STUDIES ON VAPOUR PHASE POLYMERISATION OF PYRROLE AND ELECTROCONDUCTIVE TEXTILES PREPARED THEREFROM FOR SENSING APPLICATION

ANKUR SHUKLA

DEPARTMENT OF TEXTILE AND FIBRE ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2024

STUDIES ON VAPOUR PHASE POLYMERISATION OF PYRROLE AND ELECTROCONDUCTIVE TEXTILES PREPARED THEREFROM FOR SENSING APPLICATION

by

ANKUR SHUKLA

Department of Textile and Fibre Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER, 2024

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled **"Studies on Vapour Phase Polymerisation of Pyrrole and Electroconductive Textiles Prepared Therefrom for Sensing Application"**, being submitted by **Mr Ankur Shukla** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of bonafide research work carried out by the candidate in the Department of Textile and Fibre Engineering, IIT Delhi. He has worked under our guidance and supervision, fulfilling the requirements for the submission of the thesis, which has attained the standard required for a Ph.D. degree at this institute.

The research work carried out to complete the thesis has not been submitted for the award of a degree or diploma in any institute in part or full.

Prof. Kushal Sen
Department of Textile and Fibre Engineering,
Indian Institute of Technology, Delhi
New Delhi, India 110016

Place: New Delhi

Prof. Dipayan Das
Department of Textile and Fibre Engineering,
Indian Institute of Technology, Delhi
New Delhi, India 110016

Place: New Delhi

ACKNOWLEDGEMENT

As I pen down the acknowledgements for my PhD journey, I'm filled with a profound sense of fulfilment and significance. I consider myself fortunate to have crossed paths with individuals of high moral standing and unwavering integrity. My deepest gratitude goes to my esteemed supervisors, Prof. Kushal Sen and Prof. Dipayan Das, whose consistent inspiration and unwavering support propelled me through the rigours of meaningful scientific exploration. Their guidance, insightful discussions, and encouragement during challenging times have been invaluable.

I extend sincere thanks to the members of the Student Research Committee (SRC), particularly Prof. Ashwini K. Agrawal (Chairperson), Prof. Rajiv K. Srivastava, and Prof. Mahesh P. Abegaonkar, whose critical analysis and evaluation significantly enriched my thesis. I'm grateful for their expertise and constructive feedback.

I acknowledge the past and present Heads of the Department, Prof. A. K. Agrawal, Prof. R. S. Rengasamy, and Prof. A. Alagirusamy, for their support in facilitating access to necessary facilities. Special thanks to the laboratory technicians and departmental staff whose cooperation was instrumental in the success of my experiments.

My heartfelt appreciation extends to my PhD seniors, Dr Vikas Kumar Singh, Dr Prasun Mathur, and Dr Chandrajeet Singh, whose guidance and unwavering assistance shaped my research journey significantly.

I am deeply grateful to IIT Delhi for its infrastructure, the Ministry of Human Resource Development for financial assistance, and the citizens of my country for subsidized education, all of which enabled me to pursue my research goals.

I owe a debt of gratitude to my friends, whose presence brought joy and solace throughout my Ph.D. Their companionship was a welcome relief during busy times. Special mention goes to Dr. Priyanka Gupta for her steadfast support and to those friends who remained pillars of strength through thick and thin.

I mourn the loss of of my dearest sister Ms. Ankita Shukla during early days of joining the PhD and afterwards I lost a dear friend, Mr. Ashraf Nawaz Khan, whose presence was a constant source of support.

Lastly, I express gratitude to the Almighty for blessing me with remarkable individuals from diverse backgrounds, whose presence enriched my journey and made me stronger.

New Delhi, India Ankur Shukla

October, 2024

ABSTRACT

Electroconductive textiles or e-textiles are a group of promising new materials that are becoming very important for their potential use in the areas of electromagnetic shielding, electrothermal generators, electrostatic dissipation, sensors and actuators, and data transfer, to name a few. The current research work explores electrochemical polymerisation and vapour phase polymerisation methods in depth with the aim to develop a fast and industrially scalable process for large-scale fabrication of flexible and non-metallic electroconductive textiles.

In electrochemical polymerisation, the rate of polymerisation and the polymer deposition can be controlled quite precisely by controlling the applied voltage or system current during polymerisation. The solution used for electrochemical polymerisation typically contains one or more compounds in addition to the monomer. These compounds are added with the aim to either achieve low electrical resistance polymer deposition or to obtain a higher polymer add-on. However, there has been an ambiguity in the role of the compounds. Understanding the actual role of the compounds, as to whether they function as a dopant or an electrolyte, is crucial. The current study compared sodium nitrate, sodium 2-anthraquinone sulfonate (AQSA-Na), p-toluene sulfonic acid (pTSA) and oxalic acid to understand the role of different compounds in electrochemical polymerisation. A metric called charge utilization factor (CUF) was defined to characterise each chemical. A suitable combination of a low CUF compound with a high CUF compound turned out to be a better option for achieving low electrical resistance when applied over a polyester fabric. The only hindrance is that it requires a conductive substrate connected with a metallic back electrode.

