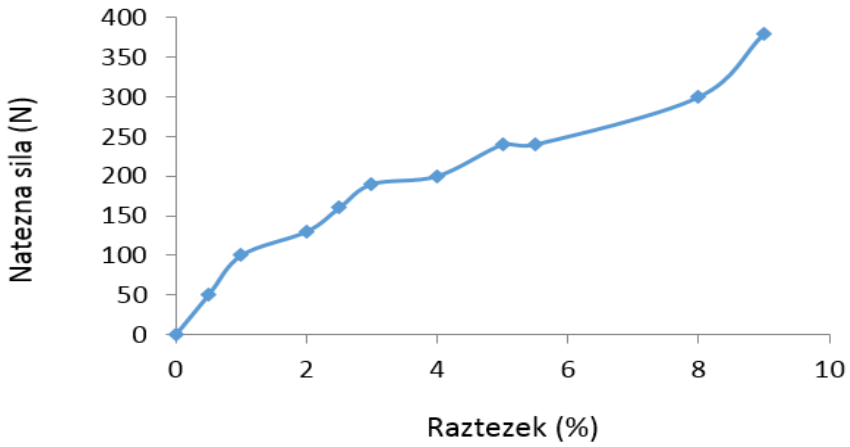


Diagram 5.24: Raztezek pri natezni obremenitvi sestavljene pene.

Iz diagrama 5.24 se vidi, da raztezek znaša 9 % pri maksimalni natezni sili 380 N (natezne sile nisem povečeval). Raztezek je naraščal neenakomerno v odvisnosti od obremenitve, sestavljena pena je zelo »raztegljiva«.

5.8.4.3 Rezultati meritev gretja

Meritve gretja sem izvedel pri maksimalni obremenitvi z natezno silo 380 N. Iz diagrama 5.23 se vidi, da je električni tok padel na minimalno vrednost, zato sem sklepal, da bo tudi gretje manj učinkovito. Za učinkovitejše gretje je treba povečati število impregniranih plasti, diagram 5.25. Meritev gretja sem izvedel tudi pri manjših nateznih silah.

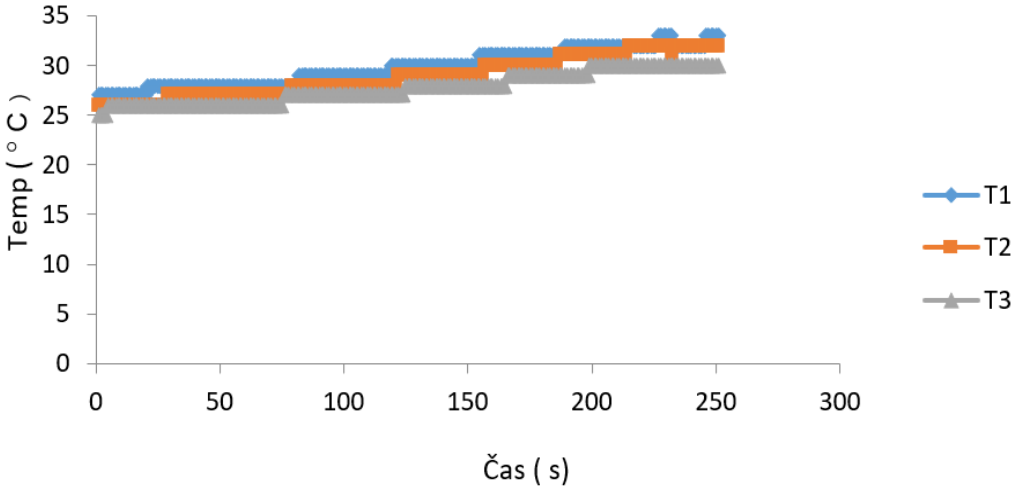
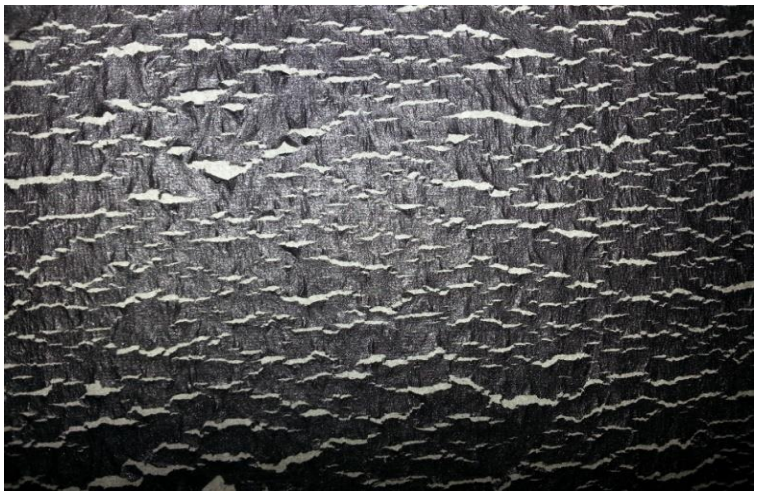


Diagram 5.25: Gretje sestavljene pene pri natezni obremenitvi (T1, T2 in T3 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.25 se vidi, da temperatura narašča zelo počasi. V času 241 sekund je temperatura narasla na 32 °C iz začetne temperature 25 °C in je manjša za 39,6 % v primerjavi s polnim številom impregniranih plasti

5.8.4.4 Izgled površine sestavljene pene po natezni obremenitvi



Slika 5.11: Slika sestavljene pene po nateznem preizkusu.

Slika 5.11 prikazuje sestavljeno peno pri natezni sili 380 N in pri raztezku 9 %. Kljub natrgani površini sestavljena pena še vedno omogoča gretje. Izboljšava gretja pri natezni obremenitvi bi se izboljšala s povečanjem števila impregniranih plasti. Dosežena maksimalna temperatura gretja pri maksimalni natezni obremenitvi je nižja za 39,6 %.

5.8.5 Rezultati meritev bombažnega platna pri natezni obremenitvi

Izbrano bombažno platno je gosto tkano in že sam vizualni pogled daje občutek kompaktnosti. Na osnovi predhodnih rezultatov sem videl, da ima impregnirano bombažno platno zelo dobro električno prevodnost.

5.8.5.1 Rezultati meritev električnega toka

Meritev sem izvedel na impregniranem bombažnem platnu s kompozitom ogljikovih nanocevk in dvokomponentne akrilne smole ter dodanim kompozitom polianilin. Električni tok pred natezno obremenitvijo je bil 0,142 A. Število impregniranih plasti je bilo dvanajst. Temperatura pri maksimalnem številu impregniranih plasti je naraščala enakomerno s časom priključitve napetosti, diagram 5.26.

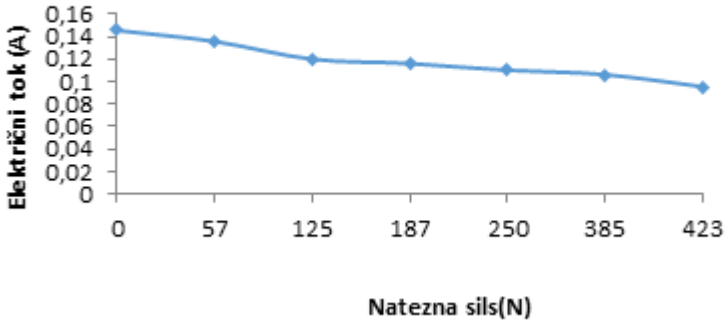


Diagram 5.26: Električni tok pri natezni obremenitvi bombažnega platna.

Iz diagram 5.26 se vidi, da se električna prevodnost v območju natezne obremenitve od 0 do 400 N znižuje enakomerno, pri maksimalni natezni obremenitvi 385 N znaša 0,106 A.

5.8.5.2 Rezultati meritev raztezka

Bombažno platno je v prečni in vzdolžni smeri zelo kompaktno, zato je uporabnost za površine, kjer nastopa tako vzdolžna kakor tudi prečna obremenitev, zelo primerna, tabela 3.1. Natezni preizkus sem izvedel v prečni smeri, diagram 5.27.

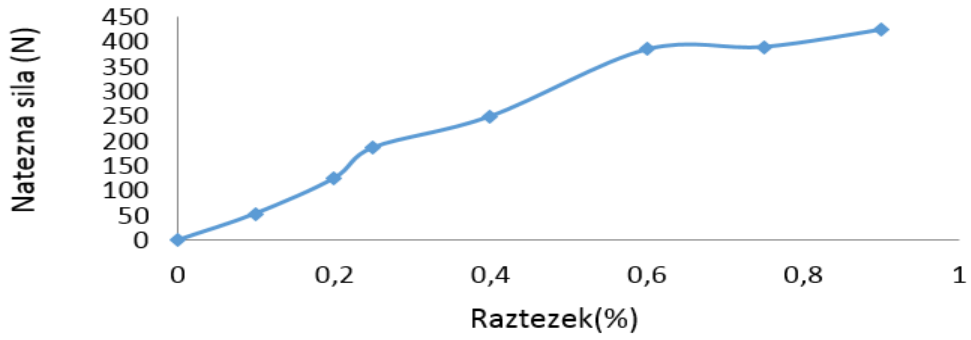


Diagram 5.27: Raztezek pri natezni obremenitvi bombažnega platna.

Iz diagrama 5.27 se vidi, da je raztezek v primerjavi z ostalimi tekstilnimi materiali zelo majhen; pri natezni obremenitvi 425 N znaša 0,9 %.

5.8.5.3 Rezultati meritev gretja bombažno platno

Učinkovitost gretja bombažnega platna se je pri vseh preizkusih pokazala kot zelo visoka. Naraščanje temperature pri maksimalnem številu impregniranih plasti je bilo zelo enakomerno. Tudi pri natezni obremenitvi je po priključitvi električne napetosti temperatura pričela naraščati enakomerno, diagram 5.28. Električna napetost je bila 24 V.

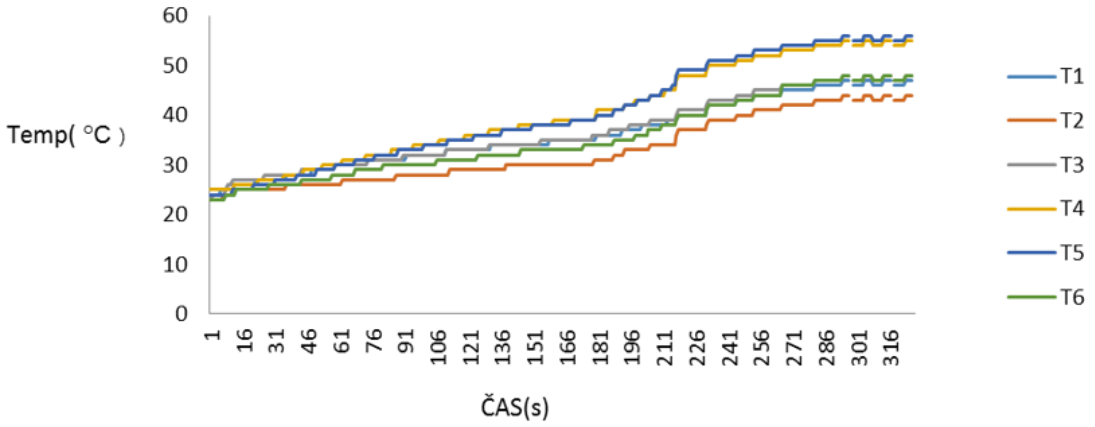


Diagram 5.28: Segrevanje bombažnega platna pri natezni obremenitvi 400 N (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Iz diagrama se vidi, da so pri preizkusu potekale tri faze zasledovanja temperature: prvih 80 sekund segrevanje do temperature 30 °C, drugih 30 sekund segrevanje do temperature 39 °C, kjer se segrevanje nekoliko upočasni in tretjih 110 sekund, kjer temperatura narašča do maksimalne temperature, to je do 42 °C.

Celoten ciklus segrevanja je trajal 316 sekund.

5.8.5.4 Prikaz površine bombažnega platna po natezni obremenitvi

Po opravljenem preizkusu natezne obremenitve sem napravil posnetek testiranega vzorca bombažnega materiala, slika 5.12.

Slika 5.12: Slika bombažnega platna po nateznem preizkusu.

S slike 5.12 se vidi, da na impregnirani površini niso nastopile vidne poškodbe. To je hkrati tudi potrditev majhnega padca električnega toka, kar zagotavlja konstantno segrevanje tudi med obremenitvijo. Dosežena maksimalna temperatura gretja pri maksimalni natezni obremenitvi je nižja za 19 %.

5.8.6 Rezultati meritev skaja pri natezni obremenitvi

Testiral sem več različnih vrst skaja glede na debelino ter sestave. Pri vseh je že pri ročnem preizkusu natega bila vidna velika razteznost. Impregnacija je bila izvedena na neobarvani strani izbranega skaja Kriza Silan.

5.8.6.1 Rezultati meritev električnega toka

Meritev sem izvedel na impregniranem skaju s kompozitom ogljikovih nanocevk in dvokomponentne epoksi smole ter dodanim kompozitom polianilin. Izvedenih je bilo štirinajst impregniranih plasti, diagram 5.29.

Električni tok pred pričetkom natezne obremenitve je bil 0,06 A.

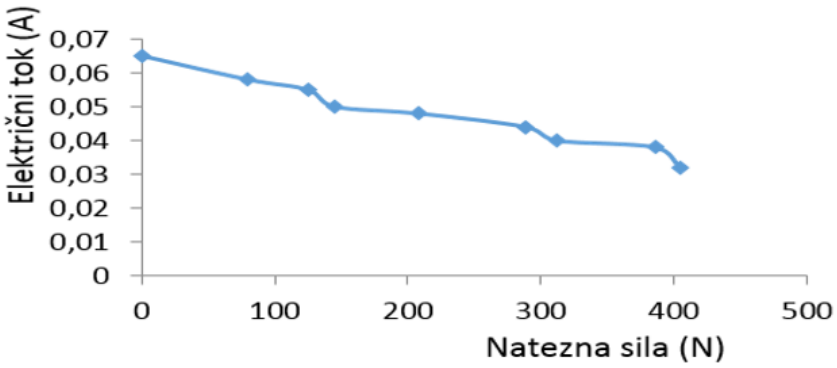


Diagram 5.29: Električni tok pri natezni obremenitvi skaja.

Iz diagrama 5.29 se vidi, da električni tok pri natezni sili 300 N pade na 0,04 A.

Za povečanje električnega toka bi moral povečati število impregniranih plasti.

5.8.6.2 Rezultati meritev raztezka

Raztezek skaja je že pri preizkusu z ročnim nategom velik ter tudi iz podatkov, tabela 3.1 ima ob sestavljeni peni največji raztezek. Zato tudi nisem natezne sile izvedel do polne obremenitve, ampak nekoliko manj, diagram 5.30. Preizkus sem izvedel v prečni smeri.

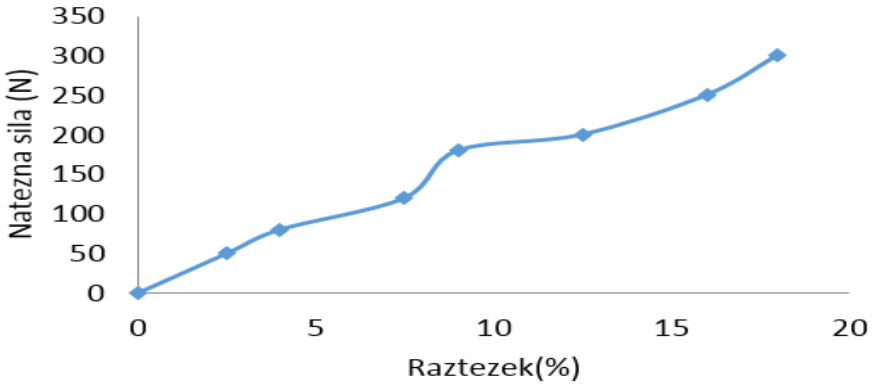


Diagram 5.30: Raztezek pri natezni obremenitvi skaja.

Z diagrama 5.30 se vidi, da je raztezek velik, vendar narašča enakomerno. Pri natezni sili 300 N je 18 %, zato z natezno silo nisem nadaljeval, pri 400 N bi bil približno 24 %.

5.8.6.3 Rezultati meritev gretja skaja

Po opravljenem nateznem preizkusu sem pri natezni sili 300 N preizkusil gretje. Električna napetost je bila 24 V, diagram 5.31.

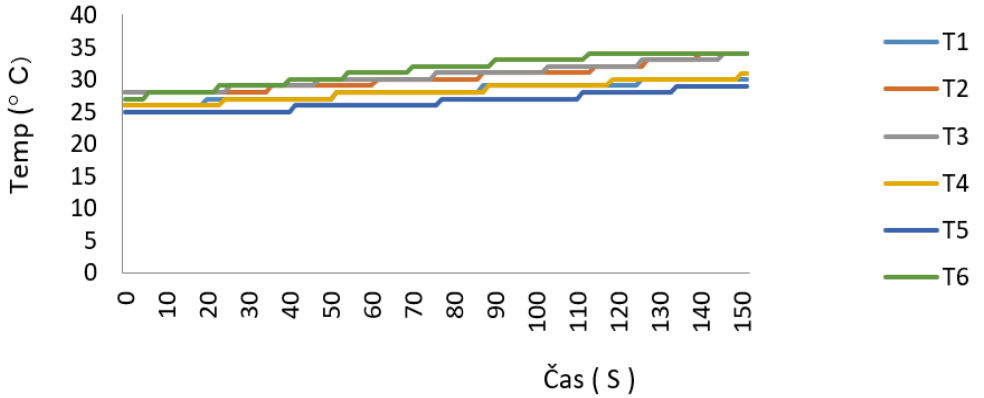


Diagram 5.31: Segrevanje skaja pri natezni obremenitvi (T1, T2, T3, T4, T5 in T6 so temperature senzorjev).

Iz diagrama 5.31 je vidno, da je gretje samo do cca. 32 °C v času 149 sekund in se po tej doseženi temperaturi ne dviga. Število impregniranih plasti je bilo štirinajst. Ker je raztezek velik in tudi zmanjšanje električne prevodnosti veliko, bi bilo treba povečati vsebnost ogljikovih nanocevk in tudi prevodnega kompozita.

