

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
1. Wstęp.....	9
1.1. Założenia merytoryczne monografii.....	11
2. Podział materiałów stosowanych jako rozwiązania tekstroniczne	14
3. Rodzaje materiałów inteligentnych	19
3.1. Ceramiczne materiały piezoelektryczne	21
3.2. Materiały magnetostrykcyjne	24
3.3. Stopy metali z pamięcią kształtu	28
3.4. Ciecze elektro- i magnetoreologiczne	33
3.5. Polimery i kompozyty polimerowe	38
3.5.1. Polimery elektroprzewodzące.....	40
3.5.2. Wypełniacze na bazie struktur węglowych	48
4. Mechanizm przewodzenia.....	61
5. Metody otrzymywania polimerów oraz struktur przewodzących	68
5.1. Metody otrzymywania polimerów przewodzących.....	68
5.2. Metody otrzymywania kompozytowych struktur przewodzących do zastosowań tekstronicznych	70
6. Zastosowania polimerów z fazą przewodzącą oraz kompozytów do tekstronicznych wyrobów biomedycznych	84
6.1. Tekstroniczne czujniki gazów	86
6.2. Tekstroniczne czujniki wilgoci.....	93
6.3. Tekstroniczne czujnik temperatury	105
6.4. Tekstroniczne czujniki oddechu	113
6.5. Tekstroniczne czujniki EKG	121
6.6. Tekstroniczne czujniki do elektrostymulacji	125
6.7. Tekstroniczne czujnik grzewcze.....	128
6.8. Pozostałe tekstroniczne czujniki.....	129
7. Metody pomiarowe stosowane przy opracowaniu wyrobów tekstronicznych	132
7.1. Metody pomiarowe do opracowania atramentów i past drukarskich ...	132
7.1.1. Badania rozkładu wielkości cząstek oraz stabilności atramentu .	133
7.1.2. Badania lepkości atramentu.....	137

7.1.3.Badania napięcia powierzchniowego atramentów	139
7.1.4.Badanie elektrycznej przewodności właściwej atramentów.....	140
7.1.5.Badanie pH atramentów	142
7.2. Metody pomiarowe stosowane w procesie opracowania materiałów polimerowych	143
7.2.1.Badania termiczne polimerów	143
7.2.2.Badania reologiczne polimerów	146
7.2.3.Badania struktury krystalicznej polimerów	147
7.3. Metody pomiarowe w inżynierii wyrobów tekstronicznych	149
7.3.1.Badania zawartości metali.....	149
7.3.2.Badania mikroskopowe	152
7.3.3.Badania termowizyjne	155
7.3.4.Badania właściwości elektrostatycznych.....	156
7.3.5.Badania właściwości biofizycznych.....	158
7.3.6.Badania właściwości sensorycznych.....	164
7.3.7.Badania wpływu procesów użytkowych	168
7.3.8.Badania czułości sensorycznej na bodźce zewnętrzne	172
8. Opracowanie modeli innowacyjnych rozwiązań tekstronicznych do ochrony zdrowia.....	178
8.1. Tekstroniczne czujniki gazów	178
8.2. Tekstroniczne czujniki wilgoci.....	202
8.3. Tekstroniczne czujniki temperatury	206
9.4. Tekstroniczne czujniki oddechu	212
8.5. Tekstroniczne czujniki EKG i EEG	231
8.6. Tekstroniczne czujniki do elektrostymulacji	246
8.7. Tekstroniczne czujniki grzewcze	256
8.8. Pozostałe innowacyjne rozwiązania tekstroniczne.....	266
9. Podsumowanie i wnioski	278
Bibliografia.....	284