Vapour phase polymerisation (VPP) is another method used to develop electroconductive fabric. It is a single-step process and does not require a solvent for the dissolution of pyrrole, which makes it eco-friendly. A glass setup was designed and fabricated in-house to perform VPP on fabric under a controlled environment. The setup consisted of separate sections for boiling pyrrole and for vapour deposition on the sample. The effect of oxidant ($FeCl_3$) concentration, dopant (pTSA) concentration, polymerisation time and pyrrole temperature were studied. The experimental data revealed that oxidant concentration and the rate of vapour formation played a decisive role in determining the surface resistance of polypyrrole-coated fabric. Quite interestingly, a suitable selection of process parameters yielded an electroconductive fabric with a surface resistance of around 220 Ω. Ultrasonication was carried out to assess the surface adherence of polypyrrole to the fabric. After 10 min of sonication, the fabric resistance increased sharply due to the removal of polymer from the surface, as confirmed also by air permeability and spectrophotometry. The fabric, due to its flexible nature, did not show significant change in resistance during bending and slight turning up to 20° along its axis.

A new process was developed to obtain a faster process by combining electrochemical polymerisation and vapour phase polymerisation. This novel process, which has been named electrically assisted chemical vapour polymerisation (eCVP), offered the flexibility of applying a voltage (up to 12 V) during polymerisation to boost the formation of polypyrrole. The glass setup used for VPP was modified, and a power supply was connected in series to the fabric sample. Experimental data showed a decrease in resistance with increasing polymerisation time and the applied voltage. The oxidant ($FeCl_3$) concentration also played an equally important role. This novel process resulted in a higher polypyrrole add-on and over 50 % reduction in surface resistance compared to the VPP

method within 3 min time. It also showed the possibility of scale-up for large-scale continuous production of electroconductive fabric.

The polypyrrole-coated fabric prepared by using eCVP was used for the fabrication of interdigitated capacitive sensors (IDS). Different designs were prepared to obtain an efficient design of the sensor by changing the width and the number of fingers. Thus, multiple designs with varying capacitance were obtained. The capacitive behaviour of IDS was evaluated at different frequencies from 20 Hz to 2 MHz, and the most stable and cost-effective design was selected. The prepared IDS was then used for RH sensing and compared with commercially available sensors. The polypyrrole-coated fabric also showed a change in resistance when exposed to acetone and ammonia vapours. Since the behaviour of textile fabrics often depends on the environment, one sensor was prepared with polyethene lamination to protect it from environmental changes. The capacitance vs frequency behaviour of laminated and unlaminated sensors showed that lamination did not affect the working of the IDS for humidity sensing.

Finally, a prototype machine was designed and developed for the preparation of electroconductive fabric continuously. The machine was used to polymerise polypyrrole over nylon, cotton, and polyester fabrics at different speeds. The pre-treated fabric was dipped in the oxidant solution, followed by squeezing. This oxidant-rich fabric was exposed to pyrrole vapours in the reaction chamber. During the exposure of the fabric to pyrrole vapours, an electrical voltage was applied simultaneously to the fabric. The successful preparation of electroconductive fabric by employing the prototype machine demonstrated the possibility of scaling up the eCVP process for large-scale production of electroconductive textiles.

सार

इलेक्ट्रोकंडक्टिव टेक्सटाइल या ई-टेक्सटाइल आशाजनक नई सामग्रियों का एक समूह है जो इलेक्ट्रोमैग्नेटिक परिरक्षण, इलेक्ट्रोथर्मल जनरेटर, इलेक्ट्रोस्टैटिक अपव्यय, सेंसर और एक्चुएटर्स और डेटा ट्रांसफर जैसे क्षेत्रों में अपने संभावित उपयोग के लिए बहुत महत्वपूर्ण होते जा रहे हैं। वर्तमान शोध कार्य इलेक्ट्रोकेमिकल बहुलकीकरण और वाष्प चरण बहुलकीकरण विधियों की गहराई से खोज करता है, जिसका उद्देश्य लचीले और गैर-धातु इलेक्ट्रोकंडक्टिव टेक्सटाइल के बड़े पैमाने पर निर्माण के लिए एक तेज़ और औद्योगिक रूप से मापनीय प्रक्रिया विकसित करना है।