Temperatura gretja skaja je počasi naraščala že pri manjšem številu plasti kakor tudi pri končnem številu impregniranih plasti.

5.8.6.4 Izgled površine skaja po natezni obremenitvi

Po opravljenem nateznem preizkusu in preizkusu gretja sem naredil posnetek testiranega vzorca skaja, slika 5.13.

Slika 5.13: Slika skaja po nateznem preizkusu.

S slike 5.13 se vidi, da kljub velikemu raztezku ne prihaja do sunkovitega prekinjanja impregnirane plasti, ampak so prekinitve na medsebojnih povezavah. Za povečanje električnega toka in večje učinkovitosti gretja je treba izvesti več impregniranih plasti z različno viskoznostjo kompozita ogljikovih nanocevk. Dosežena maksimalna temperatura gretja pri maksimalni natezni obremenitvi je nižja za 41 %.

5.8.7 Analiza rezultatov meritev po natezni sili

Vsi analizirani preizkušani tekstilni materiali tudi po natezni obremenitvi še vedno grejejo. Že po analizi gretja pri končnem številu impregniranih plasti sta bila najbolj učinkovita bombažno platno in usnje. To se je pokazalo tudi pri gretju pri natezni obremenitvi.

Že med meritvami električne prevodnosti testiranih vzorcev sem ugotovil, da so bile izmerjene vrednosti različne pri enakem številu impregniranih plasti. Uporabnost med petimi testiranimi tekstilnimi materiali je pri bombažnem platnu in usnju največja, medtem ko je potrebno za kaširano platno, sestavljeno peno in skaj pripraviti namensko sestavo kompozita ogljikovih nanocevk ter tudi prilagoditi število plasti.

5.9 Primer izračuna električne prevodnosti pri ogretem tekstilnem materialu

Izbral sem bombažni material ter izvedel meritev pri normalni sobni temperaturi ter pri najvišji temperaturi pri segretju ter izmeril električno prevodnost.

Predhodno sem izvedel teoretični izračun električne prevodnosti, ter specifične električne prevodnosti.

Izračun:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{12}{98} = 0{,}1224489 \text{ A}$$

$$R = \sum R_n = R_{bombaž} + R_{CNT} + R_{akr.smola} + R_{komp.} + R_{vezivo}$$

$$R = 10^4 + 10^{-4} + 30 + 50 + 18$$

$$R = 98\ \Omega$$

$$R(T) = R(T_{20}) + k_1 .(T - T_{20}) = R(T_{20}) . 1 + (T - T_{20}) . \frac{k_1}{R(T_{20})})$$

Količnik . $\frac{k_1}{R(T_{20})}$ določa poleg izmerjene konstante k_1 še temperatura v avtomobilu ali v prostoru ; imenujemo jo temperaturni koeficient. Z njim pridemo do končne formule:

$$R(T) = R\ (T_{20}\ ).\ (1 + \alpha\ (\ T - T_{20}\ ))$$

Če iz enačbe, ki podaja linearni potek upornosti prevodnega materiala v odvisnosti od temperature, izrazimo temperaturni koeficient α, dobimo sledeče:

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R_{20} .\ \Delta T} = \frac{(R_{T-}\ R_{20}\ )}{R_{20} .\ (T - T_{20}\ )}$$

$$\alpha = 0{,}008$$

Pri tem je:

$$\Delta R = 18\ \Omega$$

$$\Delta T = 30\ ^\circ \text{C}$$

Primerjava z meritvami nam kaže, da je izmerjena upornost pri električni napetosti 12 V in električnem toku 0,1224489 A tudi po izračunanem postopku primerljiva, primerjava s tabelo 8.

5.9.1 Ocenitev energijske bilance

Že pri prvih opravljenih meritvah temperaturnih točk je bilo vidno, da je prehod toplote skozi tekstilne materiale zelo različen. Zaradi pridobitve podatkov glede prehoda toplote (toplotne upornosti, diagram 5.33, smo opravili raziskavo na Oddelku za fiziko Fakultete

za naravoslovje in matematiko, Univerze v Mariboru treh tekstilnih materialov. Iz pridobljenih podatkov lahko sklepamo kateri material ima večjo toplotno upornost. Primerjavo toplotnega prehoda sem naredil za vseh petih testiranih tekstilnih materialih. Iz podatkov meritev temperaturnih točk, ter časov segrevanja sem prišel do zaključkov:

- najboljši toplotni prehod ima bombažno platno,
- najslabši toplotni prehod ima sestavljena pena, vidno tudi iz rezultatov v laboratoriju na Oddelku za fiziko,
- prehod toplote na kaširanem platnu je nekoliko boljši kot pri sestavljeni peni,
- prehod toplote pri usnju in skaju je boljši od sestavljene pene, slabši pa od bombažnega platna.

Pri sestavi avtomobilskega sedeža je na impregniranem tekstilnem materialu še vrhnji sloj tekstilnega materiala. Ocena prehoda toplote na vrhnji sloj je pri bombažnem materialu je okoli 70 %, pri sestavljeni peni pa cca 45 %. Ostali tekstilni materiali kažejo toplotni prehod med tema vrednostima.

5.10 Ciklični test

Po opravljenih meritvah gretja in meritev z natezno obremenitvijo sem opravil tudi ciklični test, diagram 5.32. Testiral sem bombažno platno s štirinajstimi plastmi pri električni napetosti 24 V. Med preizkusom sem pred vsakim ponovnim gretjem izklopil električno napetost.

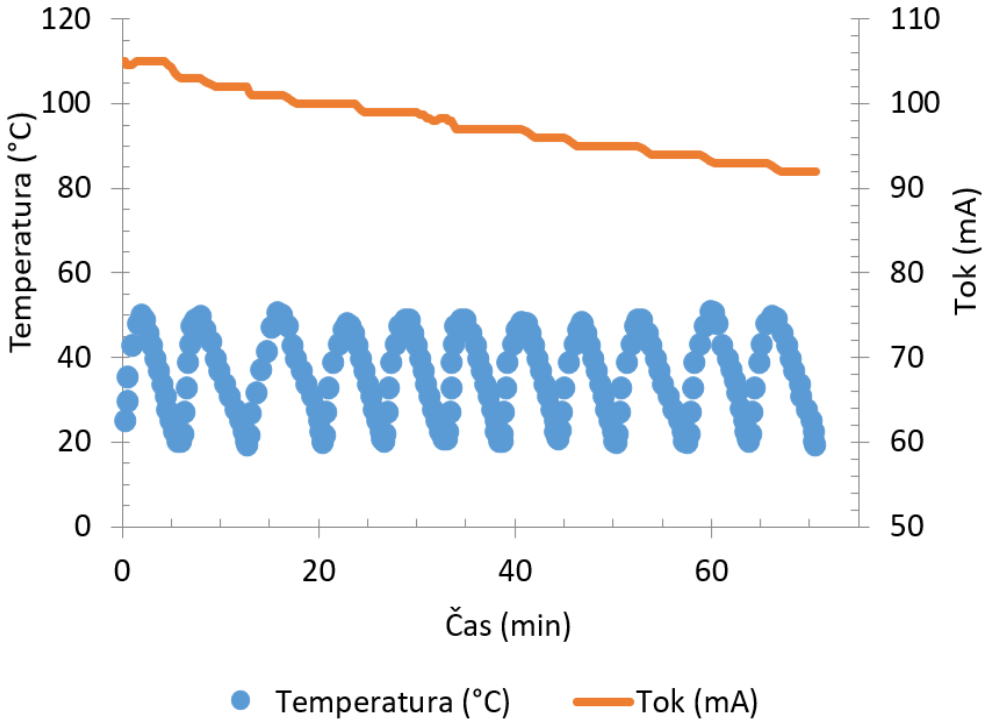


Diagram 5.32: Ciklični test bombažnega platna merjen s tremi senzorji.

Iz diagrama 5.32 je vidno, da električni tok po cca 90 minutah pade zelo malo, in sicer od začetnega električnega toka 0,104 A na električni tok 0,092 A. Bombažni material po izvedenem cikličnem testu ni utrpel nobene spremembe na izvedeni impregnaciji.

5.11 Toplotna upornost v komori

Tekstilni material smo glede toplotne upornosti preverili tudi v posebej prirejeni komori na Oddelku za fiziko Fakultete za naravoslovje in matematiko, Univerze v Mariboru [91].

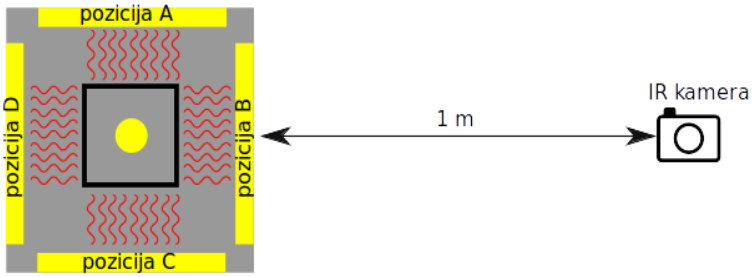
Izbrali smo tri tekstilne materiale, in sicer, slika 5.14.

- blago za avtomobilske sedeže, imenovano modri vzorec,
- industrijski tekstilni material, imenovan rjavi vzorec,
- sestavljena pena za avtomobilske sedeže, imenovana sivi vzorec.

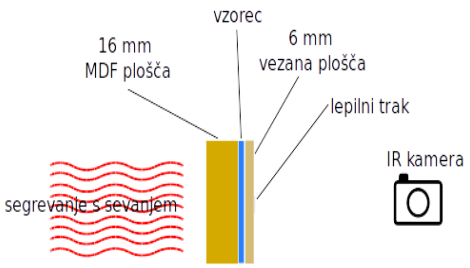
Slika 5.14: Tekstilni material: moder, rjavi in sivi vzorec.

Meritve smo izvedli v dveh serijah. Med obema meritvama smo naredili primerjavo rezultatov.

V poskusu smo merili končno temperaturo na stenah merilnika, da bi ugotovili razlike, ki se po določenem času pojavijo na površini različnih vzorcev zaradi toplotnega prevajanja, slika 5.15. Temperaturo smo merili z infrardečo IR kamero, slika 5.16.



Slika 5.15: Prikaz merilnika s štirimi testnimi pozicijami.



Slika 5.16: Prikaz postavitve vzorca.

Testiranje smo izvedli z različnimi debelinami vezanih plošč ter tudi z različnimi postavitvami vzorcev med izolatorje.

Pridobili smo naslednje rezultate toplotne upornosti treh testiranih materialov, diagram 5.33.

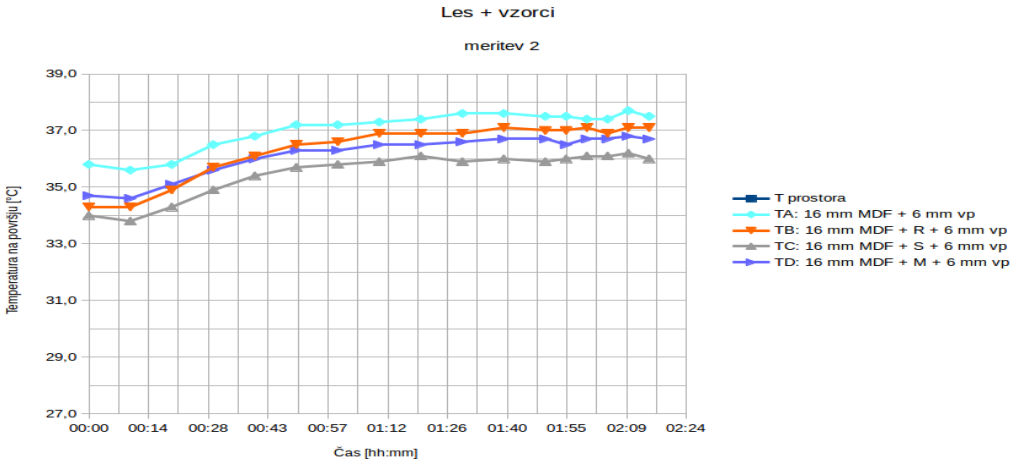
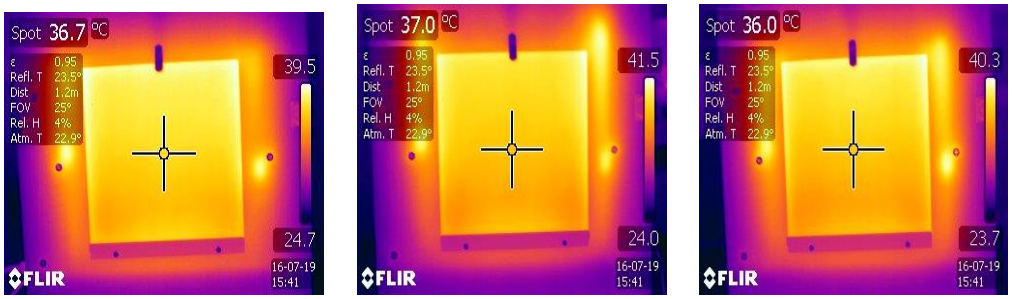


Diagram 5.33: Prikaz temperatur vzorcev med dvema izolatorjema.

Temperaturo vzorca smo spremljali z IR kamero.



Slika 5.17: Prikaz temperatur z IR kamero.

Prikaz temperatur po testiranju prikazuje slika 5.17.

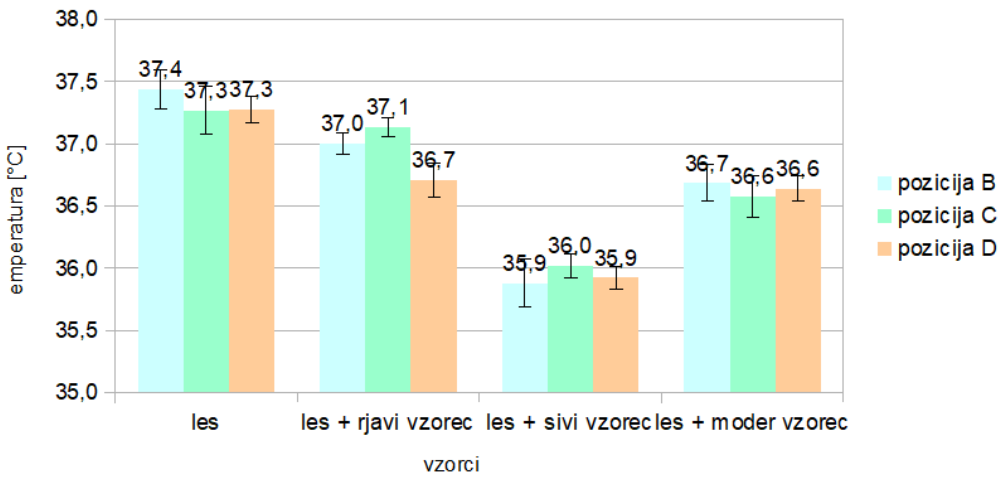


Diagram 5.34: Temperature posameznih vzorcev.

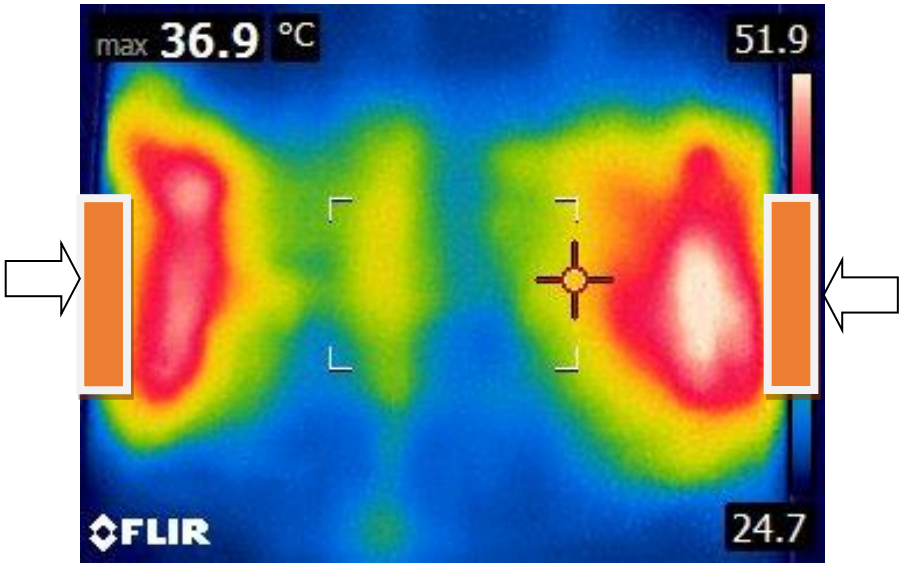
Ugotovitve rezultatov meritev, diagram 5.34 nam povedo, da ima največji toplotni upor sivi vzorec, to je sestavljena pena za avtomobilske sedeže, manjši upor ima moder vzorec, to je tekstilni material za sedeže avtomobilov, najmanjši upor pa ima rjavi vzorec, to je tehnični tekstil.

Testiranje smo izvedli zato, da pri sestavi vrhnjih plasti tekstilnih materialov vemo, kateri tekstilni material najbolje prevaja toploto. Ravno tako smo primerjali tudi toplotno prevodnost med posameznimi tekstilnimi materiali.

Sestavljena pena za avtomobilske sedeže mora biti v spodnji plasti kot slab prevodnik toplote, medtem mora biti tekstilni material za avtomobilske sedeže impregniran in bo toplota prehajala na površino sedeža.

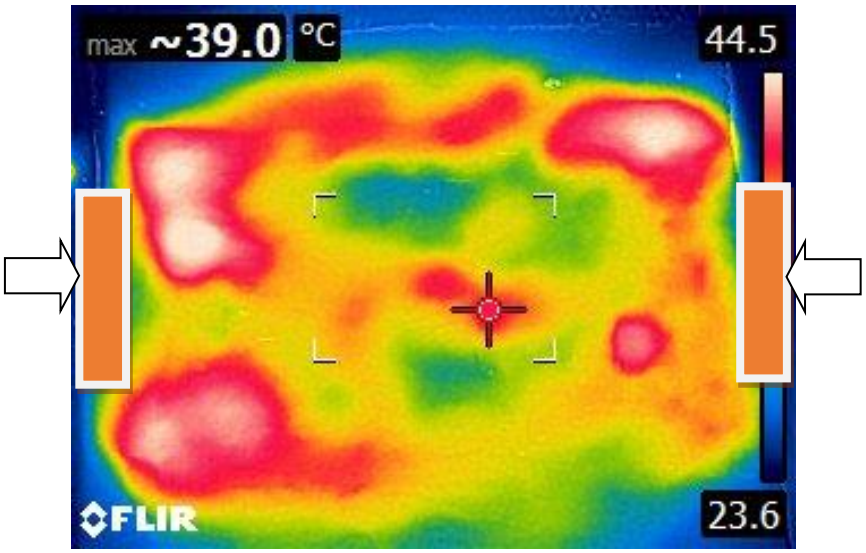
5.12 Pregled temperatur pri gretju z IR kamero

Po končani impregnaciji vseh tekstilnih materialov ter tudi izvedenem nateznem preizkusu sem preveril razporeditev temperature po ogrevanem vzorcu. Posamezne slike prikazujejo temperature v različnih časovnih intervalih, po 60 sekundah slika 5.18, po 90 sekundah slika 5.19 in po 120 sekundah slika 5.20. Meritve so bile izvedene za tekstilni material kaširano platno po dokončno izvedenem impregniranju.



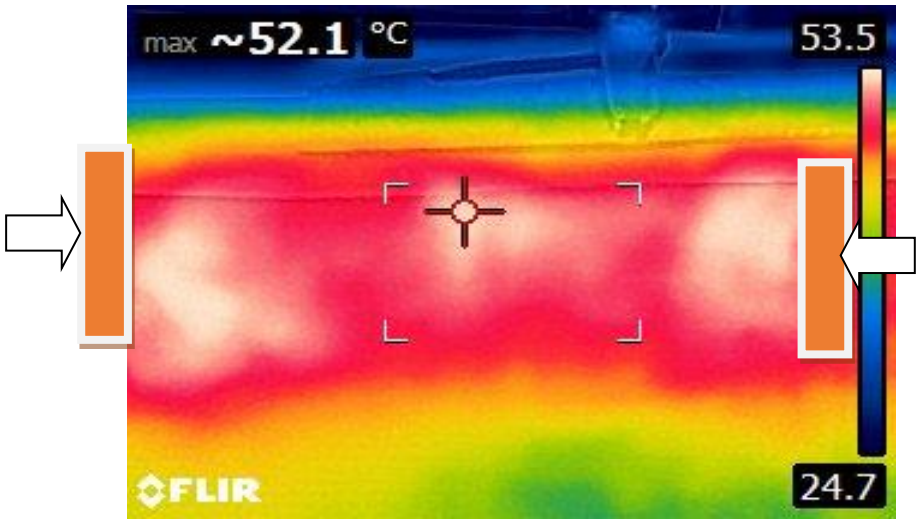
Slika 5.18: Porazdelitev temperatur 60 s po začetku gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt.

Temperatura v začetni fazi je največja na tistih mestih, kjer so priključeni kontakti za dovajanje električne napetosti. Priključitev sem izvedel tudi na način, da je bil priključni kontakt po celotni širini testiranega vzorca.



Slika 5.19: Porazdelitev temperatur po 90 sekundah gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt.

Priključni kontakti električne napetosti, velikosti 80x8 mm, so bili postavljeni na priključna mesta. Po določenem času se je pričela segrevati večja površina testiranega vzorca. Zasledoval sem razpored gretja površine ter prehod segrevanja iz priključne točke na površino.



Slika 5.20: Končna temperatura vzorca kaširanega platna po 120 sekundah gretja, puščice kažejo ploskovni kontakt.

Tekstilni vzorec kaširano platno je bil segret do končne temperature, v tem primeru do višje temperature, ki je potrebna predvsem zaradi sposobnosti segrevanja kompozita ogljikovih nanocevk, ki je lahko uporaben tudi za druge namene.

V primeru segrevanja avtomobilskega sedeža, kjer je potrebna temperatura okoli 35 do 40 °C, je čas segrevanja, da je segreta celotna površina, nekoliko daljši. V tem primeru zmanjšamo učinek segrevanja z različno sestavo kompozita ogljikovih nanocevk.

Poglavje 6

Zaključki

Namen doktorskega dela je bil razvoj kompozitnega materiala na osnovi enostenskih ogljikovih nanocevk, ki bi po impregnaciji ustrezne tkanine omogočal zadostno uporovno segrevanje, da bi ga bilo moč uporabiti v avtomobilski industriji za segrevanje sedežev in temeljita karakterizacija mikrostrukture, električnih in termičnih lastnosti. Osnovna komponenta kompozita so bile ogljikove nanocevke TUBALL-OCSiAl, komponenta, ki je zagotavljala vezivnost posameznih slojev je bila Epoksi smola z ustrezno komponento za redčenje ter dodano elektro prevodno komponento Polianilin, po potrebi pa je bilo dodano še nanosrebro. To sem zastavil v hipotezi 1, ki je v celoti izpolnjevala zahtevo po razvoju ustreznega kompozita. Z ustrezno izbiro vhodnih surovin in dodatkov (organsko vezivo, ogljikove nanocevk polianilinska vlakna, srebrovi nanodelci itd.) sem uspel pripraviti zmes, ki je po nanosu s sitotiskom na pet različnih, v avtomobilski industriji običajno uporabljanih materialov (kaširano platno, usnje, sestavljena pena, bombažno platno in skaj) omogočala gretje na površini 20 x 20 cm.

Po impregnaciji smo površino raziskali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in dvožarkovnim sistemom (FIB) ter ugotovili, da so ogljikova vlakna enakomerno porazdeljena po površini in tvorijo prepletene snopiče. Tovrstna porazdelitev vlaken nakazuje ohranitev prevodnosti tudi v primeru določenega raztezka tekstila pri natezni obremenitvi. V primeru dodatka srebrovih nanodelcev le ti tvorijo aglomerate velikosti nekaj deset nm, ki so enakomerno porazdeljeni po površini. V prečnem prerezu, ki smo ga naredili s pomočjo FIBa smo določili, da je debelina desetih nanešenih plasti približno 2 um. Postopek sitotiska poznan v tiskarski industriji ni bil primeren za impregnacijo na tekstilni material, zato smo razvili celoten postopek primeren za tekstilni material. Primernost sit in viskoznosti kompozita ogljikovih nano cevk smo uravnavali z epoksi razredčilom, postopek nanosa posameznih slojev plasti ter adhezivnost pa smo uravnavali s primernim sušenjem. Ker je bil nanos izveden ročno, smo prilagodili tudi nož za nanos in primerne okvirje za izvedbo. Hipoteza 2 je na ta način izpolnjena.

Raziskoval sem vpliv števila nanosov na električno prevodnost in ugotovil, da se prevodnost da opisati s perkolacijskim modelom, kjer je bil v mojem primeru perkolacijski prag pri 8 nanosih. Tipične vrednosti toka ob priključitvi 12 oziroma 24 V na grelno površino so bile v območju nekaj 100 mA. Celoten postopek impregnacije, meritev in gretja sem zasnoval z metodologijo postopka gretja tekstilnega materiala. Preiskoval sem tudi vpliv natezne obremenitve na električno prevodnost in ugotovil, da je ob obremenitvi 400 N prišlo do raztezka med 0,9 in 18 % tekstilnega materiala in do največ polovičnega zmanjšanja električnega toka. Ob nateznem preskusu ni prišlo do večjih poškodb prevodne plasti. Hitrost segrevanja tekstila v velikosti 20 x 20 cm ob toku 120 mA in napetosti 12 V je bila okoli 20 °C/min. Končne temperature, ki sem jih dosegel, so presegale 50 °C, s tem

so izpolnjene zahteve hipoteze 3. S pomočjo termične kamere sem zasledoval potek segrevanja po površini tkanine in ugotovil, da se v prvi minuti površina precej neenakomerno segreva, z najvišjo temperaturo v bližini elektrod. Po dveh minutah se temperaturni profil po površini že ustali in večji del tkanine doseže 50 °C.

Z razvito napravo za merjenje posameznih električnih in toplotnih veličin ter tudi meritve z IR kamero sem lahko meril vse faze in parametre impregniranih tekstilnih materialov, to je električni tok, električna upornost, čas segrevanja ter temperature gretja in spremljanje temperature z IR kamero. Meritve sem lahko izvedel tudi v obremenjenem stanju tekstilnega materiala. Toplotno prevodnost smo merili v toplotni komori. Z vsemi omogočenimi postopki meritev je izpolnjena zahteva hipoteze 4. Z dobljenimi rezultati v toplotni komori glede toplotne upornosti je poznano načrtovanje ustreznega zaporedja pri sestavi tekstilnih materialov za uporabo v avtomobilskih sedežih.

Dobljeni rezultati v celoti izpolnjujejo zadane cilje doktorskega dela, prav tako sem uspel dokazati postavljene hipoteze. Razviti kompozitni material na osnovi ogljikovih nanocevk, nanešen na različne tekstilne materiale s pomočjo razvitega sitotiska za tekstilni material omogoča ustrezno gretje in ima želene električne in termične lastnosti potrebne za nameravano uporabo in zadovoljuje ekološke zahteve po manjši uporabi električne energije.

Dodatek A

Tabela A

Table A.1: Prikaz rezultatov meritev kaširanega platna

T1	T2	T3	T4	T5	T6	NAP (V)	TOK (A)	UPOR (Ω)	MOČ (W)	ČAS
14	13	14	9	14	15	27,9	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,9	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,9	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,85	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,85	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,85	0,544	51	15,096	18:32:36
14	13	14	9	14	15	27,85	0,544	51	15,096	18:32:37
14	13	14	9	14	15	27,9	0,544	51	15,096	18:32:37
14	13	14	9	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:37
14	13	14	9	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:37
14	13	14	10	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:37
14	13	14	10	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:37
14	14	14	10	15	16	27,9	0,544	51	15,096	18:32:38
14	14	14	10	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:38
14	14	14	10	15	16	27,85	0,544	51	15,096	18:32:38

Literatura

1. K. V. Varadan, P. A. Sivatham, D. Shish, M. Dwivedi, I. Chen, »Nanoscience and Nanotehnology in Engineering«, University of Arkansas, USA, 2010
2. R. R. Whatmore, »Nanotehnology; Big prospekt for small engeneering«, Ingeria,št.12, zv.2, str. 28-33, 2001
3. C. Alves, P. M. C. Ferrao, A. J. Silva, L. G. Reis, M. Freitas, L. B. Rodrigues, D.E.Alves«Ecodesign of automotive components making of natural composites«, journal of Cleaner Production, št.18, zv.4, str. 313-327, 2010
4. X. Tao,«Smartfibres an clothing«, Cambridge: Wood head Publishing, Limited and CRC and Press LLC, str. 1-6; 35-57; 124-149; 247-253, 2001
5. Quanten, S. K. Janssens, P. McKenna, P. C. Young and D. Berckmans. Measurement and analyses of the thermal micro-climate in cars. Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate. Monterey, CA, str. 701–706, 2002
6. D. Celar, J. Geršak, »Inteligent Textiles and Clothing«, Tekstilec, št. 10, zv. 3, str. 232-242, 2004
7. Baloch, K. H., N. Vosskanian, B. Merijntje, and J. Cumings. 2012. Remote Joule heating by a carbon nanotube, *Nature Nanotechnology.* 7, doi: 10.1038/nnano.2012.39, str. 316-319, 2012
8. S. Lefty, D. Soft, »The Future of Textile Electronics«, »InternacionaleSInnovations forum and Symposium fur Hoshtehnologie-Bekleidungs Tekstilion«, Frankfurt, str. 13-15, 2002
9. K. Bledowski, »The internet of Things: Industrie 4.0«, the industrial Internet, 2015, C. Jayesh, S. Pai, »Industrie 4.0 from Internet of Things to Smart factories«; Msms tool room, Kolkata, 2014
10. Vlada Republike Slovenije, »Slovenska Strategija Pametne Specializacije S4«, in »Strategija razvoja Slovenije 2006-2013«, RISIS 2011-2020, Slovenska industrijska politika –SIP, 2017
11. N. Herakovič, »Nekateri tehnološki izzivi Industrije 4.0«, Ventil, št.22, str. 10-15, 2016
12. »Strategija pametne specializacije S4«,Vlada republike Slovenije, dostopno na: www.vlada .si/s4/, 2014
13. W. Bendovska, »Intelligent textiles with PCMs, Intelligent texstiles and clothing«, Mattila, H. R. Cambridge; Woodhead Publishing, str. 34-62, 2006
14. T. Rijavec, V. Bukošek, »Nova vlakna za 21. Stoletje«, Tekstilec, let. 47, št.1-2, str. 13-25, 2004

15. Technical tekstile«, 2014 Dostopno na: http//en.wikipedie.org/wiki/Technical tekstile, 2014

16. M. Bizjak, R. Bajič, »Tehnične tekstilije v gradbeništvu in arhitekturi«, Techtekstil Frankfurt 1997, Tekstilec let. 40, št. 9, str. 214-221,1997

17. R. H. Clarke., D. Twende, J. R. Tazelar, K. K. Boyer, »Radio frequencyidentification performance: the effect of tag orientation and package contents Packaging«, Tehnology and Science, 19, str. 45-54, 2006

18. K. Janeczek, M. Jakubowska, A. Kazial, A. Mlozniak, A. Arazna, »Investigation of ultra-high-frequency antennas printed with polymer pastes of flexible substrates«, Microwaves Antennas & Propagation IET, 6 549, 2012

19. M. Jakubowska, M. Slana, A. Mloziak, »Printed transparent electrodes containing carbon nanotubes for elastic circuit applications with enchanced electrical durability under severe conditions«, Material Science and Engieniring B-Advanced Functional Solid-State Materials 176. št.4, str. 358-362, 2011

20. Aniolczyk, H. and K. M. Koprovska. Application of Electrically Conductive Textiles as Electromagnetic Shields in Physiotherapy. Fibres & Tekstiles in Eastern Europe. št. 12, zv. 4, str. 47-50, 2004

21. T. Bončina, M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth »Izdelava sintetičnih polimernih in ogljikovih vlaken«, »Faserverbund-bauweisen« Springer Verlag, str.: 1-20, 2006, R. Alagirusamy, A. Das, »Technical textile yarns«, The Textile Institute, Oxford, cambridge, New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2010

22. Vončina Bojana, Tehnične tekstilije,Univerza v Mariboru. Fakulteta za strojništvo, izd. 11, str. 9-21, 2011

23. J. Kerry, P. Butler,« Smart pachaging technologies for fast moving consumer goods«, Chichester: John Wiley &Sons, 340 str., 2008

24. J. M. R. Antonio, C. R. T. Tarley, A. C. Pereira »Electrohemical properties of carbon nanotube paste electrodes modified with redox cations dyes«, Acta Scientiarum Tehnology, 331-336, 2012

25. Kezhen H., J. Wu and T. Schwane, Differences in Energy Consumption in Electric Vehicles: An Exploratory Real-World Study in Beijing. Journal of Advanced Transportation, Article ID 4695975, 17 pages. doi: /10.1155/2017/4695975, 2017

26. R. Tomellini, A. Hullmann, »Nanosciense and Nanotehnology; Nanotehnology in automotive«, httt://europa.eu.int/comm/research/contacts, izdala Evropska komisija, str: 32-35, 2006

27. I. Podpečan, »Uporaba naravnih vlaken v avtmobilski industriji« Tekstilec let. 38, št. 9, str. 245-257, 1995

28. Weiss G., P. Schleiss and C. Drabek, Towards Flexible and Dependable E/E Architectures for Future Vehicles. Matthieu Roy. 4th International Workshop on Critical Automotive Applications: Robustness & Safety (CARS 2016), September, Goteborg, Sweden, 2016

29. Zhang Y. F., D. P. Wyon, L. Fang and A. K. Melikov. The influence of heated or cooled seats on the acceptable ambient temperature range. *Ergonomics.* 50:4, 586-600. doi10.1080/00140130601154921, 2007

30. E. Taymaz & Y. Kilicaslan, Determinats of subcontracting and regional development: An emperical study on Turkish textile and engeneering industries, Textile Turkish, št. 18, str, 633-645, 2010

31. D. Zhang, M. Miao, H. Niou, Z. Wei, Core –Spun Carbon Nanotube Yarn Supercapacitors for Wearable Electronic Textiles, št.8, zv. 5, str. 4571-4579, 2014

32. J. M. R. Antonio, C. R. T. Tarley, A. C. Pereira »Electrohemical properties of carbon nanotube paste electrodes modified with redox cations dyes«, Acta Scientiarum Tehnology, 331-336, 2012

33. A. Baachtold, C. Strunk, J-P. Salvetat, J-M. Bonard, L. Forro, T.Nussbaumer&C.Shoenenberger, »Oscillations in carbon nanotubes« Nature št.:397, str 673-675, 1999

34. L. Dai, D. W.Chang, J-B. Beak, W. Lu, »Carbon nanomaterials for Advancced Energy Conversion and Storage«, Carnon Nanomaterials, št.10, str. 1-37, 2012

35. B. Chanda, »Synthesis and Electronic transport in Known Chirality Single Wall Carbon Nanaotubes«, of Doctor of Philosophy, Grand Scool of Arts and Sciences, Columbia University, str. 1-131, 2009

36. T. Bončina, M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth »Izdelava sintetičnih polimernih in ogljikovih vlaken«, »Faserverbund-bauweisen« Springer Verlag, str.: 1-20, 2006, R. Alagirusamy, A. Das, »Technical textile yarns«, The Textile Institute, Oxford, cambridge, New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2001

37. S. K. Mukhopadhyay, » High-performance Fibres« Tekstile Progres. The Tekstile Institute Manchester, let 25, str.: 3-4, 1993

38. Z. Zhao, B. Hu, L-M. Wang, X-F. Zhou, J. He, Z. Liu, H-T. Wang, Y. Tian, «Three Dimensional Carbon-Nanaotube Polimers«, American ChemicalSociety, št.: 5, str. 7236-7234, 2011

39. X. Xie, G. Yu, Z. Bao, C. S. Criddle, Y. Cui, »Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuelcells, Royal society of Chemistry, št.10, str.:1-5, 2012

40. M-Q. Zhao, X-F. Liu, Q. Zhang, G-L. Tian, J-Q. Huang, W. ZHU, F. Wei, »Single – Walled Carbon Nanotube Hybrids: One –Step Catalytic Growth and A pplications gor High-Rate«, Tsinghua University Bejing, American Chemical Society, št.: 6, str.: 10579-10769, 2012

41. R. Jalili, J. M. Razal, G. G.Wallace, » Exploiting high guality PEDOF: PSS-SMNT composite formulationsfor wetspinning multifunkcional fibres«, Journal of Materials Chemistry št.: 22, str. 25174-25182, 2012

42. Lu. Nishuang, G. Fang, W. Zeng, H. Zhou, H. Long, Z. Xingzhong, »Enchanced field emission from three-dimensional patterbed carbon nanotube arrays grown on flexible carbon cloth«, Journal of Materials Chemistry, št.: 8, str. 8258-8264, 2012

43. Ilanchezhiyan, P., A. S. Zakirov, G. Mohan Kumar, Sh. U. Yuldashev, H. D. Cho, T. W. Kang, and A. T. Mamadalimov. . Highly efficient CNT functionalized cotton fabrics

for flexible/wearable heating applications. *RSC Adv.* 5, 10697-10702. doi: 10.1039/ c4ra 10667a.,2015

44. Kim, T., D. D. L. Chung., Carbon fiber mats as resistive heating elements. *Carbon.* 41, 2427 –2451. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00288-4., 2003

45. »Nanoelektronik in Europe – die Technologie –Initiative ENIAC«. Dostopno na: http//www.vditz.de/bekanntmachung/nanoelektronik-in-europa, 2010

46. S. Smith, »Global Automotive Seat Industry 2014-2019: Trend, profit, and Forecast Analysiss« dostopno na: http://www.reportbuyer.com/product, in http://www.reprt buyer.com, London PRNewswire, 2015

47. A. R. Horrocks, S. C. Anoud, »Handbook of technical textiles«, The Textile Institut, Bolton Institute Bolton, dostopno na: http://textinfo.files.woodpress/2012/handbook of tehnical_textile.pdf, 2012

48. Chen, H. C., K. C. Lee, and J. H. Lin. 2007. Comparison of Electromagnetic Shielding Properties of Diverse Conductive Textiles Via Various Measurement Techniques. *Journal of Materials Processing Technology.* 192-193, 549-554. doi: 10.1016/j.jmatprote., 04.023., 2007

49. Y. S. Byung, K. M. Jong, »Characteristics of Isotropicaly Conductive Adhesive (ICA) Filled with Carbon Nanotubes (CNTs) and Low –Melting-Point-Alloy Fillers«, The Japan Institute of Metals , zbirka 51, št 12, str. 2329-2331, 2010

50. V. J. An, L. E. Lee, K. S. Kim, g.e. Cheon, H. C. Lee, J. L. Chang, Y. R. Cho,« Efects of Bonding Material and Surface Tretment on Properties of Carbon Nanotube for Field Emission Display«MaterialScience and Engineering Pusan National University Busan Koorea, str. 515-517, 2006

51. A. B. Sulong, M. Nurhamidi, S. Jaafar, R. Rizauddin, B. Md Deros, P. Joohyuk, »Electrical Conductivity Behavior of Chemical Functionalezed MWCNTs Epoxy Nanocomposites«.European Journal of Scientific Ressearch,Vol 29, št.1, str. 13-21, 2009

52. G. E. Pike, C. H. Seager, *Percolation and conductivity: A computer study*, Physical Revue, zv. B 10, str. 1421-1425, 1974

53. I. Balberg, N. Binenbaum, Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks, Physical. Revue. Zv. 28, str. 379-382, 1983.

54. I. Balberg, N. Binenbaum, N. Wagner, *Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system*, Physical Revue Let 52, str. 1465-1467, 1984.

55. S. De Bont, L. Froyen, A. Deruyttere, *Electrical conductivity of composites: A percolation Aproach*, Journal Material. Zv. 27, str. 1983-1985, 1992.

56. S. De Bont , O. Husby, J. F. Thovert, P. M. Adler, *Geometry and topology of fracture systems*, J0urnal. Physical. Zv. 30, str. 141-144 , 1997

57. D. Stauffer, *Introduction to percolation theory* , Taylor & Francis, London, 1985

58. M. Ambrožič, Numerična analiza perkolacijskega praga prevodnosti v kermetih, Obzornik mat. fiz. 51 št. 5, 144-147, 2004

59. H. Schweppe, »Identification of Dyes Historic Textile Materials«, AACS Publications, Advances in Chemistry, št. 212, pogl. 8, str. 153-174.1986

60. D. Š. Gorjanc, »Študij odnosa med deformacijo in relaksijo tkanin z dodatnim elastomerom pri polaganju«, »Napovedovanje obnašanja tekstilij pri obremenjevanju« Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, 2008

61. Lee, T. W., M. Han, S. E. Lee, and Y. G. Jeong. 2016. Electrically conductive and strong cellulose-based composite fibers reinforced with multiwalled carbon nanotube containing multiple hydrogen bonding moiety. *Composites Science and Technology*, 123, 57–64. doi: 10.1016/j.compscitech.2015.12.006.

62. MacDiarmid G., J. C. Chiang, A. F. Richter and A. J. Epstein. 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers, *Synth. Met.* 18, 285-290. doi: 10.1016/0379-6779(87) 90893-9.

63. K. C. Dong, J. Y. D. Kim Hyokeun Park Sung, H. Park, »Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites«, Elsevier; Organic Electronics, Volume 15 Issue 11, Pages 2734-2741, 2014

64. Shedova et.al.: »Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells«, J.Toxicol. Environ. Health A. Volume 66 , Pages 1909-1926, 2013

65. A. N. Volkov, L. V. Zhigilei, »Heat conductionin carbon nanotube materials: Strong effect of intrinsic thermalconductivity of carbon nanotubes« Department of Materials Science and Engieneering University of Vigiinia, Volume 101, 2012

66. TUBALL MATRIX 201,« TUBAL: one additive for thousands of materials«, OCSiAl, Asia Pacific, South Korea; OCSiAl.ru LLCRussia. Dostopno na: russia@ocsial.com

67. Chu, K., D. J. Yun, D. Kim, H. Park, and S. H. Park, 2014. Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites. *Organic Electronics*, 15,11, 2734-2741, 2014

68. Ma. P. C., N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim. 2010. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing.* 41, 10, 1345-1367. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.

69. Motaghi, Z., and S. Shahidi, Effect of Single Wall and Carboxylated Single Wall Carbon Nanotube on Conduction Properties of Wool Fabrics. *Journal of Natural Fibers.* 12, 388–398. doi: 10.1080/15440478.2014.945225, 2015

70. A. A. EWnsaft, H. K. Maleh, »A Multiwall Carbon NanotubesPaste Electrode as a Senzor and Ferrocenemonocarboxylic Acid as a Mediator for Electrocalytic Determinator of Isoproterenol«, International Journal of Electrochemical Scieece, str. 1484-1495, 2009

71. K. Tachong, K. Sangjik, X. Hyonhee, C. Cheewon, K. Jongsung, »Fabrication of carbon nanotube paste photosensitive polymer for field emission display« Elsever; Science direkt, str. 448-451, 2008

72. A. Boeva, V. G. Sergeyev, »Polyaniline«, Faculty of Chemistry Moskow State University, 119981, str.: 145-153, 2013. Dostopno na: http//en.wikipedia.org/wiki/polyaniline/

73. A. G. Macdiamid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, »Polyaniline: a new concept in conducting polymers«, Elsevier, Volume 18, str.: 285-290, 1997

74. A. J. Heeger, A. G. MacDiamid, H. Shirakwa, »The Nobel Prize in Chemistry 2000«. Dostopno na: https://www.nobol prize.org/nobel_prizes/chemistry/2000/

75. J. Heeger, A. G. MacDiamid, H. Shirakwa, »Macromolecules«, Amercan Chemical Society. 35(4), str.: 1137-1139, 2002

76. P. Thaddens, M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, »Laboratory and astronomical identification of cyclopropenyline« The American Astronomical Society, 1985. Dostopno na: https://en.wikepedia.org/cyclopropenyline/

77. »Inkjet printing« Dostopno na: https://en wikipedia.org/wiki/inkjet- printing/

78. »Screen printing« Dostopno na: https://wikipedia.org/wiki/screen printing/

79. R. Gordon, »History Influence on Screenprinting's Future«, Business & Management, najdeno na: http://www.screenweb.com/content/historys-influence-screen-printings-future, 2006

80. K. Cummis, »The rice of additive manufacturing«, »S3 printing process«, The Engineer Inovation - First for technology & inovation, London, 2012