Wykaz ważniejszych oznaczeń

AECG – Elektrokardiografia ambulatoryjna
AFO – Ortezy stawu skokowo-stopowego
AMRK – Aktywny magnetoreologiczny siłownik kolana
APS – Nadsiarczanu amonu
CPM – Ceramiczne materiały piezoelektryczne
CPSIA – Ustawa o poprawie bezpieczeństwa produktów konsumenckich
CT – Przenośny ładunek elektryczny tzw. Charge Transfer Complex
C-TPU – Termoplastyczny poliuretan
DBC – Dibutyrylochityna
DBSA – Kwas dodecylobenzenosulfonowy
DC – Rozpylanie prądem stałym
DLS – Metoda dynamicznego rozpraszania światła
DMA – Dynamiczna analiza mechaniczna – Dynamic Mechanical Analysis
DMSO – Sulfotlenekdimetylowy
DSC – Skaningowa kalorymetria różnicowa
EEG – Elektroencefalografia
EG – Grafit ekspandowany
EKG – Elektrokardiografia
EMG – Elektromiografia
ER – Ciecze elektoreologiczne
HOMO – Najwyżej zajęty orbital molekularny
KES – Kawabata Evaluation System
LUMO – Najniżej niezajęty orbital molekularny
LZO – Lotne związki organiczne
MEMS – Mikroukład mikromechaniczny
MFR – Masowy wskaźnik szybkości płynięcia.
Mikro-CT – Mikrotomografia rentgenowska wysokiej rozdzielczości
MOF – Struktura metaloorganiczna
MR – Ciecze magnetoreologiczne
MVR – Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia
MWCNT – Nanorurki węglowe wielowarstwowe
NMP-N-metylopirolidon
NMP-N-metylopirolidon

PANI-Polianilina
PA-Poliamid
PCV-Poli(chlorek winylu)
PE-polietylen
PEDOT – Poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PES – Poliester
PMMA – Polimetakrylan metylu
PPG – Fotopletyzmogram
PPy – Polipirol
PS – Polistyren
PT – Politiofen
PTSA – kwas p-toluenosulfonowy
PU – Poliuretan
PVA – Poli (alkohol winylowy)
PVD – Fizyczne osadzanie z fazy gazowej
PVDF – Poli(fluorek winylidenu)
PZT – Tytanian cyrkonianu ołowiu
QELS – Metod quasi-elastycznego rozpraszania światła
RF – Rozpylanie o częstotliwości radiowej
RFID – Aktywna technologia identyfikacji radiowej
rGO – Tlenek grafenu
RTD – Rezystancyjny detektor temperatury
SEM – Skaningowy mikroskop elektronowy
SLS – Laurylosiarczanu sodu
SMA – Stopy metali z pamięcią kształtu
SWCNT – Nanorurki węglowe jednowarstwowe
TC – Termopara
 T_{COMF} – Temperatura komfortowa
TCVS – Trichlorowinylosilan
TENS – Przeskórna elektryczna stymulacja nerwów
 T_{Ext} – Ekstremalna temperatura
TGA – Termograwimetria
THV – Chwył całkowity
 T_{Lim} – Temperatura graniczna
XRD – Dyfrakcja rentgenowska

1. Wstęp

Tekstronika jest dyscypliną badawczą, która powstała na bazie takich obszarów nauki, jak elektronika, włókiennictwo i informatyka, z wykorzystaniem osiągnięć z zakresu automatyki i metrologii [1]. Aktualnie bardzo istotną gałęzią wiedzy, chętnie wykorzystywaną przez naukowców w obszarze tekstoniki, jest medycyna, która pozwala określić zakresy mierzalnych parametrów i prognozy, mówiące o różnych stanach zagrożenia zdrowia i życia ludzkiego. Rozwój technologii nowych materiałów, sposobu ich przetwarzania, a także coraz lepsze poznanie mechanizmów zachodzących w organizmie człowieka sprzyjają rozwojowi odzieży do zastosowań specjalnych. Wyroby tekstroniczne są nazywane tekstyliami inteligentnymi, aktywnymi, interaktywnymi i adaptacyjnymi (*smart and intelligent textiles and clothing*). Elastyczne czujniki tekstylne od lat znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia, zwłaszcza w monitorowaniu funkcji życiowych człowieka i środowiska, w którym się znajdują. Projektowanie, opracowywanie i produkcja wysokowydajnych inteligentnych e-tekstyliów do noszenia ma ogromne znaczenie strategiczne.

Opracowanie tekstyliów inteligentnych wymaga włączenia do tworzywa włóknistego określonych aktywnych materiałów lub modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych w celu nadania wyrobom tekstylnym zamierzonych właściwości. Opracowanie sposobu integracji interaktywnych funkcji bezpośrednio z powierzchnią włókien tekstyliów w celu skonstruowania odpowiedzi wielointerfejsowej, która zapewnia podstawy teoretyczne i strategiczne wsparcie dla projektowania struktury, poprawi wydajności i mechanizmy wykrywania nowatorskich inteligentnych e-tekstyliów do noszenia. Umożliwi to uzyskanie inteligentnych produktów bez konieczności stosowania sztywnych i niewygodnych elementów metalowych. Tego typu rozwiązania umożliwią połączenie funkcji specjalnych i sensorycznych przy zapewnieniu odpowiedniego komfortu użytkowego opisywanych tekstyliów.

Ciekawym obszarem zastosowania mechanicznych czujników elastycznych jest symulacja percepcji ludzkiej skóry i reakcji na zewnętrzne bodźce środowiskowe ze względu na jej komfortowy kontakt z ludzką skórą czy doskonałą integrację z tekstyliami. Z drugiej strony również ważnym zastosowaniem czujników ubieralnych jest wykrywanie lotnych związków organicznych (LZO) [2],

zwłaszcza w kontekście opracowywania inteligentnych środków ochrony osobistej. Dlatego detekcja tych związków ma ogromny potencjał w dziedzinie mobilnego monitoringu medycznego i ochrony człowieka. Inteligentne urządzenia ubieralne zwykle muszą mieć bezpośredni kontakt z nieregularną i dynamiczną powierzchnią ludzkiej skóry, dlatego elastyczne tekstylia, które ludzie noszą na co dzień, są idealnym nośnikiem inteligentnych urządzeń do noszenia.

Jednak nadal dużym wyzwaniem w dziedzinie badań nad elastycznymi inteligentnymi tekstyliami do noszenia jest to, jak zintegrować materiały interakcji indukcyjnej bezpośrednio z tekstyliami bez zmiany unikalnych właściwości tkanin (takich jak masa i grubość, elastyczność, miękkość, wygoda i tym podobne) oraz jednocześnie realizować pozyskiwanie i reagowanie na słabe sygnały dotykowe.

Stymulacja aktywnych materiałów może być prowadzona przez bodźce zewnętrzne, takie jak: naprężenie, temperatura, wilgoć, promieniowanie nadfioletowe lub substancje chemiczne. Inteligentne tekstylia odpowiadają na te bodźce zmianami różnych parametrów, takich jak na przykład: wymiar, stan skupienia, zmiana oporności czy zmiana rozkładu naprężeń [3], [4], [5], [6], [7],[8].

Najpopularniejszymi czujnikami stosowanymi do monitorowania parametrów życiowych są czujniki mechaniczne. Jest to rodzaj urządzenia elektronicznego, które może wykrywać zewnętrzne bodźce mechaniczne (takie jak napięcie, zginanie, nacisk, wibracje i tym podobne) i przekształcać sygnał mechaniczny lub odkształcenie mechaniczne w czytelny sygnał elektryczny [9], [10], [11], [12], [13]. W związku z tym elastyczne czujniki elektroniczne powinny charakteryzować się lekkością, miękkością, rozciągliwością, biokompatybilnością, oddychalnością

i wygodą oraz być zdolne do konforemnego kontaktu z nieregularną i dynamiczną powierzchnią skóry [14],[15],[16]. Oprócz dobrej łatwości noszenia, czujniki te powinny również charakteryzować się wysoką czułością, szybką reakcją, niskim kosztem i niskim zużyciem energii. Powinny jednocześnie wychwytywać i reagować na złożone bodźce sygnałów zewnętrznych, takie jak nacisk, naprężenie, dotyk, temperatura i wilgotność [17],[18],[19],[20]. Tekstylia są idealnymi podłożami dla urządzeń elastycznych ze względu na ich doskonałe właściwości, takie jak elastyczność, powinowactwo do skóry, przepuszczalność powietrza, komfort i regulowana trójwymiarowa struktura sieci z przepлетem [21], [22].

Obecnie prace badawcze koncentrują się na wprowadzaniu obwodów elektrycznych, elementów piezoelektrycznych i elektroprzewodzących w struktury

włókniste tak, aby otrzymane wyroby nie odróżniały się wizualnie od obecnie stosowanych produktów pozbawionych właściwości tekstronicznych [23], [24]. Stały postęp w miniaturyzacji mikroelektroniki oraz rozwój nowych technologii umożliwia integrację elementów funkcjonalnych w ubiorze, pozwalającą na całkowicie nowe zastosowania. Wizja noszenia odzieży inteligentnej opisuje przyszłe systemy elektroniczne, jako integralną część ubrań codziennych [23]. Tekstroniczne elementy odzieży mogą być wykorzystane do monitorowania funkcji życiowych, takich jak: akcja serca, częstość oddechu czy puls, bez ograniczania komfortu użytkownika i wydajności organizmu. Do monitorowania procesów fizjologicznych organizmu bardzo ważne jest precyzyjne rozmieszczenie czujników wspomagane przez wykorzystanie technik personalizacji konstrukcji odzieży. Elementy tekstroniczne mogą być wykorzystywane do tworzenia sieci bezprzewodowych i poręcznych systemów monitorowania sygnałów fizjologicznych w codziennych czynnościach życiowych [24].

Jednym z ważnych parametrów fizjologicznych człowieka, które mogą być monitorowane [24], [25], jest częstość oddechu, czyli pneumografia. Pomiar ten odbywa się poprzez rejestrowanie oddechu za pomocą kontroli odkształceń klatki piersiowej, czyli poprzez pomiar sygnałów mechanicznych [26]. Odkształcenia klatki piersiowej generują sygnały niskiej częstotliwości, które są mierzone za pomocą tensometrów [24] oraz czujników piezoelektrycznych [26], [27], [28]. Jednak do prawidłowego pomiaru parametrów fizjologicznych niezbędna jest przede wszystkim odpowiednia konstrukcja ubioru tak, aby był on dopasowany do ciała, wywierając nacisk o odpowiedniej sile [27].

Można zauważyć, że odzież nie stanowi już tylko bariery przed zimnem czy ozdoby naszych ciał, ale coraz częściej wykorzystywana jest do tworzenia bariery przed czynnikami szkodliwymi, takimi jak niebezpieczne czynniki chemiczne oraz do wspomagania opieki zdrowotnej poprzez zastosowanie sieci czujników monitorujących funkcje życiowe oraz wspomagających procesy leczenia.

1.1. Założenia merytoryczne monografii

Celem niniejszej monografii było zaprezentowanie nowych, wszechstronnych i wielofunkcyjnych zaawansowanych materiałów tekstronicznych, sensorycznych i funkcjonalnych znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach inżynierii, technologii i medycyny.

Obserwuje się problem starzejącego się społeczeństwa oraz rozwój chorób cywilizacyjnych, w wyniku czego następuje przeciążenie służby zdrowia, zapelnienie szpitali i problem z bieżącym diagnozowaniem pacjentów. Dużym problemem jest również fakt wzrostu masy ciała całej populacji ludzkiej. W związku z tym coraz większe znaczenie zyskuje fizjoprofilaktyka, które niestety jest wciąż słabo dostępna. Złe wykonywanie ćwiczeń skutkuje to wieloma kontuzjami wśród osób, które samodzielnie próbują zrzucić wagę. Coraz częściej można usłyszeć o wypadkach zdarzających się w trakcie uprawiania sportów nawet w sposób zawodowy. W związku z tym coraz więcej jednostek badawczo-rozwojowych funkcjonujących przy dużych firmach odzieży sportowej, instytutach badawczych oraz uczelniach, zaczyna poświęcać więcej środków na opracowanie w pełni kompatybilnych zestawów umożliwiających monitorowanie zachowań ludzkiego organizmu w trakcie wysiłku.

Badania prowadzone na całym świecie wykazują wciąż rosnące zainteresowanie sposobami otrzymywania materiałów tekstronicznych. Jest to związane z rosnącym popytem na nowe inteligentne materiały, które to znajdują coraz więcej zastosowań w naszym codziennym życiu. Do najlepiej rozwijających się gałęzi gospodarczych wykorzystujących nowe elastyczne systemy elektroniczno-tekstylne należą:

- wyroby do zastosowań medycznych,
- wyroby do zastosowań w służbach mundurowych,
- wyroby do zastosowań w sporcie,
- wyroby do zastosowań w motoryzacji.

Każda z wyżej wymienionych gałęzi rozwija się głównie pod kątem zapewnienia użytkownikom ochrony zdrowia i życia oraz ogólnie pojętego bezpieczeństwa.

W niniejszej monografii przedstawiono przegląd metod otrzymywania materiałów inteligentnych z różnych rodzajów materiałów, polimerów oraz kompozytów polimerowych w celu wizualizacji szerokiego zakresu możliwości ich stosowania. Zaprezentowane zostały również metody badawcze, przy użyciu których możliwa jest weryfikacja ich trwałości, właściwości, kierunków zastosowania oraz komfortu biofizycznego. Przedstawione wyniki badań prezentują prace mające na celu osiągnięcie w pełni użytecznych i trwałych wyrobów tekstronicznych służących do ochrony zdrowia i życia ludzkiego.

Prace te poprzedzone zostały analizą literaturową istniejących rozwiązań dotyczących opracowania struktur elektroprzewodzących różnymi technikami oraz z wykorzystaniem różnego rodzaju materiałów inteligentnych. Do najczęściej wykorzystywanych materiałów należą materiały z pamięcią kształtu, piezoelektryczne, elektroprzewodzące, magnetostrykcyjne, ciecze elektr- i manetoreologiczne.

Badania opisane w niniejszej monografii skupiają się na polimerach elektroprzewodzących i piezoelektrycznych. Zaprezentowane rozwiązania tekstroniczne były głównie uzyskiwane za pomocą najpopularniejszych technik modyfikacji podłoży tekstylnych takich jak: drukowanie techniką druku filmowego (sitodruk), napawanie, warstwa po warstwie oraz haft maszynowy.

Celem prowadzonych prac było określenie, które metody wytwarzania wyrobów tekstronicznych będą trwałe w procesach użytkowych. Należy pamiętać, że tekstronika jest powiązana w sposób trwały z wyrobami tekstylnymi/odzieżowymi, które podlegają procesom użytkowym. Do najczęściej występujących procesów użytkowych należą procesy konserwacji czyli prania. Ponadto w badaniach należy uwzględnić takie procesy jak odporność na pot, tarcie, rozciąganie, ściskanie oraz starzenie.

Wszystkie opracowane czujniki oraz prototypy wyrobów tekstronicznych służących do ochrony zdrowia i życia ludzkiego kompleksowo przebadano pod kątem komfortu biofizycznego i sensorycznego zarówno przed jak i po procesach użytkowych. Są to niezwykle istotne parametry, gdyż nowo opracowywane materiały nie powinny powodować dyskomfortu dla potencjalnego. Projektując wyroby tekstroniczne szczególną uwagę należy zwrócić na potencjalne zastosowanie, czas użytkowania, miejsce użytkowania, obszar na ciele ludzkim w którym muszą się znajdować. Ponadto należy pamiętać, że każda metoda modyfikacji podłoży tekstylnych wpływa w pewien sposób na komfort biofizyczny i sensoryczny więc czujniki powinny być opracowywane w taki sposób, aby były jak najmniejsze przy zachowaniu prawidłowych funkcji pomiarowych, jak najmniej widoczne i estetyczne, aby nie wpływały na komfort psychiczny potencjalnych użytkowników.