इलेक्ट्रोकेमिकल बहुलकीकरण में, बहुलकीकरण की दर और पॉलीमर डिपोजिशन को बहुलकीकरण के दौरान लागू वोल्टेज या सिस्टम करंट को नियंत्रित करके काफी सटीक रूप से नियंत्रित किया जा सकता है। इलेक्ट्रोकेमिकल बहुलकीकरण के लिए उपयोग किए जाने वाले विलयन में आमतौर पर एकलक के अलावा एक या अधिक यौगिक होते हैं। इन यौगिकों को या तो कम विद्युत प्रतिरोध वाले बहुलक जमाव को प्राप्त करने या उच्च बहुलक ऐड-ऑन प्राप्त करने के उद्देश्य से जोड़ा जाता है। हालाँकि, यौगिकों की भूमिका में एक अस्पष्टता रही है। यौगिकों की वास्तविक भूमिका को समझना, जैसे कि वे डोपेंट या इलेक्ट्रोलाइट के रूप में कार्य करते हैं, महत्वपूर्ण है । वर्तमान अध्ययन में इलेक्ट्रोकेमिकल बहुलकीकरण में विभिन्न यौगिकों की भूमिका को समझने के लिए सोडियम नाइट्रेट, सोडियम 2-एंथ्राक्विनोन सल्फोनेट (AQSA-Na), पी-टोल्यूनि सल्फोनिक एसिड (pTSA) और ऑक्सालिक एसिड की तुलना की गई। प्रत्येक रसायन को डोपेंट या इलेक्ट्रोलाइट के रूप में चिह्नित करने के लिए चार्ज यूटिलाइजेशन फैक्टर (सीयूएफ) नामक एक मीट्रिक परिभाषित किया गया था। एक उच्च सीयूएफ यौगिक के साथ कम सीयूएफ यौगिक का एक उपयुक्त एक पॉलिएस्टर कपड़े पर लागू होने पर कम विद्युत प्रतिरोध प्राप्त करने के लिए एक बेहतर विकल्प निकला । एकमात्र बाधा यह है

कि इसके लिए एक प्रवाहकीय सब्सट्रेट की आवश्यकता होती है जो एक धात्विक बैक इलेक्ट्रोड से जुड़ा होता है ।

वाष्प चरण बहुलकीकरण (वीपीपी) एक अन्य विधि है जिसका उपयोग इलेक्ट्रोकंडक्टिव फैब्रिक विकसित करने के लिए किया जाता है। यह एक एकल-चरणीय प्रक्रिया है और इसमें पायरोल के विघटन के लिए किसी विलायक की आवश्यकता नहीं होती है, जो इसे पर्यावरण-अनुकूल बनाता है। नियंत्रित वातावरण में कपड़े पर वीपीपी निष्पादित करने के लिए घर में ही एक ग्लास सेटअप डिजाइन और निर्मित किया गया। सेटअप में पाइरोल को उबालने और नमूने पर वाष्प जमाव के लिए अलग-अलग अनुभाग शामिल थे। ऑक्सीडेंट ($FeCl_3$) सांद्रता, डोपेंट (pTSA) सांद्रता,बहुलकीकरण समय और पाइरोल तापमान के प्रभाव का अध्ययन किया गया। प्रयोगात्मक डेटा से पता चला कि ऑक्सीडेंट की सांद्रता और वाष्प गठन की दर ने पॉलीपाइरोल लेपित कपड़े की सतह प्रतिरोध को निर्धारित करने में निर्णायक भूमिका निभाई। काफी दिलचस्प बात यह है कि प्रक्रिया मापदंडों के उपयुक्त चयन से लगभग 220 Ω के सतह प्रतिरोध के साथ एक इलेक्ट्रोकंडक्टिव कपड़ा प्राप्त हुआ। कपड़े पर पॉलीपायरोल की सतह के जुड़ाव का आकलन करने के लिए अल्ट्रासोनिकेशन किया गया। 10 मिनट के सोनिकेशन के बाद, सतह से बहुलक हटने के कारण कपड़े का प्रतिरोध तेजी से बढ़ गया, जैसा कि वायु पारगम्यता और स्पेक्ट्रोफोटोमेट्री द्वारा भी पुष्टि की गई है। कपड़ा, अपनी लचीली प्रकृति के कारण, झुकने और अपनी धुरी पर 20° तक मामूली मोड़ के दौरान प्रतिरोध में महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं दिखाता है।