81. »Wiedemann - Franz Law« Dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/wiedermann-franz- law/

82. L. Lorenz, »Experimentale og theoretiske Undersogelser over Legemernes Brydningsgorhold«, Vidensk Slsk. Sckrifter 8, 2005, dostopno na: http://www.biodiversitylibrary/ 4823 #page /5/mode /1up

83. L. Lorenz, »Experimentale of theoretiske Underogelser« Dostopno na: https://wikipedia.org/wiki/ludvig lorenz,« Uber die Refractionsconstante«, Widemanns Annalen (Annalen der physik), št 246, izdaja 9, str.: 70-103, 1880

84. »Specifična električna prevodnost in upornost« 2014, Dostopno na: http//eoet.tsckr.si/plus/nivo3S/02/Eoet1 - 3S 02-05.html/,2014

85. D. Knittel, Eschollmeyer »Elektrically high-conductive textiles« Sintetic metals-Elsevier, št.: 159, str.: 1433-1437, 2009

86. I. Kazani, C. Hertleer, G. De. Mey, A. Schwarz, G. Guxho, L. Van. Langenhove, »Electrical Conductive Textiles Obtained by Screen Printing«, Hhent University, Deprtment of Belgium, let 20, štev.:1(90), str. 57-63, 2012

87. A. Ozek »Electricall conductive textile surfaces and their electomagnetic«, University Engineering Department; Tekstil konfeksiyon, str. 199-207, 2010

88. J. Strnad, A. Mermin, »Svet merjenja: O razvoju fizike in osnovnih fizikalnih količin«, »Solid state Physis«, DZS, Ljubljana, p 139, 2001

89. R. Blaine McCleskey, Environ.Sci.Technol, »New method Electrical Conductivity Temperature Compensation« Doi:10.1021/es402188r, ACS Publications, št. 47, zv. 17, str. 9874-9881, 2013

90. X. Zhang and L. M. Bellan, »Composites Formed Thermoresponsive Polymers and Conductive Nanowires for TransiertElectronic System«, ACS Publications, DOI: 10.1021/acsami.7b04748, št. 9 , zv. 26, str. 21991-21997, 2017

91. R.Repnik, A. Nemec, B.Horvat, »Elaborat meritev toplotnih uporov vzorcev tkanin«. Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Univerze v Mariboru, str. 1-16, 2016

Bibliografija

1. GRM, Vinko. Doprinos vzpostavljenega sistema kakovosti pri premagovanju krize. V: LAISSANI, Vesna (ur.). Sistemi vodenja - za ali proti : [zbornik referatov], 19. letna konferenca PDK, Murska Sobota, 28. november 2013. Murska Sobota: Pomursko društvo za kakovost. 2013, str. 26-29. [COBISS.SI-ID 14931607]

2. GRM, Vinko. Optimalna sinteza 4 - zgibnega mehanizma : magistrsko delo, (Tehniška fakulteta, Maribor. Strojništvo, Magistrska dela). Maribor: [s.n.]. 114 str., ilustr., slike. [COBISS.SI-ID 1163030]

3. ZAVEC PAVLINIČ, Daniela, ODER, Andreja, GRM, Vinko. Obstojnost zaščitnih materialov po večkratni toplotni obremenitvi = Stability of protectiin materials after repeated thermal load. V: SIMONČIČ, Barbara (ur.), FORTE-TAVČER, Petra (ur.). Trajnostni razvoj v tekstilstvu : zbornik izvlečkov, 44. simpozij o novostih v tekstilstvu, Ljubljana, 6. junij 2013. Ljubljana: Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo. 2013, str. 25. [COBISS.SI-ID 26850343]

4. Patent termoelektrični večplastni kompozitni nanomaterial adheziran z ogljikovimi nanocevkami pod številko 24697 (prijava :P-201400160, Vinko Grm) patentira gretje avtomobilskih sedežev s kompozitom ogljikovih nanocevk.

5. Grm Vinko, Goran Dražić; Carbon nanotubes based heating fabric composite for automotive application, Journal: Autex Research Journal, sent for publication

6. Grm Vinko, Daniela Zavec Pavlinić, Goran Dražić; Carbon nanotubes based heating fabric composite for automotive application,Materials andtechnology, št.:238/2019

Biografija

STROKOVNI ŽIVLJENJEPIS

Vinko Grm, rojen 23.6.1951 v Velenju je po končani osnovni šoli končal Tehnično strojno šolo v Celju, nato pa univerzitetni študij na Visoki tehniški šoli v Mariboru, danes Univerza v Mariboru; Tehniška fakulteta, z zaključkom študija 3.2.1978.

Nadaljevanje študija je potekalo na Tehniški fakulteti Univerze v Mariboru; in sicer na podiplomskem študiju s končanjem študija 5.2.1992 z nazivom Magister tehniških znanosti s področja strojništva z nalogo „Optimalna sinteza 4-zgibnega mehanizma“

Po končanem študiju je Vinko Grm pričel delati najprej kot konstrukter (1978-1980), nato projektant (1980-1984),vodja projektov in vodja razvojnega oddelka (1984-1990), vodja komerciale (1990-1994), ter v nadaljnjih letih kot direktor podjetja v strojegradnji in generalni direktor (1994-1997), tehnični direktor podjetja za proizvodnjo kmetijske mehanizacije (1997-1999), ter direktor podjetja za izdelavo orodij v avtomobilski industriji (1999-2009), v nadaljnjih letih kot član uprave podjetja za avtomatizacijo industrijskih procesov (2009-….).

Med pomembnejšimi projekti, katere je strokovno izvajal, ali pa vodil so naslednji:

- idejna zasnova in razvoj novega tipa hidravličnega podporja ter razvoj mehanizacije za potrebe slovenskih in jugoslovanskih rudnikov
- transport premoga na deponiji premoga Rudnika lignita Velenje in Termoelektrarne Šoštanj
- študija, idejni projekt in izvedba dela odžveplevalne naprave na bloku 5 Termoelektrarne Šoštanj
- študija in izvedba terminala razsutih tovorov v Luki Koper
- študija in izvedba terminala sipkih tovorov v Luki Koper
- študija in izvedba terminala Belinka v Luki Koper
- idejna zasnova transporta pepela v toplarni Auerbach Vzhodna Nemčija ter tudi izvedba celotnega postrojenja
- transport premoga v toplarni Ljubljana s posebno izvedbo htrega praznjenja vagonov
- transport pepela v Termoelektrarni Šoštanj s posebnim zaprtim krožnim transporterjem
- avtomatizacija proizvodnega procesa v Notranji opremi Gorenje z dvema kartezičnima robotoma, ki sta bila razvita in izvedena z domačim znanjem

- več posebnih avtomatiziranih varilnih celic v Cimos Koper za raznovrstne tovarne v avtomobilski industriji
- avtomatizacija proizvodnih linij in streg stiskalnic v TPV Novo Mesto
- projektna zasnova in izvedba avtomatizacije proizvodnje v BMW-serija 3-avtomatizirane proizvodne dvižne mize
- sodelovanje pri razvoju idejnih zasnov novega tipa AUDI v tovarni GIOR-Madžarska
- načrtovanje, konstruiraje in izdelava orodij za nov tip Twingo za Renault
- načrtovanje, konstruiranje in izdelava orodij za podjetje Magna Nemčija, Magna Avstrija, Magna Poljska, Magna Madžarska
- načrtovanje, konstruiranje in izdelava avtomatiziranih sistemov za Podjetje Gestamp Španija
- avtomatizacija proizvodnega procesa v LTH Škofja Loka
- sodelovanje pri razvoju ter izdelava tehnoloških postopkov za serijsko izdelavo izdelkov za Philips Nemčija
- sodelovanje pri razvoju izdelkov za BSH Nazarje ter postavitev avtomatiziranih proizvodnih linij
- razvoj tehnoloških postopkov za izdelke za LUX Švica ter uvedba serijske izdelave
- razvoj izdelkov za ATACH Nizozemska z uvedbo popolne proizvodnje vključno s testiranjem za potrebe skandinavskega trga
- študija in izvedba posameznih proizvodnih procesov z optimizacijo tehnološko –nabavnih parametrov za Gorenje Velenje
- reorganizacija poslovno-proizvodnega procesa v podjetju SIP Šempeter z uvedbo novega informacijskega sistema
- razvoj in raziskave fotovoltaičnih sistemov ter tudi izvedba zasnovanega projekta
- raziskave nanotehnologije in nano premazov pri fotovoltaičnih sistemih
- izvedba več projektov robotiziranih proizvodnih linij najsodobnejšo krmilno regulacijsko tehniko
- svetovanje in izvedba reorganizacij podjetij s poudarkom na spremljanju kazalnikov poslovanja
- uvedba sistemov kakovosti tako za splošno poslovanje, kakor tudi za okoljevarstveno zakonodajo v zadnjem času pa tudi za druga področja
- razvoj iz izdelava robotskih celic za sestavo luči v podjetju Hella
- razvoj avtomatizirane linije za sestavo in pakiranje izdelkov Ikea
- razvoj kolaborativnih robotskih celic za proizvodna podjetja v avtomobilski industriji in industriji bele tehnike.