इलेक्ट्रोकेमिकल बहुलकीकरण और वाष्प चरण बहुलकीकरण को मिलाकर एक तेज प्रक्रिया प्राप्त करने के लिए एक नई प्रक्रिया विकसित की गई। यह नवीन प्रक्रिया, जिसे हम विद्युत सहायता प्राप्त रासायनिक वाष्प बहुलकीकरण (eCVP) नाम दिया गया है, ने पॉलीपीरोल के निर्माण को बढ़ावा देने के लिए पोलीमराइजेशन के दौरान वोल्टेज (12 V तक) लगाने की लचीलापन प्रदान की। वीपीपी के लिए

उपयोग किए गए ग्लास सेटअप को संशोधित किया गया, और कपड़े के नमूने के साथ श्रृंखला में एक बिजली की आपूर्ति जोड़ी गई। प्रायोगिक डेटा में बढ़ते बहुलकीकरण समय और लागू वोल्टेज के साथ प्रतिरोध में कमी देखी गई। ऑक्सीडेंट ($FeCl_3$) सांद्रता ने भी समान रूप से महत्वपूर्ण भूमिका निभाई। इस नवीन प्रक्रिया के परिणामस्वरूप 3 मिनट के भीतर वीपीपी विधि की तुलना में उच्च पॉलीपाइरोल ऐड-ऑन और सतह प्रतिरोध में 50 % से अधिक की कमी आई। इसने इलेक्ट्रोकंडक्टिव कपड़े के बड़े पैमाने पर निरंतर उत्पादन की संभावना भी दिखाई।

ईसीवीपी का उपयोग करके तैयार किए गए पॉलीपाइरोले लेपित कपड़े का उपयोग इंटरडिजिटेटेड कैपेसिटिव सेंसर (आईडीएस) के निर्माण के लिए किया गया। चौड़ाई और उंगलियों की संख्या को बदलकर सेंसर का एक कुशल डिज़ाइन प्राप्त करने के लिए विभिन्न डिज़ाइन तैयार किए गए थे। इस प्रकार, अलग-अलग धारिता क्षमता वाले कई डिज़ाइन प्राप्त किए गए। आईडीएस के कैपेसिटिव व्यवहार का मूल्यांकन 20 हर्ट्ज से 2 मेगाहर्ट्ज तक विभिन्न आवृत्तियों पर किया गया, और सबसे स्थिर और लागत प्रभावी डिजाइन का चयन किया गया। तैयार आईडीएस का उपयोग आरएच सेंसिंग के लिए किया गया और इसकी तुलना व्यावसायिक रूप से उपलब्ध सेंसर से की गई। एसीटोन और अमोनिया वाष्प के संपर्क में आने पर पॉलीपाइरोले लेपित कपड़े के प्रतिरोध में भी बदलाव देखा गया। चूंकि कपड़ों का व्यवहार अक्सर पर्यावरण पर निर्भर करता है, इसलिए इसे पर्यावरणीय परिवर्तनों से बचाने के लिए पॉलीथीन परतबंदी के साथ एक सेंसर तैयार किया गया। परतबंदित (लैमिनेटेड) और अनपरतबंदित लैमिनेटेड सेंसरों के कैपेसिटेंस बनाम आवृत्ति व्यवहार ने दिखाया कि परतबंदी (लेमिनेशन) ने आर्द्रता सेंसिंग के लिए आईडीएस के कामकाज को प्रभावित नहीं किया।

अंत में, इलेक्ट्रोकंडक्टिव कपड़े की निरंतर तैयारी के लिए एक प्रोटोटाइप मशीन डिजाइन और विकसित की गई। मशीन का उपयोग नायलॉन, कॉटन और पॉलिएस्टर कपड़े पर अलग-अलग गति से पॉलीपीरोल का बहुलकीकरण करने के लिए किया गया। पहले से उपचारित कपड़े को ऑक्सीडेंट घोल

में डुबोया गया, उसके बाद निचोड़ा गया। ऑक्सीडेंट से भरपूर इस कपड़े को प्रतिक्रिया कक्ष (रिएक्शन चैंबर) में पाइरोल वाष्प के संपर्क में लाया गया। पाइरोल वाष्प के संपर्क में आने के दौरान, कपड़े पर एक साथ विद्युत वोल्टेज लगाया गया। प्रोटोटाइप मशीन का उपयोग करके इलेक्ट्रोकंडक्टिव कपड़े की सफल तैयारी ने इलेक्ट्रोकंडक्टिव टेक्सटाइल के बड़े पैमाने पर उत्पादन के लिए eCVP प्रक्रिया को बढ़ाने की संभावना को प्रदर्शित किया।

TABLE OF CONTENT

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES