

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FUNCIONALIZACIÓN DE TEXTILES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE GRAFENO

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Tamara Rocío Ruiz Calleja

Dirigida por:

Eva Bou Belda
Jaime Gisbert Payá

Noviembre 2021

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi marido su infinita paciencia: gracias por apoyarme en todas mis aventuras.

A Marilés, Eva, Jaime, y al resto del departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPV, sin cuyo apoyo técnico y, sobre todo, moral, habría sido imposible llegar hasta aquí.

Al departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica de la URJC, en especial a Rocío, Silvia y Alberto, por haberme abierto las puertas de su laboratorio.

Y, por supuesto, a familia, amigos y compañeros que, de una manera u otra, han formado parte de mi camino a lo largo de estos años.

Endeavour

Resumen

La funcionalización de tejidos permite dotar a estos de nuevas propiedades que no poseen de forma inherente. Por su parte, el grafeno presenta excelentes características en cuanto a conductividad térmica y eléctrica, resistencia y flexibilidad. En esta tesis se evalúa la aplicación de grafeno sobre diferentes sustratos textiles para obtener tejidos capaces de conducir la electricidad y responder a estímulos térmicos, bien disipando el calor o bien transformando una corriente eléctrica en un incremento de temperatura en su superficie. Para ello, se aplica grafeno empleando diferentes métodos recubrimiento con rasqueta e impregnación sobre tejidos de celulosa y de poliéster. En primer lugar, destaca la influencia que ejerce la estructura del tejido sobre la resistencia eléctrica del recubrimiento, dando como resultado que aquellos tejidos con mayor coeficiente de ligadura son los que mejores resultados presentan al tener una superficie más homogénea en la que se deposita el recubrimiento. Asimismo, se halla que la incorporación de materiales de cambio de fase en el recubrimiento con grafeno permite una mayor disipación de calor cuando se calienta el tejido. Además, se consigue calefactar las muestras empleadas utilizando diferentes voltajes eléctricos lo que, a su vez, sirve para evaluar los defectos del recubrimiento analizando las imágenes termográficas. Entre otros hallazgos relevantes también cabe destacar la influencia que ejerce la humedad del sustrato sobre la resistencia eléctrica del grafeno y la importancia del curado térmico de las resinas para asegurar una buena solidez a los lavados.

Resum

La funcionalizació de teixits permet dotar a aquests de noves propietats que no posseeixen de manera inherent. Per part seua, el grafé presenta excel·lents propietats quant a conductivitat tèrmica i elèctrica, resistència i flexibilitat. En aquesta tesi s'avalua l'aplicació de grafé sobre diferents substrats tèxtils per a obtenir teixits capaços de conduir l'electricitat i respondre a estímuls tèrmics, bé dissipant la calor o bé transformant un corrent elèctric en un increment de temperatura en la seua superfície. Per a això, s'aplica grafé emprant recobriments amb rasqueta i estampat sobre teixits de cel·lulosa i de polièster. En primer lloc, destaca la influència que exerceix l'estructura del teixit sobre la resistència elèctrica del recobriment, obtenint que aquells teixits amb major coeficient de lligadura són els que millors resultats presenten en tindre una superfície més homogènia en la qual es deposita el recobriment. Així mateix, es troba que la incorporació de materials de canvi de fase en el recobriment amb grafé permet una major dissipació de calor quan es calfa el teixit. A més, s'aconsegueix calefacter les mostres emprades utilitzant diferents voltatges elèctrics el que, al seu torn, serveix per a avaluar els defectes del recobriment analitzant les imatges termogràfiques. Entre altres troballes rellevants també cal destacar la influència que exerceix la humitat del substrat sobre la resistència del grafé i la importància del curat tèrmic de les resines per a assegurar una bona solidesa a les rentades.

Abstract

Fabrics functionalization provides them with new properties that they do not inherently possess. Furthermore, graphene has excellent characteristics in terms of thermal and electrical conductivity, resistance, and flexibility. In this thesis, the application of graphene on different textile substrates is evaluated to obtain fabrics capable of conducting electricity and responding to thermal stimuli, either by dissipating heat or by transforming an electrical current into an increase in surface temperature. For this purpose, graphene is applied using knife-coating and screen-printing on cellulose and polyester fabrics. First of all, it is worth highlighting the influence exerted by the structure of the fabric on the electrical resistance of the coating, obtaining that those fabrics with the highest interlacing coefficient are the ones that present the best results as they have a more homogeneous surface on which the coating is deposited. Also, it is found that the incorporation of phase change materials in the coating containing graphene allows for greater heat dissipation when the fabric is heated. In addition, it is possible to heat the samples using different electrical voltages, which also serves to evaluate the defects of the coating by analyzing the thermographic images. Among other relevant findings, it is also worth highlighting the influence that substrate humidity exerts on the resistance of graphene and the importance of thermal curing of the resins to ensure good washing fastness.

Índice

Capítulo 1	Introducción	1
1.1.	Justificación	1
1.2.	Funcionalización de tejidos	3
1.2.1.	Tipos de funcionalización	3
1.2.1.1.	Hidrófugo y oleófugo	3
1.2.1.2.	Antiarrugas	4
1.2.1.3.	Antibacteriano y antifúngico	4
1.2.1.4.	Antiestático	5
1.2.1.5.	Autolimpiable	5
1.2.1.6.	Fotoprotección	6
1.2.1.7.	Retardante a la llama	6
1.2.1.8.	Microcápsulas	7
1.2.1.9.	Materiales de cambio de fase	8
1.2.1.10.	Nanopartículas	10
1.2.1.11.	Tratamientos enzimáticos	13
1.2.1.12.	Memoria de forma	14
1.2.1.13.	Autorreparación	15
1.2.1.14.	Textiles inteligentes	15
1.3.	Métodos de aplicación	20
1.3.1.	Recubrimiento por inmersión	21
1.3.2.	Recubrimiento mediante rodillos	21
1.3.3.	Recubrimiento con rasqueta	22
1.3.4.	Recubrimiento mediante spray	23
1.3.5.	Recubrimiento mediante extrusión	24
1.3.6.	Laminado	24
1.3.7.	Calandrado	25
1.3.8.	Otros métodos de funcionalización	25

1.3.8.1. Impresión 3D	25
1.3.8.2. Láser	25
1.3.8.3. Plasma.....	26
1.3.8.4. Electrodeposición	26
1.3.8.5. Bordado	26
1.4. Grafeno	27
1.4.1. Propiedades	28
1.4.1.1. Propiedades mecánicas	28
1.4.1.2. Propiedades químicas	28
1.4.1.3. Propiedades eléctricas.....	28
1.4.1.4. Propiedades térmicas	29
1.4.1.5. Propiedades ópticas	29
1.4.1.6. Propiedades biológicas	29
1.4.2. Métodos de fabricación.....	30
1.4.2.1. Exfoliación mecánica	30
1.4.2.2. Exfoliación en fase líquida	30
1.4.2.3. Reducción de óxido de grafeno	31
1.4.2.4. Crecimiento epitaxial.....	31
1.4.2.5. Deposición química de vapor	31
1.4.2.6. Reducción mediante láser	32
1.4.3. Incorporación de grafeno sobre sustratos textiles	32
1.4.4. Aplicaciones y usos en el ámbito textil.....	34
1.4.4.1. Circuitos flexibles.....	34
1.4.4.2. Sensores y tejidos inteligentes.....	34
1.4.4.3. Almacenamiento y generación de energía	35
1.4.4.4. Otros usos	36
Capítulo 2 Hipótesis y objetivos.....	51
2.1. Hipótesis	51
2.2. Objetivos.....	51
Capítulo 3 Publicaciones	53
3.1. Adaptación del artículo: Influence of fabric structure on electrical resistance of graphene-coated textiles	55
3.1.1. Introduction.....	56
3.1.2. Experimental	57

3.1.2.1. Materials	57
3.1.2.2. Fabric coating procedure	59
3.1.2.3. Sample characterization.....	61
3.1.2.4. Electrical resistance evaluation	61
3.1.2.5. Statistical analysis	61
3.1.3. Results and discussion	61
3.1.3.1. Electrical resistance	61
3.1.3.2. Topographic images	66
3.1.3.3. Coating properties	68
3.1.3.4. SEM images.....	70
3.1.4. Conclusions.....	74
3.2. Adaptación del artículo: Analysis of the influence of graphene and phase change microcapsules on thermal behavior of cellulosic fabrics.....	79
3.2.1. Introduction.....	80
3.2.2. Experimental	82
3.2.2.1. Materials	82
3.2.2.2. Fabric coating procedure	83
3.2.2.3. Sample characterization.....	83
3.2.2.4. Thermal behavior evaluation.....	84
3.2.3. Results and discussion	85
3.2.3.1. SEM images.....	85
3.2.3.2. TEM images	86
3.2.3.3. Thermal behavior evaluation.....	87
3.2.3.4. Thermal images	88
3.2.4. Conclusions.....	89
3.3. Adaptación del artículo: Thermoelectrical properties of graphene knife-coated cellulosic fabrics for defect monitoring in Joule-heated textiles	93
3.3.1. Introduction.....	94
3.3.2. Experimental	96
3.3.2.1. Materials	96
3.3.2.2. Fabric coating procedure	96
3.3.2.3. Samples characterization	97
3.3.2.4. Electrical sheet resistance evaluation	98
3.3.2.5. Thermoelectrical evaluation	99
3.3.3. Results and discussion	99

3.3.3.1. Sample characterization.....	99
3.3.3.2. Electrical sheet resistance evaluation	104
3.3.3.3. Thermoelectrical evaluation	105
3.3.4. Conclusions.....	112
3.4. Adaptación del artículo: Incorporación de grafeno en tejidos de algodón mediante estampación.....	117
3.4.1. Introducción	117
3.4.2. Experimental	118
3.4.2.1. Materiales	118
3.4.2.2. Métodos	118
3.4.3. Resultados	121
3.4.3.1. Caracterización de las superficies.....	121
3.4.3.2. Evaluación de las coordenadas cromáticas.....	121
3.4.3.3. Evaluación del comportamiento térmico.	122
3.4.4. Conclusiones	124
3.5. Adaptación del artículo: Influencia de la variación de la humedad sobre la conductividad de un tejido celulósico recubierto con grafeno.....	127
3.5.1. Introducción	128
3.5.2. Experimental	128
3.5.2.1. Materiales	128
3.5.2.2. Métodos	128
3.5.3. Resultados	129
3.5.3.1. Caracterización de las superficies.....	129
3.5.3.2. Evaluación de la conductividad eléctrica e influencia de la humedad	130
3.5.4. Conclusiones	131
3.6. Adaptación de la comunicación: Evaluation of graphene washing fastness on cellulose fabric and method to improve it.....	133
3.6.1. Introduction.....	134
3.6.2. Materials and methods	135
3.6.2.1. Fabric	135
3.6.2.2. Chemicals	135
3.6.2.3. Procedure for graphene deposition onto fabric.....	135
3.6.2.4. Washing test materials and procedure	136
3.6.2.5. Thermal treatment	136

3.6.2.6. Color coordinate evaluation.....	136
3.6.3. Results and discussions.....	137
3.6.3.1. Visual comparison.....	137
3.6.3.2. Color coordinates.....	138
3.6.3.3. Washing fastness evaluation.....	138
3.6.4. Conclusions.....	139
3.7. Adaptación de la comunicación: Optimización del proceso de impregnación para la aplicación de grafeno sobre tejidos de algodón.....	141
3.7.1. Introducción.....	142
3.7.2. Experimental.....	142
3.7.2.1. Materiales.....	142
3.7.2.2. Obtención de las dispersiones.....	142
3.7.2.3. Impregnación de los tejidos.....	143
3.7.2.4. Determinación del pick up.....	143
3.7.2.5. Evaluación de las coordenadas cromáticas.....	143
3.7.2.6. Evaluación de las solidez al lavado.....	144
3.7.3. Resultados y discusión.....	144
3.7.3.1. Determinación del pick up.....	144
3.7.3.2. Evaluación de las coordenadas cromáticas.....	145
3.7.4. Conclusiones.....	145
3.8. Adaptación de la comunicación: Estudio comparativo de la disipación de calor de los tejidos de algodón tratados con grafeno o con PCM.....	147
3.8.1. Introducción.....	148
3.8.2. Experimental.....	149
3.8.2.1. Materiales.....	149
3.8.2.2. Obtención de la pasta.....	149
3.8.2.3. Recubrimiento de los tejidos.....	150
3.8.2.4. Evaluación de la disipación de calor.....	150
3.8.3. Resultados y discusión.....	150
3.8.3.1. Evaluación de la disipación de calor.....	150
3.8.4. Conclusiones.....	152
Capítulo 4 Discusión de los resultados.....	155
4.1. Análisis del recubrimiento.....	156
4.1.1. Métodos de incorporación del grafeno.....	156
4.1.2. Tipos de resinas empleadas.....	157

4.1.3. Dispersión del grafeno	158
4.1.4. Medición del color	161
4.1.5. Durabilidad	161
4.1.5.1. Solidez a los lavados	161
4.1.5.2. Solidez al frote.....	164
4.1.5.3. Estabilidad térmica	165
4.2. Evaluación del comportamiento	166
4.2.1. Térmico	166
4.2.1.1. Calor convectivo.....	166
4.2.1.2. Calor radiante	167
4.2.1.3. Efecto Joule	168
4.2.2. Eléctrico	168
4.2.2.1. Multímetro.....	169
4.2.2.2. Unidad de medida de fuente	169
4.2.3. Influencia de factores externos	170
4.2.4. Influencia del sustrato	171
4.3. Aplicaciones de los textiles desarrollados	172
4.3.1. Control térmico	173
4.3.1.1. Adición de materiales de cambio de fase	173
4.3.1.2. Tejidos calefactables por efecto Joule	173
4.3.2. Circuitos y sensorización	174
4.3.2.1. Textiles inteligentes.....	174
4.3.2.2. Monitorización de defectos	174
Capítulo 5 Conclusiones	177
Capítulo 6 Futuras líneas de investigación	183

Capítulo 1

Introducción

1.1. Justificación

Durante los últimos años, la industria textil está experimentando profundas transformaciones como la implementación y desarrollo de productos y procesos sostenibles o la digitalización de tejidos y prendas. Entre todos esos cambios, destaca especialmente el auge que han experimentado los textiles funcionales e inteligentes, cuyo cometido consiste en aportar nuevas propiedades, que van desde el control térmico hasta la sensorización. En este sentido, cabe destacar que los avances tecnológicos que se están produciendo en el sector posibilitan la incorporación de diversos tipos de tecnología en elementos textiles, lo que a su vez permite la aplicación de estos componentes en numerosas áreas, como el transporte, la arquitectura, la seguridad o la sanidad.

Con el objetivo de ilustrar la evolución que ha tenido lugar en el ámbito científico, la Figura 1.1.1 recoge información sobre publicaciones y patentes entre los años 2006 y 2020 relacionadas con textiles funcionales e inteligentes, donde sobresale la tendencia relativa a las patentes de tejidos funcionales, dando buena cuenta del interés que genera esta línea de innovación en la industria.

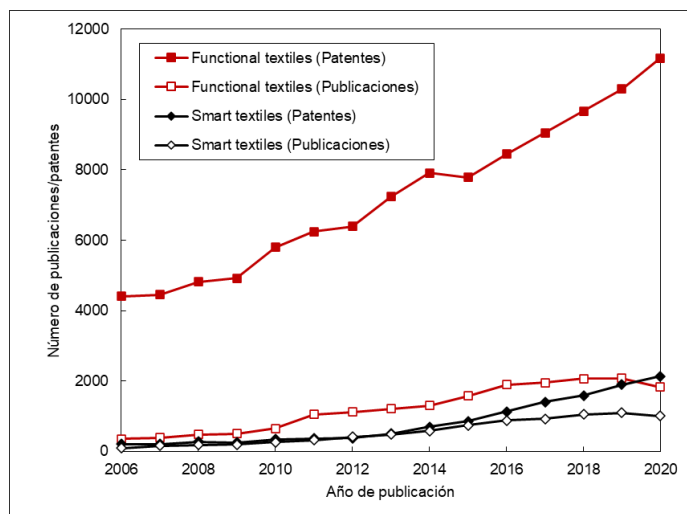


Figura 1.1.1. Evolución del número de publicaciones y patentes en los últimos años sobre textiles funcionales e inteligentes. Información consultada en Lens.org

Un aspecto clave en el desarrollo de este tipo de tejidos es la conductividad, que puede obtenerse incorporando a los textiles elementos como filamentos metálicos o recubrimientos que contengan polímeros o partículas conductores. Dentro de este último grupo se engloban los nanomateriales derivados del carbono, como nanotubos, fullerenos y grafeno, que han suscitado un gran interés entre la comunidad científica.

Desde el aislamiento de la primera lámina de grafeno en 2004 [1] y el reconocimiento con el premio Nobel a los autores que lo hicieron posible en 2010 [2], su uso se ha extendido a diversos campos de investigación, pasando de 6315 artículos recogidos en Scopus entre 2004 y 2010, a 134500 entre 2011 y 2021. Gracias a las propiedades que presenta en cuanto a conductividad térmica y eléctrica, así como su resistencia, flexibilidad y elevada área de contacto, el grafeno resulta sumamente interesante para numerosas aplicaciones que incluyen almacenamiento de energía, circuitos flexibles, sensores y materiales compuestos [3]. La aplicación de este elemento conductor en la industria textil permite incorporar múltiples funcionalidades en prendas y accesorios, como el control de las constantes vitales del usuario o la conexión inalámbrica con otros dispositivos electrónicos [4].

La sinergia entre el grafeno y los textiles resulta clave para dar respuesta a las necesidades que plantea el mercado en la actualidad, y de ello surge la línea de actuación de esta tesis.

1.2. Funcionalización de tejidos

La funcionalización textil es una rama fundamental en el ámbito de los acabados que tiene como objetivo dotar a los sustratos textiles de propiedades que no están presentes de forma inherente en el material, para lo que se emplean una gran variedad de productos y sistemas de aplicación en función de las características que se deseen obtener. Durante los últimos años se han producido importantes avances tecnológicos en el sector, con la incorporación de nuevos materiales descubiertos recientemente y la creación de procesos innovadores de aplicación, que permiten dar respuesta a las nuevas necesidades que demanda el mercado. A continuación, se detallan los materiales y métodos utilizados para la funcionalización de tejidos.

1.2.1. Tipos de funcionalización

1.2.1.1. Hidrófugo y oleófugo

La capacidad que tiene una superficie para repeler agua y/o aceites está relacionada con la tensión superficial del material y la de los líquidos empleados, así como con el ángulo de contacto que se forme entre ambos. En función de este último, se establece que una superficie que presenta un ángulo de contacto con el agua menor de 90° posee buena humectabilidad, mientras que aquellas superficies con ángulos de contacto con el agua de 90° o más, generalmente se consideran hidrófobas [5].

Asimismo, mientras que el agua tiene una elevada tensión superficial (72.75 mN m^{-1} a 20°C), los aceites presentan un valor mucho más bajo (entre 20 y 31 mN m^{-1} a 20°C), de manera que aquellos productos que presentan buenos resultados como repelentes de agua, no resultan adecuados para repeler aceites [6]. Para conseguir textiles hidrófugos se emplean principalmente siliconas pero, como estos productos no aportan comportamiento oleófugo a los tejidos, es habitual utilizar compuestos de fluorocarbono, que presentan un ángulo de contacto de 120° y una tensión superficial de 10.6 mN m^{-1} [5-7]. En ambos casos, la técnica más habitual es inmersión, seguida de fulardado y un curado posterior a temperaturas entre 150 y 180°C [6].

1.2.1.2. Antiarrugas

Las arrugas se pueden definir como deformaciones residuales indeseadas, que se producen de forma aleatoria en el tejido durante el uso y no desaparecen espontáneamente [8, 9]. Este fenómeno está relacionado con la composición del tejido y los enlaces químicos que unen las moléculas de las materias que lo conforman, así como ciertas características tales como la torsión de los hilos, el tipo de tejeduría empleada o las condiciones ambientales, entre otros [9-11]. Para mejorar el comportamiento de los tejidos frente a la formación de arrugas, es conveniente aplicar tratamientos que aumenten la capacidad de la fibra para volver a su estado no deformado y hacer que sea menos sensible a los efectos del calor y la humedad, además, también se emplean tratamientos que reducen la resistencia a la fricción entre fibras e hilos [9]. Para conseguir un acabado antiarrugas es común emplear compuestos como dimetiloldihidroxietilenurea (DMDHEU) [12] o ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico [13], que permiten al tejido recuperar su forma previa a la deformación, o siliconas, que reducen la fricción [9].

1.2.1.3. Antibacteriano y antifúngico

Los textiles, especialmente aquellos compuestos por fibras de origen natural, son propensos a la aparición de colonias de microorganismos, que pueden afectar a las propiedades de los tejidos reduciendo su vida útil y generando diversos problemas como la aparición de malos olores, hongos e, incluso, actuar como vectores de transmisión de enfermedades [6, 14]. En la industria textil se pueden encontrar, principalmente, dos tipos de agentes antibacterianos. El primer tipo de tratamiento incluye aquellos compuestos que no están químicamente enlazados con el sustrato textil y son capaces de migrar desde el sustrato a los microbios para acabar con estos. Una de las desventajas de este tipo de productos es que pueden llegar a desaparecer del tejido y reducir drásticamente la eficiencia del acabado. El segundo tipo de tratamiento antibacteriano disponible es el que emplea productos que se enlazan químicamente con el tejido, de manera que la durabilidad en este caso es mucho mayor. Los productos más empleados para esta aplicación incluyen metales y sales metálicas (principalmente plata, titanio, zinc y cobre), compuestos halogenados

(pentaclorofenol, dicloro difenilmetano), compuestos nitrogenados (sales de amonio cuaternario, polihexametileno biguanida), compuestos fenólicos (triclosán) y productos biológicos (quitosano) [6, 14, 15].

1.2.1.4. Antiestático

Los fenómenos electrostáticos están relacionados con la carga estática que se crea en un material aislante por contacto y separación con otro material, que da lugar a un intercambio de electrones o iones entre los dos materiales en las superficies de contacto. Si el material es conductor, la carga se disipará rápidamente pasando a tierra. Si, por el contrario, el material es aislante, la carga se irá disipando durante un cierto periodo de tiempo que dependerá de las condiciones en las que se encuentre. La mayoría de las fibras sintéticas se consideran aislantes puesto que presentan valores de resistencia mayores de $10^{14} \Omega \text{ cm}$, de manera que la disipación de la carga estática acumulada por estos materiales requiere un largo período de tiempo. Para acelerar el proceso de disipación, se incorporan productos químicos conductores antiestáticos, como sales de ésteres de fosfato, sales de amonio cuaternario y otras sales orgánicas, y fibras o filamentos conductores como metales o derivados del carbón [16-18].

1.2.1.5. Autolimpiable

La posibilidad que tiene un material textil para autolimpiarse viene determinada por una reacción química conocida como fotocatalisis [19]. Los fotocatalizadores son materiales semiconductores que cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz [20]. La fotocatalisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz. Una porción de estos pares generados llega hasta la superficie de la partícula catalítica y se produce una reacción química en la que interaccionan con el agua para producir radicales hidroxilos, que son altamente oxidantes, o bien reaccionan con el aire, formando iones superóxido capaces de oxidar materias orgánicas [20, 21]. El compuesto más común empleado para este tipo de aplicaciones es el dióxido de titanio, por su estabilidad y elevada disponibilidad y pureza [19]. Aplicando TiO_2 sobre superficies

textiles se produce un proceso fotooxidativo que requiere luz solar, oxígeno y vapor de agua en el aire. La reacción entre estos elementos produce radicales altamente oxidativos capaces de destruir compuestos orgánicos responsables de la mayoría de las manchas presentes en los tejidos [20, 22, 23].

1.2.1.6. Fotoprotección

La exposición de los tejidos a la radiación ultravioleta genera una interacción entre esta luz de longitud de onda corta y las moléculas que forman el textil. Como consecuencia de dicha interacción, se produce una degradación de propiedades, que afecta principalmente al color y la resistencia, lo que influye significativamente en la reducción de la vida útil de los productos textiles [14]. Para minimizar este deterioro de propiedades, existen diferentes alternativas en el mercado, cuyo funcionamiento puede clasificarse en productos que dispersan o bloquean la luz ultravioleta y productos que la absorben. En el primer grupo se encuentran los compuestos inorgánicos, principalmente óxidos de metales de transición, cuya acción fotoprotectora se atribuye, por un lado, al elevado índice de refracción que presentan estos productos y, por otro lado, a su naturaleza semiconductor. En el segundo grupo se incluyen diversos compuestos orgánicos que al recibir la radiación ultravioleta alcanzan su estado de excitación y transforman la energía absorbida en excitación electrónica y energía térmica, siendo común el uso de derivados de hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina e hidroxifenilbenzofenona [6, 14, 24].

1.2.1.7. Retardante a la llama

Una gran parte de los materiales empleados para la obtención de fibras y filamentos son combustibles en condiciones ambientales normales y pueden constituir un grave peligro en caso de incendio. Existen diversos factores que afectan al comportamiento frente al fuego de cada material, incluyendo la construcción del tejido, que definirá la disponibilidad de oxígeno del conjunto; el tipo de fibra, que se clasifica en fácilmente inflamable (aquellas que empiezan a arder fácilmente y se queman rápidamente como el algodón o el rayón), moderadamente inflamable (les cuesta más comenzar a arder y, en algunos casos, la llama se autoextingue al retirar

la fuente de calor, como el poliéster o el acrílico) y relativamente no inflamable (no presentan combustión al retirar la fuente de calor, como la lana y las aramidas); el índice limitante de oxígeno (LOI), que hace referencia al porcentaje mínimo de oxígeno que necesita un material para comenzar a arder; y el comportamiento térmico de los polímeros, incluyendo su temperatura de transición vítrea y el punto de fusión. Los compuestos que se emplean para mejorar el comportamiento frente a la llama de los textiles incluyen fósforo, halógenos, silicio, boro, metales, nitrógeno y antimonio. También se pueden clasificar en función de su comportamiento, distinguiendo entre acción en fase gaseosa, que forman haluros de hidrógeno que reaccionan con el hidrógeno y los radicales hidroxilo para detener la combustión, y acción en fase condensada, que forman una barrera protectora entre el polímero combustible y la fuente de calor [25].

1.2.1.8. Microcápsulas

Las microcápsulas son un tipo de partícula que puede albergar en su interior materiales de características muy variadas, entre los que se incluyen fragancias, pigmentos, fármacos, insecticidas o materiales de cambio de fase, entre otros [15, 26, 27]. La denominación microcápsula hace referencia a tamaños entre 1 y 999 μm , aunque en la práctica el término se usa para partículas desde la escala nanométrica hasta milimétrica [28]. El principal motivo para encapsular un material es el de modificar la forma en la que este interacciona por sí mismo con su entorno, de manera que aquellos compuestos que, por su propia naturaleza (por ejemplo, líquidos o gases), no presentan una adecuada compatibilidad y durabilidad sobre los sustratos textiles, puedan aplicarse de forma que permanezcan en la superficie del textil hasta que se desee llevar a cabo su liberación de forma controlada [28].

La estructura de las microcápsulas se divide en núcleo y membrana, y pueden ser mononucleares (un solo núcleo y una o más membranas), polinucleares (dos o más núcleos) y de tipo matriz (el núcleo se encuentra disperso en la matriz) [29, 30]. En función del material elegido para la membrana, el material encapsulado y el tipo de microcápsula fabricada, se establecen tres modos de interacción entre la microcápsula y su entorno [28]:

- Los materiales encapsulados no interactúan directamente con el entorno.

- El contenido de las microcápsulas se libera de una vez.
- El contenido se libera lentamente con el tiempo.

Para su fabricación existen diversos métodos, que se clasifican de la siguiente forma [29]:

- Procedimientos físicos y mecánicos: secado por aspersión, extrusión centrífuga, lecho fluidizado.
- Procedimientos químicos: polimerización *in-situ* y polimerización interfacial.
- Procedimientos fisico-químicos: coacervación simple y coacervación compleja.

En cuanto a las diferentes formas que dan lugar a la liberación de los compuestos, es posible distinguir entre los mecanismos que se citan a continuación [28]:

- Ruptura mecánica.
- Liberación térmica.
- Permeación.
- Disolución.
- Liberación dirigida.
- pH y liberación por osmosis.
- Liberación dirigida.
- Biodegradación.
- Liberación desencadenada.

Entre las ventajas que presenta el uso de microcápsulas en textiles destacan la facilidad para controlar la liberación del material encapsulado, la protección que provee la membrana al material alojado en el núcleo previniendo su degradación y alargando su vida útil, la diversidad de materiales que pueden ser encapsulados y el incremento en la compatibilidad entre el material encapsulado y el sustrato textil [28, 29, 31].

1.2.1.9. Materiales de cambio de fase

Los materiales de cambio de fase, también conocidos como PCM (del inglés *phase change materials*), desarrollados a mediados de la década de 1960 y principios de la de 1970 por la NASA [32], son sustancias que absorben o liberan grandes cantidades de calor latente cuando pasan por un cambio en su estado físico, es decir, de sólido a líquido y viceversa. Los PCM tienen un rango de temperatura de cambio de fase,

por encima de esta temperatura, cambian de sólido a líquido, absorbiendo el calor latente; cuando la temperatura desciende por debajo de dicho rango de temperatura de cambio de fase, cambian de líquido a sólido, liberando calor latente. Durante la absorción o la liberación de calor latente, la temperatura de estos materiales permanece constante. Este comportamiento confiere a los materiales de cambio de fase la capacidad para actuar como termorreguladores y se utilizan ampliamente en prendas y textil hogar [33].

Para incorporar PCM en un producto textil específico, primero se microencapsula o macroencapsula. El PCM microencapsulado se agrega luego a un aglutinante y se aplica a un sustrato textil en forma de recubrimiento, o bien se fabrican filamentos que lo contengan. El PCM macroencapsulado se aplica directamente a un sustrato textil mediante recubrimiento o se forma una fina película que podría laminarse a un sustrato textil [29, 33]. En la Figura 1.2.1.a se muestra una microcápsula que contiene material de cambio de fase en su núcleo y en la Figura 1.2.1.b se observa un recubrimiento con PCM dispersos en una matriz de resina de poliuretano.

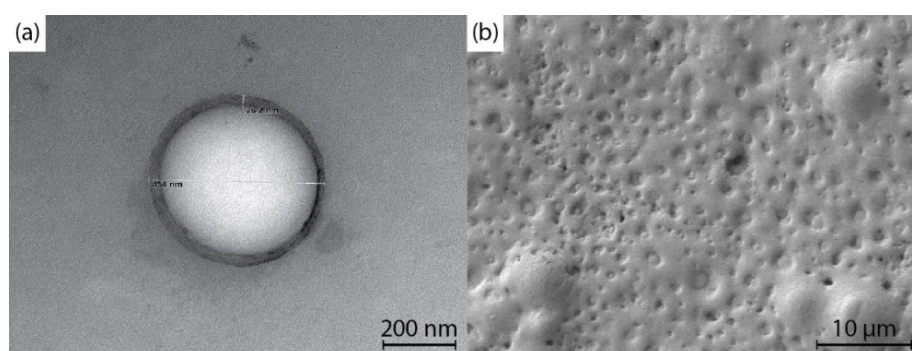


Figura 1.2.1. Imagen TEM de microcápsula de material de cambio de fase; (b) Imagen FE-SEM de recubrimiento de resina de poliuretano con PCMs

Para fabricar materiales de cambio de fase se pueden emplear numerosas sustancias y es que, según Pause [33], existen más de 500 tipos de materiales de cambio de fase, sintéticos y naturales, entre los que se encuentran:

- Parafinas: los PCM de parafina no son tóxicos, corrosivos ni higroscópicos. Su comportamiento térmico permanece estable bajo uso continuado. Dentro de este grupo se incluyen productos como el hexadecano, el octadecano, el nonadecano y el icosano, con temperaturas de fusión entre 18.5 y 36.1 °C.
- Hidratos: son aleaciones de sales inorgánicas y agua. Se utilizan principalmente

cloruro de calcio hexahidrato e hidrogenofosfato de sodio dodecahidratado, cuyas temperaturas de fusión son 29.4 y 36.0 °C respectivamente.

1.2.1.10. Nanopartículas

El concepto de nanopartícula hace referencia a partículas con un tamaño menor a 100 nm. El uso de la nanotecnología permite mejoras sustanciales de un gran número de propiedades textiles, como por ejemplo el comportamiento antiestático, la repelencia al aceite y al agua, la conductividad eléctrica, la resistencia al fuego y la resistencia a la abrasión. Además, se ha demostrado que la aplicación de productos químicos en forma de nanopartículas a los textiles técnicos puede producir mejoras notables en comparación con los mismos productos químicos aplicados mediante técnicas más convencionales [6]. Uno de los factores determinantes en el mejor rendimiento de las nanopartículas frente a materiales de tamaño macroscópico es el elevado ratio que presentan respecto a la superficie total en relación con el volumen que poseen, permitiendo que haya una mayor superficie de contacto empleando menor cantidad de producto [34].

Las nanopartículas pueden presentar diversas formas, incluyendo nanoesferas, nanocubos, nanopirámides, nanobarras, nanocables, nanoprismas y nanoestrellas. Es posible controlar la morfología teniendo en cuenta ciertos aspectos a la hora de realizar la síntesis de las nanopartículas, como la temperatura, la concentración del precursor, el pH de la solución, la aplicación de agentes reductores u oxidantes y el tipo de método utilizado. Asimismo, es posible conseguir cierta uniformidad en el tamaño mediante procedimientos que incluyen centrifugar, enjuagar y dispersar repetidamente las nanopartículas [35]. Las nanopartículas se pueden clasificar en nanomateriales inorgánicos y sus derivados y nanobiocompuestos, que son estructuras orgánicas cargadas con nanopartículas inorgánicas [34].

Nanomateriales inorgánicos

Entre los nanomateriales inorgánicos más utilizados en aplicaciones textiles destacan los siguientes:

- Dióxido de titanio: tal como se explicaba en el apartado 1.2.1.5, el dióxido de titanio presenta excelentes propiedades como fotocatalizador, permitiendo su

aplicación en multitud de productos como agente bactericida, protección ultravioleta y autolimpieza, principalmente.

- Plata: la plata es un potente bactericida. Cuando las bacterias entran en contacto con ella, se altera la dinámica de la membrana de la célula y da como resultado la desestabilización y pérdida de energía de esta, generando la destrucción de los microbios [36].
- Óxido de zinc: este material puede emplearse en numerosas aplicaciones, incluyendo bactericida, protección ultravioleta, repelencia a aceite y sensores [34, 37]. Asimismo, las nanopartículas de óxido de zinc presentan ciertas ventajas en comparación con las nanopartículas de plata ya que tienen un menor coste y tienen una apariencia más blanca [34, 38, 39].
- Cobre: las nanopartículas de cobre se pueden utilizar como bactericidas, aunque con menor actividad que las de plata, así como en protección ultravioleta [34, 40, 41]. Además, por su excelente conductividad, también se emplean para conseguir tejidos conductores [42-44].
- Oro: las nanopartículas de oro son eficaces frente a un amplio rango de bacterias y se utilizan ampliamente en cosmética por sus atributos en el cuidado de la piel [34, 45]. En la Figura 1.2.2.a se observa un pequeño grupo de nanopartículas de oro junto con varias láminas de grafeno, mientras que en la Figura 1.2.2.b se puede ver una nanopartícula de oro aislada.

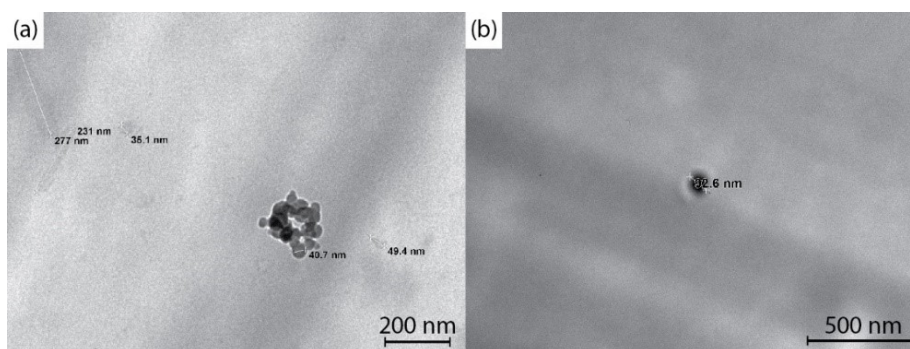


Figura 1.2.2. Imagen TEM de (a) Cúmulo de nanopartículas de oro y láminas de grafeno; (b) Nanopartícula de oro aislada

- Arcillas: las nanoarcillas poseen ciertas características como la absorción de agua, virus y materia orgánica, además, la presencia de algunos metales inorgánicos y sus óxidos favorecen su comportamiento antibacteriano [34].

- **Carbón:** las excelentes propiedades del carbón, entre las que destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica, hacen de los nanomateriales derivados de este elemento una excelente opción en multitud de aplicaciones textiles. El grafeno es la forma básica, pero también existen formas derivadas como los fullerenos y los nanotubos de carbono, que se definen en el apartado 1.4.

Nanobiocompuestos

Dentro de este grupo se encuentran aquellos materiales que, con una estructura orgánica, son capaces de albergar compuestos inorgánicos:

- **Ciclodextrinas:** las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos que pueden formar compuestos de inclusión con un gran número de agentes funcionales, como es el caso de los repelentes de insectos. Estos compuestos son cristalinos, con una estructura circular cónica y no presentan toxicidad [46]. Sus principales aplicaciones en el ámbito textil incluyen su uso como auxiliares en operaciones de lavado y tintura, acabados y administración de fármacos [47].
- **Nanocápsulas:** derivadas de las microcápsulas, diversos estudios han demostrado que, al reducir su tamaño, es posible conseguir una membrana más delicada, que responda a estímulos como cambios en la intensidad de la luz, la temperatura o la presión [48, 49]. Esto puede conseguirse a partir de microcápsulas, aplicando agitación enérgica o ultrasonidos [34, 50].
- **Liposomas:** atendiendo a la definición de Ruano [51], los liposomas son estructuras vesiculares altamente organizadas, constituidas por lamelas o bicapas lipídicas concéntricas que encierran un interior acuoso. Estas estructuras no son tóxicas, son biodegradables y pueden encapsular una amplia gama de líquidos, por lo que, en el ámbito textil, se aplican principalmente en procesos de preparación del tejido y tintura [52, 53].
- **Dendrímeros:** son partículas esféricas y muy simétricas. Están formados por unidades ramificadas repetitivamente. Las ramas forman cavidades de diferentes tamaños según el número de bifurcaciones. La naturaleza química de estas ramas es responsable de la formación de cavidades hidrofílicas o hidrofóbicas y, en ambos casos, son capaces de retener o liberar moléculas [34, 54]. Se emplean habitualmente en procesos de tintura y aplicaciones antimicrobianas [55-57].

1.2.1.11. Tratamientos enzimáticos

Las enzimas son catalizadores biológicos que median prácticamente en todas las reacciones bioquímicas que constituyen el metabolismo en los sistemas vivos. Aceleran la velocidad de la reacción química sin sufrir ningún cambio químico permanente [58]. Todas las reacciones catalíticas de los bioorganismos son realizadas por enzimas, por lo que también se conocen como biocatalizadores [59-61]. La velocidad de las reacciones enzimáticas depende de varios factores, incluidos el pH, la temperatura, las concentraciones de enzima y sustrato y la presencia de cualquier activador o inhibidor/retardador [62, 63].

Desde hace décadas se vienen empleando para el acabado de textiles, especialmente para el algodón y la lana, en procesos que se conocen como bioacabados. Por ejemplo, en tejidos vaqueros es posible sustituir en gran medida el uso de piedras pómez junto con hipoclorito de sodio o permanganato de potasio que se utilizan habitualmente para obtener el efecto desgastado. Para ello, los tejidos se tratan con soluciones de celulasa en las condiciones adecuadas de temperatura y pH. La superficie de la fibra tratada se hidroliza, liberando tinte de manera aleatoria para producir la apariencia de lavado o desgastado [64]. Asimismo, algunos autores están empleando tratamientos enzimáticos para mejorar las propiedades en lo relativo a confort de tejidos sintéticos como el poliéster, aumentando su hidrofiliidad y transpirabilidad, con enzimas como cutinasas, lipasas y esterases, pertenecientes al grupo de las hidrolasas [64-66].

Existen seis grupos de enzimas que se clasifican de la siguiente manera [59, 67]:

- Oxidorreductasas.
- Transferasas.
- Hidrolasas.
- Liasas.
- Isomerasas.
- Ligasas.

Además de su utilización para los bioacabados textiles mencionados anteriormente, en la actualidad se está investigando la utilidad de estos biocatalizadores para la funcionalización de tejidos. Entre las aplicaciones más

prometedoras destacan la producción de tejidos antibacterianos [68, 69] y el desarrollo de sensores [70].

1.2.1.12. Memoria de forma

Los materiales con memoria de forma presentan la capacidad de memorizar una forma permanente, posteriormente ser manipulados para fijar una forma temporal y, después, bajo la acción de algún factor térmico, eléctrico o ambiental, volver a su forma original [71, 72]. Asimismo, existen materiales capaces de modificar sus propiedades mecánicas, ópticas, superficiales o de permeabilidad. Los componentes principales de estos materiales son los enlaces permanentes, que son los responsables de determinar la forma permanente y la recuperación de la forma original y pueden ser de naturaleza química o física, y los entrecruzamientos reversibles, que dan lugar a la forma temporal [73].

Dentro del grupo de los materiales con memoria de forma es posible encontrar aleaciones, cerámicas y polímeros, siendo estos últimos los más utilizados en aplicaciones textiles [74]. Las ventajas que presentan los polímeros con memoria de forma en comparación con el resto de materiales con memoria de forma son su gran capacidad de recuperación, peso ligero, excelentes propiedades de moldeado y menor coste [72].

Los polímeros con memoria de forma pueden clasificarse en función de diferentes parámetros, por ejemplo, según la naturaleza de su reticulación o el método de polimerización. Hu propone la siguiente clasificación en función del estímulo al que responde cada polímero [74]:

- Sensible a la temperatura.
- Sensible al agua.
- Sensible a la luz.
- Sensible a reacciones rédox.

En el ámbito textil, los materiales con memoria de forma se emplean para conseguir textiles sin arrugas, productos que modifican su estructura para conseguir formas determinadas y adaptarse mejor al usuario [75, 76] o aplicaciones para la mejora del confort térmico [77].

1.2.1.13. Autorreparación

La autorreparación se puede definir como la capacidad de un material para recuperar o reparar daños de forma automática y autónoma, es decir, sin ninguna intervención externa. Cuando se añade la capacidad de autorreparación a un material que no la posee por sí mismo, normalmente el procedimiento de autorreparación no puede llevarse a cabo de forma autónoma y es necesaria la acción un estímulo externo como temperatura o radiación [78].

Existen métodos de reparación extrínsecos e intrínsecos. En el caso de los extrínsecos hay uno o varios recipientes que se llenan con el agente curativo. Cuando se produce un daño, el recipiente se rompe y el agente de curación se libera en la grieta y reacciona con el catalizador o agente de curado presente. En el ámbito textil, es habitual añadir microcápsulas con un núcleo de agente curativo (normalmente una resina) a un recubrimiento que se aplica sobre el tejido, pero también puede incorporarse en fibras o crear un sistema de cavidades en el producto funcionalizado. Un inconveniente de este método es que la acción de reparación solamente se produce una vez. Además, la cantidad de agente curativo disponible está limitada debido al tamaño de las microcápsulas. Cuando se desean múltiples acciones de reparación, se puede utilizar un sistema intrínseco basado en interacciones químicas, físicas o supramoleculares covalentes reversibles. En este caso, el revestimiento dañado puede repararse a sí mismo mediante un aumento de la movilidad que se produce a altas temperaturas y permite restaurar los enlaces de la zona dañada [14, 78-81].

Este tipo de tratamiento permite extender la vida útil de los productos en los que se aplica, pudiendo reparar ciertos daños antes de que lleguen a ser críticos [14]. En la actualidad, hay algunas aplicaciones textiles haciendo uso de este tipo de funcionalización [82-84], pero es un tema con mucho potencial todavía por explorar.

1.2.1.14. Textiles inteligentes

Los textiles inteligentes, también conocidos como *smart textiles*, se pueden definir como estructuras textiles que son capaces de detectar y reaccionar a las condiciones ambientales o estímulos de origen mecánico, térmico, químico, eléctrico, magnético

u otros, presentan un comportamiento repetitivo ante dichos estímulos y, en determinados casos, acumulan información del usuario y su contexto y son capaces de transformarla en datos, comunicarla, almacenarla e intercambiarla con otros sistemas [85-88].

Aunque el concepto de materiales inteligentes se había utilizado durante décadas en otras áreas, el término "textil inteligente" comenzó a usarse en el campo de la literatura científica textil alrededor de la década de 1980 [86] y 1990, y el uso de esta tecnología pronto comenzó a llamar la atención debido a las ventajas que presenta, como la posibilidad de integrar sistemas de forma discreta en la ropa [89] y la diversidad de procesos de fabricación y sustratos disponibles que permiten un alto grado de adaptabilidad a diferentes necesidades [90]. Además, el desarrollo dentro de este campo de investigación ha planteado la necesidad de equipos de investigación interdisciplinarios, buscando la sinergia entre disciplinas tan diversas como la nanotecnología, los textiles tradicionales y las telecomunicaciones [91], conduciendo a la implementación de textiles inteligentes en numerosas áreas como salud, protección, arquitectura, transporte, entretenimiento y moda, entre muchos otros campos que pueden beneficiarse de esta tecnología en constante evolución [92].

Clasificación de los tejidos inteligentes

Según sus funciones, cómo reaccionan y la tecnología involucrada [85, 86, 88, 89, 91], los textiles inteligentes se pueden clasificar en las siguientes categorías:

- La primera categoría son los tejidos inteligentes pasivos: estos tejidos pueden actuar como sensores, detectando las condiciones o estímulos ambientales, pero no pueden realizar ninguna otra actividad además de recopilar información de su entorno. Un ejemplo de textil inteligente pasivo sería un sensor de tejido que monitoriza la frecuencia cardíaca o un sensor sensible a la presión utilizado en teclados textiles [93].
- En segundo lugar, los tejidos inteligentes activos pueden actuar como sensores, pero también pueden funcionar como actuadores, lo que significa que dan una respuesta de acuerdo con los datos obtenidos gracias a su capacidad de detección. Un ejemplo de tejidos inteligentes activos sería un textil que contenga

materiales de cambio de fase, que pueden absorber o liberar calor según la temperatura del ambiente. Otro ejemplo serían los textiles fabricados con materiales piezoeléctricos, que pueden crear una respuesta eléctrica en determinadas condiciones, como la aplicación de presión y también presentan el comportamiento inverso.

- Finalmente, los tejidos muy inteligentes son los tejidos más avanzados y prometedores de los tres ya pueden detectar los estímulos externos, reaccionar en consecuencia y adaptarse a las condiciones ambientales, lo que permite un nivel de desarrollo completamente nuevo para los investigadores textiles. Los materiales con memoria de forma se presentan generalmente como un ejemplo de materiales muy inteligentes y ya se han desarrollado textiles que los utilizan [94].

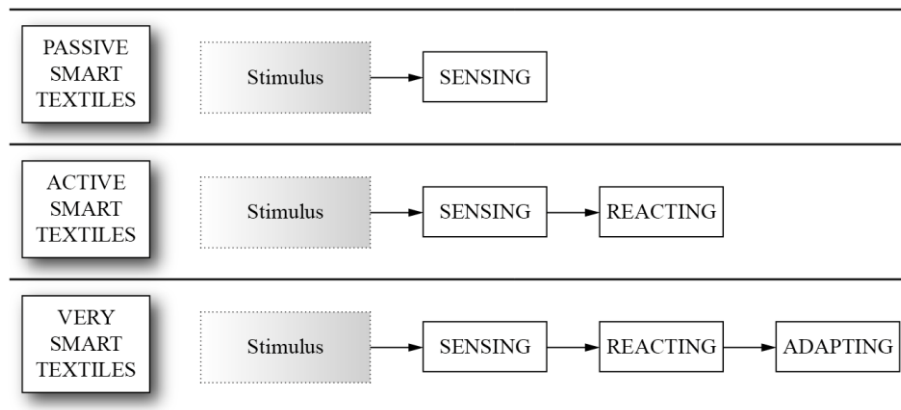


Figura 1.2.3. Clasificación de textiles inteligentes

La Figura 1.2.3 destaca que las tres categorías tienen en común el comportamiento de detección, lo que significa que en el desarrollo de este tipo de productos suele haber algún tipo de sensor involucrado, dando cuenta de la importancia de estos dispositivos dentro del campo de los tejidos inteligentes.

Un sensor se puede definir como un dispositivo que recibe un estímulo y responde con una señal eléctrica; dichos estímulos se categorizan en acústicos, biológicos, químicos, eléctricos, magnéticos, ópticos, mecánicos, de radiación, térmicos y otros. Los sensores se pueden dividir de acuerdo a diferentes especificaciones, como si son activos o pasivos, absolutos o relativos o cualquier otra característica específica como el campo de aplicación o el material del elemento sensor [95]. Hay diferentes

enfoques disponibles para lograr la integración de sensores sobre sustratos textiles y cada técnica proporcionará características específicas como la geometría de detección, elasticidad o comportamiento hidrofóbico [90].

Propiedades y requisitos de los textiles inteligentes

Teniendo en cuenta que los textiles inteligentes son tejidos, se espera que la mayoría de ellos sean usados por un usuario o en contacto directo con su piel en algún momento de su vida útil, por lo que hay ciertos factores a tener en cuenta a la hora de diseñar y desarrollar este tipo de tecnología:

- **Comodidad:** en términos de vestimenta, la comodidad se entiende como una combinación de ajuste de la prenda, bienestar térmico, sensorial y psicológico [96]. Para garantizar esta característica, las prendas que incluyan textiles inteligentes deben ser tan cómodas como las prendas normales en cuanto a permeabilidad al aire, suavidad, flexibilidad, etc. [89, 93, 97].
- **Integración:** los textiles inteligentes no pueden ser voluminosos ni rígidos, ni el cableado debería ser visible, ya que esto puede frenar a los potenciales consumidores a la hora de utilizarlos. Además, las fuentes de energía, cuando sean necesarias, deben integrarse en el tejido [93].
- **Estética:** muy ligada a los conceptos anteriores, ya sea producida con textiles inteligentes o no, la estética de una prenda juega un papel fundamental en su demanda y, en consecuencia, en la aceptación de la tecnología detrás de ella [93, 98].
- **Resistencia a los lavados:** los textiles inteligentes deben poder soportar procedimientos de lavado regulares y el uso de productos químicos, como detergentes y suavizantes, sin que se deterioren sus funcionalidades. También se puede considerar el efecto de otros tratamientos como el planchado o el secado [89].
- **Durabilidad:** es probable que los textiles inteligentes estén expuestos a condiciones climáticas adversas como sudor, humedad, suciedad y movimientos bruscos del usuario, que pueden influir en su funcionamiento y funcionalidad [89, 92, 97]. Los textiles autorreparables son un ejemplo de textiles inteligentes que se han concebido pensando en la durabilidad [92].

- **Precisión:** la robustez de las medidas proporcionadas por el textil inteligente, así como la calibración en caso de que sea necesario, deben estar diseñadas para garantizar un correcto funcionamiento del sistema a lo largo de su vida útil y la fiabilidad de los datos adquiridos por el mismo [89, 94].
- **Escalabilidad:** con frecuencia, los nuevos desarrollos implican nuevos métodos de fabricación y maquinaria, por lo que la escalabilidad e industrialización de los procesos de fabricación de tejidos inteligentes son fundamentales para garantizar la inversión en esta tecnología [89, 92].
- **Aspecto medioambiental:** la industria textil se encuentra entre las industrias más contaminantes del planeta debido al uso de productos químicos, agua, tierra y técnicas insostenibles [99], y la producción de textiles inteligentes no es una excepción. Además, la integración de dispositivos electrónicos a micro y nanoescala y el uso de productos químicos como revestimientos o laminados dificultan la reciclabilidad de los tejidos [92]. Aunque muchas investigaciones se centran en encontrar formas sostenibles de producir textiles inteligentes [100-102], este es un parámetro que, a menudo se olvida, y que debe tenerse debidamente en cuenta en cada paso del proceso de investigación y desarrollo para lograr un equilibrio entre la sostenibilidad y la innovación.

Las aplicaciones de los textiles inteligentes comprenden áreas tan diversas como el deporte, la salud [103-105], la moda y el entretenimiento [85, 86, 98], donde la incorporación de estos tejidos mejora la experiencia del usuario y permite la conectividad con un amplio abanico de funcionalidades como el control de la temperatura, avisos en situaciones peligrosas o seguimiento en tiempo real de las constantes vitales [106].

Conductividad en textiles

La conductividad en los textiles está estrechamente relacionada con su capacidad para ser empleados como tejidos inteligentes, ya que permite la transferencia de energía, bien eléctrica o bien térmica, como respuesta a estímulos externos [107]. Sin embargo, la mayoría de los textiles convencionales son eléctricamente aislantes y su conductividad térmica suele ser relativamente baja en comparación con materiales que se consideran intrínsecamente conductores. Para dotar de

conductividad a un textil se pueden emplear los siguientes métodos [108, 109]:

- Fabricación del elemento textil con materiales conductores, por ejemplo, desarrollar un tejido con hilatura cuya composición corresponda a un material conductor como pueden ser la plata o el cobre.
- Aplicación de elementos conductores sobre un textil convencional, donde se puede diferenciar entre:
 - Incorporación de elementos en la estructura textil, por ejemplo, en procesos de bordado, aunque esta técnica puede aumentar considerablemente el peso del conjunto.
 - Recubrimiento con tintas o polímeros conductores, como pueden ser el polipirrol y la polianilina.

En los siguientes apartados se detallan las técnicas disponibles para la aplicación de elementos conductores sobre sustratos textiles.

1.3. Métodos de aplicación

Existen numerosos métodos que permiten aplicar los productos necesarios para conseguir la funcionalización de textiles y se pueden diferenciar según el equipo utilizado, el método de dosificación y el tipo de recubrimiento. Joshi et al. [110] proponen la siguiente clasificación:

- Material de recubrimiento fluido (pasta o solución):
 - Recubrimiento por inmersión
 - Recubrimiento mediante rodillos
 - Recubrimiento con rasqueta
 - Recubrimientos mediante spray
- Material de recubrimiento sólido (polvo o lámina):
 - Recubrimiento mediante extrusión
 - Calandrado
 - Laminado

La elección del método de recubrimiento depende de la naturaleza del sustrato, el tipo de polímero, la viscosidad de la solución y el producto final al que vaya destinado.

1.3.1. Recubrimiento por inmersión

El recubrimiento de tejidos por inmersión (*dip-coating*) es la técnica más sencilla empleada para la funcionalización de tejidos. Consiste en hacer pasar el sustrato a través de un baño que contenga la solución a aplicar. Posteriormente, el tejido sale del baño recubierto por una delgada película, para lo que se utilizan principalmente baños de recubrimiento de baja viscosidad [111]. También es posible hacer pasar el tejido recubierto a través de una serie de rodillos que exprimen el exceso de formulación del sustrato (impregnación o *pad-coating*), de manera que este método permite que el recubrimiento penetre en los intersticios del tejido y entre las fibras del hilo [112]. En la Figura 1.3.1.a se puede ver una representación esquemática del proceso de inmersión y en la Figura 1.3.1.b la representación del proceso de impregnación.

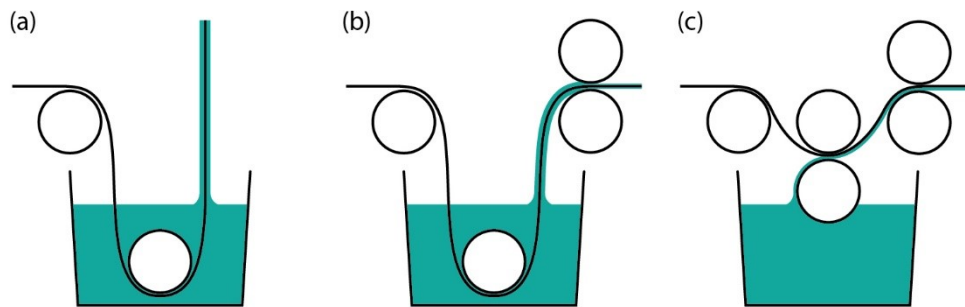


Figura 1.3.1. (a) Recubrimiento por inmersión o *dip-coating*; (b) Recubrimiento por inmersión e impregnación o *pad-coating*; (c) Recubrimiento rodillo por contacto

Los principales factores que influyen en el proceso de recubrimiento por inmersión incluyen: la naturaleza del sustrato textil, la velocidad a la que pasa el sustrato, la tensión superficial y la viscosidad de la formulación y la presión de contacto y la velocidad de los rodillos [112].

1.3.2. Recubrimiento mediante rodillos

Existen distintas variantes de esta técnica que se sirven del uso de rodillos para depositar el recubrimiento sobre el sustrato de forma controlada, y se pueden clasificar por el número de rodillos utilizados (de uno a cuatro o más), la dirección de rotación en relación con el sustrato y las texturas superficiales de los rodillos (recubrimiento de rodillo plano y recubrimiento de rodillo grabado). En la Figura

1.3.1.c se muestra el esquema para un proceso de recubrimiento mediante rodillo por contacto (también conocido como *kiss-roll coating* en inglés), que es una de las técnicas más empleadas dentro de esta categoría. La mitad inferior del rodillo se sumerge en un baño que contiene el recubrimiento y, a medida que gira, el material forma una película sobre la superficie del rodillo. Parte de la película se transfiere al sustrato que está en contacto con la parte superior del rodillo. La velocidad de rotación del rodillo de contacto, la velocidad del sustrato y las propiedades reológicas del fluido de (tensión superficial, viscosidad y densidad) determinan la cantidad de recubrimiento depositado sobre el sustrato [110, 111, 113, 114].

1.3.3. Recubrimiento con rasqueta

El recubrimiento con rasqueta o cuchilla (*knife-coating*) se utiliza para cubrir una gran superficie a alta velocidad, y consiste en depositar el recubrimiento de polímero sobre el sustrato frente a la rasqueta. Cuando se produce un movimiento relativo entre la rasqueta y el sustrato, la pasta de recubrimiento se reparte por la superficie [110]. Esta técnica es uno de los métodos de funcionalización textil más utilizados debido a su bajo coste y la variedad y disponibilidad de los polímeros empleados [115].

El acabado final del recubrimiento queda determinado por diversos parámetros del proceso como son la distancia entre la rasqueta y el tejido, el tipo de tejido, el tipo de rasqueta, el ángulo de la rasqueta y la posición de la misma. Asimismo, existen tres configuraciones a la hora de realizar recubrimientos con rasqueta [110, 112, 115]:

- Rasqueta al aire: la rasqueta se coloca detrás de una superficie de soporte y se apoya directamente sobre el tejido. En esta disposición, la fuerza aplicada sobre el material de recubrimiento es mayor, por lo que la solución es capaz de penetrar en los intersticios de la tela. Esta técnica es útil para aplicar recubrimientos impermeables muy finos y ligeros.
- Rasqueta sobre cinta: el sustrato está soportado por una goma sin fin estirada entre dos rodillos. Debido a que la tensión aplicada sobre la cinta da como resultado una presión uniforme entre la rasqueta y el sustrato, la tela no se somete a estiramiento en esta configuración. Es posible recubrir sustratos

dimensionalmente inestables con esta técnica. La cantidad de recubrimiento depende de la tensión de la cinta, que se ajusta mediante los rodillos.

- Rasqueta sobre cilindro: este es el método más utilizado por su precisión y sencillez. Esta técnica utiliza una rasqueta de goma situada sobre un cilindro, que puede ser de acero revestido de caucho o cromado.

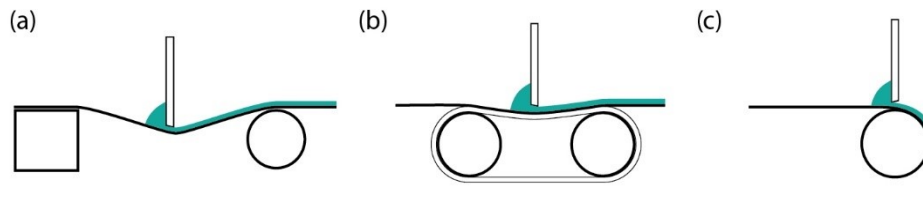


Figura 1.3.2. (a) Rasqueta al aire; (b) Rasqueta sobre cinta; (c) Rasqueta sobre cilindro

También se emplea la rasqueta en el método de estampación mediante serigrafía, bien sea mediante rodillos o mediante pantallas planas. El principio básico de la serigrafía rotativa y de pantalla plana es que la formulación del recubrimiento se presiona mediante rasqueta a través de una pantalla sobre el sustrato textil. Por lo general, la pantalla se imprime con el inverso del patrón deseado con una tinta que se cura mediante luz ultravioleta. La serigrafía rotativa generalmente contiene una pantalla cilíndrica que suele estar hecha de níquel perforado, mientras que la pantalla plana suele tener una malla de poliéster [112].

1.3.4. Recubrimiento mediante spray

El recubrimiento mediante spray consiste en pulverizar una solución a través de diversas boquillas sobre el tejido a recubrir [110], con el objetivo de distribuir una fina capa del material en cuestión de forma uniforme por toda la superficie. Los métodos de recubrimiento por pulverización incluyen vaporización con aire comprimido, pulverización a presión sin aire, pulverización con llama caliente, pulverización impulsada por vapor caliente, pulverización electrostática y pulverización de resina en polvo seco [111, 116, 117]. La cantidad de producto aplicado se administra en función de la concentración de la solución, el diámetro de las boquillas y la presión en el sistema de pulverización. Una de las desventajas de este método es que existe la posibilidad de superposición, lo que puede dar lugar a una aplicación desigual [110].

1.3.5. Recubrimiento mediante extrusión

En el recubrimiento mediante extrusión, una extrusora convierte polímeros termoplásticos sólidos en una masa fundida a la temperatura requerida para poder llevar a cabo el recubrimiento. Esta masa fundida se extruye a través de una matriz, bien directamente sobre el sustrato textil o bien sobre un conjunto de rodillos que aplica el material sobre el tejido. En este método, es posible ajustar la anchura de tejido sobre la que se aplica el recubrimiento, de manera que resulta de utilidad para diversas aplicaciones, sin embargo, el cambio de ancho no puede llevarse a cabo mientras se está depositando el material fundido [110, 111, 115].

1.3.6. Laminado

La técnica de laminado combina dos materiales y da como resultado la modificación de las propiedades físicas basadas en las características individuales de los componentes por separado. El laminado de cualquier tejido produce un textil que es más rígido que cualquiera de los dos materiales de partida, aunque esto puede minimizarse eligiendo el método de laminado y el adhesivo más adecuados [110].

La maquinaria disponible para laminado es muy diversa, respondiendo a las necesidades que presenta la industria. Shim [111] sugiere la siguiente clasificación en función del método empleado para unir la lámina y el sustrato textil:

- Laminado a la llama: se hace pasar una lámina fina de espuma termoplástica sobre una llama abierta para generar una capa delgada de polímero fundido.
- Laminado mediante adhesivos húmedos: primero se aplica el adhesivo en húmedo a la lámina mediante las técnicas vistas anteriormente y, después, la lámina se une a los sustratos bajo presión y se seca o cura en un horno.
- Laminado mediante adhesivos termoplásticos: se utiliza adhesivo termoplástico como método de unión entre los sustratos. Los adhesivos termoplásticos son sólidos y pasan a fase líquida en rangos de temperatura de 80 a 200 °C, solidificándose para formar una unión cuando se enfrían.
- Laminado por calor seco: el adhesivo seco es otro tipo de adhesivo sólido que, a diferencia del adhesivo termoplástico, se aplica al sustrato en sólido y luego se activa mediante calor y presión para dar lugar al producto laminado.

1.3.7. Calandrado

Una calandra es una máquina en la que el tejido pasa a lo ancho a través de varios rodillos bajo presión [6]. El calandrado es un método versátil y preciso para recubrir y laminar material polimérico sobre un sustrato textil. Las calandras constan de varios rodillos macizos, a veces cinco o más en diversas configuraciones, que giran para generar películas de recubrimiento de espesor uniforme, cuyo tamaño está determinado por la separación entre los rodillos. Cuanto mayor sea el número de rodillos, más precisa y uniforme será la película producida. Es posible calentar algunos de los cilindros para mantener el polímero fundido, aunque la fricción de los propios rodillos en movimiento también genera calor. Hay distintas configuraciones posibles para los rodillos y la selección de la disposición más adecuada se lleva a cabo en función del material del recubrimiento y el acabado final que se desee obtener [110].

1.3.8. Otros métodos de funcionalización

1.3.8.1. Impresión 3D

La impresión 3D es un proceso de fabricación aditivo que construye un volumen tridimensional depositando material capa por capa. Este método no solamente sirve para crear objetos tridimensionales, sino que también se puede emplear para depositar ciertos componentes sobre un sustrato textil, de manera precisa y sin desperdicio de material. Entre los materiales más empleados se encuentran diversos productos termoplásticos como el ácido poliláctico o el acrilonitrilo butadieno estireno que, a su vez, pueden incluir compuestos como nanopartículas o microcápsulas para modificar sus propiedades, por lo que la impresión 3D es una técnica que presenta un enorme potencial en el ámbito de la funcionalización de tejidos [118, 119].

1.3.8.2. Láser

La tecnología láser permite la modificación de los sustratos textiles de forma rápida y precisa. Existen distintos tipos de maquinaria láser, que puede clasificarse en función de la composición, longitud de onda o aplicaciones [120]. A pesar de que

es más habitual su uso en procesos como el corte, en la sección 1.4.2.6 se tratará su utilidad en el caso concreto del grafeno.

1.3.8.3. Plasma

El plasma se genera aplicando energía electromagnética a través de un volumen de gas y puede dar lugar a la modificación química y física de las capas superiores del material textil. Una de las operaciones que puede llevarse a cabo empleando la tecnología de plasma es la polimerización de ciertos monómeros en sustancias textiles para generar funcionalización superficial. Estos efectos dependen de una variedad de parámetros como el gas, la fuerza del campo eléctrico o la distancia entre los electrodos y el sustrato [110]. Existen dos grupos principales de tratamientos con plasma que son los tratamientos superficiales degradantes (como limpieza, grabado, esterilización) y los tratamientos de adición (por ejemplo, activación aumentando temporalmente la energía superficial, funcionalización mediante la introducción permanente de grupos químicos y deposición o revestimiento). Una de las ventajas de esta tecnología es que no se emplea agua durante el proceso [112].

1.3.8.4. Electrodeposición

Es un proceso de recubrimiento que utiliza la corriente eléctrica para producir recubrimientos metálicos sobre sustratos textiles, y existen diferentes formas de aplicar esta técnica. Por ejemplo, la deposición se puede conseguir cargando negativamente el sustrato a recubrir y sumergiéndolo en una solución que contenga una sal del metal a depositar [112, 113].

1.3.8.5. Bordado

Es posible funcionalizar tejidos mediante la técnica de bordado, construyendo circuitos electrónicos flexibles e incluso lavables, utilizando hilos conductores y componentes, como luces LED o sensores, aislados adecuadamente. Esta técnica permite un control preciso del diseño, la disposición y el patrón de costura de los circuitos a través de procesos CAD. Este proceso también permite el control e integración de hilos con diferentes propiedades eléctricas, por ejemplo, diferentes

resistencias. Este nivel de control de puntadas y variedad de hilos brinda la posibilidad de reemplazar componentes como condensadores, resistencias e inductores con combinaciones específicas de hilo y patrones de puntadas [121].

1.4. Grafeno

El grafeno fue aislado por primera vez en 2004 por un equipo de científicos dirigido por Andre Geim y Konstantin Novoselov, cuyo descubrimiento les valió un premio Nobel en 2010 [1, 2]. Aunque no fue hasta entonces cuando pudo aislarse adecuadamente, su existencia se había estado analizando durante décadas [122, 123]. Este material se puede definir como una monocapa plana de átomos de carbono organizados como un panal de abejas en una red bidimensional. El grafeno es el bloque de construcción básico para materiales gráfiticos de todas las demás dimensionalidades y se puede envolver en fullerenos de dimensión cero, enrollar en nanotubos unidimensionales o apilar para dar lugar a grafito tridimensional [124].

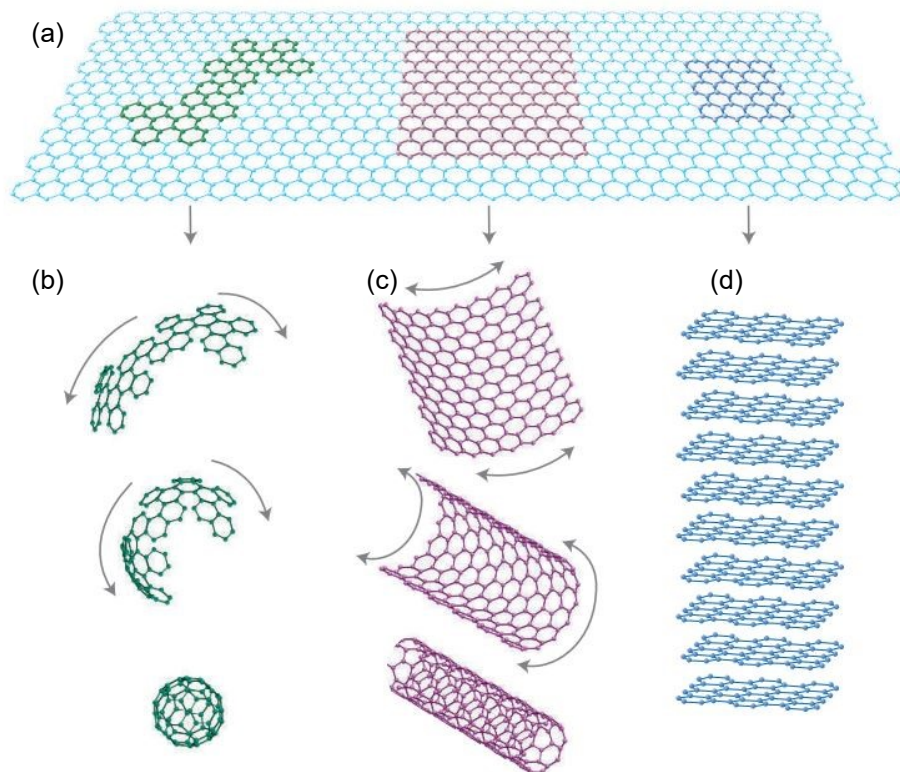


Figura 1.4.1. Representación de (a) Grafeno 2-D; (b) Fullerenos 0-D; (c) Nanotubos 1-D; (d) Grafito 3-D [123]

1.4.1. Propiedades

Las propiedades del grafeno ya se habían analizado mucho antes de que se aislara por primera vez y se han investigado a fondo desde entonces, destacando especialmente por su elevada resistencia y sus excelentes valores de conductividad eléctrica y térmica.

1.4.1.1. Propiedades mecánicas

El peso superficial de una lámina de grafeno es $7.602 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$ [125]. Se considera como el material más fuerte que se ha medido, con una tensión de rotura intrínseca de 130 GPa y un módulo de Young de $E = 1.0 \text{ TPa}$ [126]. Asimismo, presenta una excelente flexibilidad, que se consigue debido al cambio de curvatura dado por el alargamiento reversible de los enlaces $\text{sp}^2 \text{ C-C}$ [127]. Además, algunos artículos demuestran la capacidad de ajuste de dichas propiedades mecánicas para adaptarse a una amplia gama de funcionalidades [128-130].

1.4.1.2. Propiedades químicas

Una de las propiedades químicas más interesantes que presenta el grafeno es su utilidad como electrocatalizador en presencia de varios compuestos, que incluyen hidrazina o dopamina, entre otros productos [131]. Por otro lado, también se ha demostrado que es completamente impermeable a cualquier gas, lo que permite su uso como membrana, ejerciendo de barrera de separación única entre dos fases distintas de materia con un solo átomo de espesor [132]. También se ha demostrado que es posible funcionalizarlo químicamente mediante diferentes técnicas para obtener nuevas propiedades [133].

1.4.1.3. Propiedades eléctricas

Las primeras medidas de movilidad electrónica en pocas capas de grafeno dieron como resultado valores desde 3000 hasta $10000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$, que eran casi independientes de la temperatura, con un efecto Hall significativo [1]. El comportamiento electrónico del grafeno se asemeja al de un gas bidimensional de partículas que se puede describir mediante la ecuación de Dirac [134, 135]. Si la

dispersión longitudinal de fonones acústicos fuese la fuente intrínseca dominante de resistividad, el grafeno tendría una resistividad de 30Ω [136]. Además, Adam et al. [137] sugieren que las propiedades de movilidad electrónica del grafeno dependen de la concentración de impurezas y experimentos basados en esa teoría han demostrado dicho fenómeno [138, 139].

1.4.1.4. Propiedades térmicas

Los materiales a base de carbono exhiben un amplio espectro de propiedades térmicas, con valores de conductividad térmica desde 0.01 W mK^{-1} hasta más de 3000 W mK^{-1} a temperatura ambiente [140]. El primer estudio experimental de la conductividad térmica del grafeno de una sola capa obtuvo como resultado una conductividad a temperatura ambiente de hasta $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$, sobrepasando la de los diamantes ($1000\text{-}2200 \text{ W mK}^{-1}$), uno de los mejores conductores térmicos conocidos [141]. Una característica prometedora del grafeno en términos de conductividad térmica es que su valor se puede personalizar al incluir desorden o rugosidad en los bordes, lo que permitiría su uso en una amplia gama de aplicaciones [140].

1.4.1.5. Propiedades ópticas

El grafeno posee una alta transmitancia óptica y su valor es independiente de la frecuencia [142, 143]. Dicha propiedad, junto con la alta conductividad eléctrica y flexibilidad discutidas anteriormente, hacen de este material un excelente candidato para lograr la producción de electrodos transparentes a gran escala [144, 145]. Además, de acuerdo a la investigación de Bonaccorso [146], el grafeno podría convertirse en luminiscente al inducir una banda prohibida utilizando una de las siguientes técnicas: cortarlo en cintas y puntos cuánticos o reducir la conectividad de la red π a través de tratamientos químicos o físicos.

1.4.1.6. Propiedades biológicas

Las propiedades mencionadas anteriormente son sumamente importantes para el desarrollo de sensores y dispositivos electrónicos capaces de mejorar el rendimiento

de los textiles inteligentes y ampliar su rango de aplicaciones. Sin embargo, este tipo de tejidos a menudo están en contacto directo con la piel del usuario, por lo que su seguridad también debe tenerse en cuenta al desarrollar dichos productos. Como indica Kiekens [147], “ninguna partícula es segura hasta que se demuestre que lo es”, y en lo que respecta al grafeno, esto no está claro todavía. Se han realizado varios estudios para determinar la citotoxicidad del material [148-151], pero los resultados son contradictorios, por lo que es esencial realizar más investigaciones sobre esta cuestión antes de que los productos a base de grafeno lleguen al mercado de forma masiva [152, 153].

1.4.2. Métodos de fabricación

La síntesis del grafeno se puede llevar a cabo mediante dos enfoques opuestos. Por un lado, el grafeno se puede extraer de un material grafitico (una técnica también llamada *top-down*, de arriba abajo), por otro lado, se puede cultivar en una superficie (procedimiento denominado *bottom-up*, de abajo hacia arriba). A continuación, se describen los métodos más relevantes para la producción de grafeno:

1.4.2.1. Exfoliación mecánica

Este procedimiento, se ha utilizado en gran medida para otros materiales de tipo cristalino [154], fue el primer método conocido capaz de producir láminas de grafeno de hasta 10 μm [1]. Consiste en pelar una superficie de grafito pirolítico muy ordenado para obtener capas de grafeno de un átomo de espesor, gracias a la baja fuerza de van der Waals que muestra el grafito entre capas. En términos de propiedades eléctricas, esta es la mejor técnica disponible, así como un método fácil y económico, sin embargo, no es adecuada para la producción a gran escala y proporciona resultados desiguales [155].

1.4.2.2. Exfoliación en fase líquida

La exfoliación en fase líquida se presenta como un enfoque alternativo a la exfoliación mecánica para permitir la producción en masa. Consiste en hacer una suspensión de grafeno por exfoliación química directa del grafito utilizando un solvente cuya energía superficial coincide con la del grafeno [156]. Inicialmente

llevado a cabo exfoliando cristal de grafito natural por sonicación en dimetilformamida, que disuelve el grafito y da, como resultado, una suspensión de grafeno y láminas de grafito de pocas capas [157]. Otros autores han llevado a cabo esta técnica utilizando diferentes disolventes como N-metilpirrolidona [156], dodecilsulfonato de sodio [158] o una mezcla entre N-metil-2-pirrolidona y N-ciclohexil-2-pirrolidona [159]. Hay otras estrategias para este método, como la exfoliación por burbujas [160, 161].

1.4.2.3.Reducción de óxido de grafeno

La producción de grafeno mediante la reducción de óxido de grafeno (rGO) consiste en realizar una reducción de una suspensión coloidal de óxido de grafeno exfoliado [162, 163], que es eléctricamente aislante debido a sus redes de enlace sp^2 interrumpidas, por lo que la reacción de reducción restaura la red π y habilita la conductividad eléctrica [164]. Existe una amplia variedad de disolventes que se utilizan para este propósito, incluido el agua, el etanol o la hidracina (se puede consultar una lista muy completa de disolventes en [163]). Este procedimiento permite la producción en masa y rentable de grafeno, aunque pueden aparecer grupos funcionales residuales y defectos después de la reducción, alterando sus propiedades [165].

1.4.2.4.Crecimiento epitaxial

El crecimiento epitaxial es un procedimiento que se ha utilizado para hacer crecer diferentes tipos de cristales en varias superficies durante décadas [166-168]. El grafeno producido mediante crecimiento epitaxial se consigue utilizando principalmente carburo de silicio como sustrato [169-171], aunque se han desarrollado diversas investigaciones empleando sustratos alternativos como el rutenio [172], el nitruro de boro [173] o el cobre [174].

1.4.2.5.Deposición química de vapor

La técnica de deposición química de vapor disuelve el carbono en un sustrato metálico o de carburo metálico [155], luego lo obliga a precipitar enfriando el

sustrato, lo que permite regular el espesor y el orden cristalino mediante el control de la velocidad de enfriamiento y la concentración de carbono [175]. También se han llevado a cabo algunas técnicas de deposición química de vapor sin sustrato [176]. La calidad del grafeno obtenido a través de este método es igual a la del grafeno producido a través de exfoliación mecánica [177].

1.4.2.6.Reducción mediante láser

Este procedimiento utiliza un láser para reducir las películas de óxido de grafito a grafeno y consigue excelentes resultados [178], sin embargo, es bastante caro en comparación con otros métodos de fabricación, por lo que es poco probable que se extienda su uso para producción en masa [179].

1.4.3. Incorporación de grafeno sobre sustratos textiles

Más de la mitad de los documentos examinados para la realización de esta tesis utilizan un procedimiento de recubrimiento por inmersión, que consiste en producir una dispersión acuosa que incluye el material conductor, generalmente óxido de grafeno, como se menciona en la sección 1.4.2.3, donde el tejido se sumerge durante un tiempo específico. Después se extrae y, generalmente, pasa por una etapa de secado. Si se ha utilizado óxido de grafeno, el textil se somete a una reducción para conseguir grafeno, como se ha explicado anteriormente. Este procedimiento se puede repetir para lograr varias capas de recubrimiento, lo que aumentará la conductividad del textil [180, 181]. Este proceso recubre toda la superficie textil. Es un método sencillo y eficaz que no requiere de equipos específicos y puede llevarse a cabo en un laboratorio convencional.

El recubrimiento mediante impregnación es un procedimiento similar al recubrimiento por inmersión, con la diferencia de que, en este caso, el exceso de formulación se exprime del sustrato textil mediante uno o más pares de rodillos. Este método también recubre todo el tejido y permite que el recubrimiento penetre en los intersticios del tejido textil y entre las fibras del hilo [182-185]. La cantidad de dispersión transferida al tejido se puede controlar variando parámetros como la presión, la distancia o la velocidad de los rodillos [112]. Para realizar este

procedimiento es necesario contar con maquinaria específica, aunque es habitual en laboratorios y fábricas textiles.

La filtración al vacío consiste en hacer pasar la dispersión que contiene grafeno a través de un tejido utilizando una bomba de vacío para aspirar el líquido restante y depositar las láminas de grafeno en la superficie textil [186-188]. Aunque el procedimiento no es particularmente complicado, su naturaleza dificulta su aplicación en grandes áreas o en la fabricación en masa.

Otros procedimientos utilizados para incorporar grafeno sobre sustratos textiles que permiten recubrir solo una parte específica del tejido son el recubrimiento mediante spray [189-192], recubrimiento mediante rasqueta [193], serigrafía [194, 195] e impresión de inyección de tinta [196]. En los cuatro casos, la solución o tinta que contiene el grafeno se deposita en un área particular del sustrato, haciendo que solo una parte sea conductora.

La técnica de deposición química de vapor, mencionada anteriormente para producir grafeno, también se utiliza como uno de los métodos para incorporación de grafeno sobre tejidos, aunque la necesidad de un sustrato metálico, generalmente níquel o cobre, la convierte en un procedimiento poco eficaz para sustratos textiles.

Uno de los procedimientos de fabricación más avanzados es la reducción mediante láser [197, 198], que puede convertir una superficie textil en grafeno usando un láser. Este método es extremadamente preciso y versátil ya que permite ajustar con detalle la forma y disposición de la zona conductora. Sin embargo, la maquinaria para llevarla a cabo es bastante específica y cara en comparación con los métodos mencionados anteriormente.

También es posible conseguir sustratos de características textiles fabricados íntegramente con grafeno, fundamentalmente con la técnica de hilado en húmedo [199-207], que consiste en hacer pasar una solución que contiene grafeno, a través de una jeringa o hilera, a un medio acuoso que hará que la solución coagule produciendo un filamento. Con la técnica de electrohilado es posible obtener nanofibras y láminas que contienen grafeno [208-210]. En este caso, una solución que contiene grafeno va desde una jeringa a una superficie mediante cargas electrostáticas, aprovechando la conductividad de la propia solución.

1.4.4. Aplicaciones y usos en el ámbito textil

1.4.4.1. Circuitos flexibles

La facilidad con la que es posible incorporar grafeno sobre diferentes superficies textiles, además de la versatilidad en cuanto a sus propiedades y los distintos métodos de incorporación disponibles, permite el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles empleando este material como elemento conductor en los circuitos. Un ejemplo de ello es la investigación llevada a cabo por Ji et al. [211] en la que desarrollan una pantalla textil que utiliza el calentamiento por efecto Joule de una tinta de grafeno serigrafiada para propiciar el cambio de color de poliuretano termocrómico sobre un tejido de algodón. Este fenómeno se produce debido al efecto Joule, que establece que la corriente eléctrica que circula en un material conductor provoca una pérdida de energía en forma de calor [212]. Por su parte, Alonso et al. han desarrollado un dispositivo capaz de emitir luz incorporando grafeno sobre una fibra de polipropileno [213]. En definitiva, el uso de grafeno está permitiendo encontrar alternativas textiles a los tradicionales circuitos electrónicos para su integración en dispositivos *wearables* y tejidos inteligentes.

1.4.4.2. Sensores y tejidos inteligentes

La fabricación de sensores, principalmente para su incorporación en textiles y prendas inteligentes, es uno de los campos que ofrece mayor potencial para la aplicación del grafeno y donde se desarrollan gran parte de las investigaciones. El rango de variables que se pueden detectar con este tipo de sensores es sumamente diverso.

En primer lugar, se encuentran los sensores destinados a medir variaciones sutiles de movimiento, como el ritmo cardíaco, la respiración, movimientos faciales o cambios de presión [185, 214-217]. El mecanismo de detección de estos fenómenos está directamente relacionado con el cambio de conductividad que se produce en la estructura que contiene el grafeno cuando se aplica una carga. Al someter el textil a una presión específica, hay varios factores que afectan a la conductividad, como el comportamiento de la piezorresistividad del grafeno, la interacción fibra-fibra y el

cambio en el área de contacto de las láminas de grafeno adyacentes [218-220].

Para movimientos de mayor envergadura, como flexión de extremidades, análisis de la pisada o esfuerzo [182, 183, 188, 195, 221-227], el mecanismo de detección se produce debido al cambio de conductividad que ocurre al doblar o estirar el sustrato textil, ya que esto genera un cambio en la posición relativa de las láminas de grafeno del sensor, por lo que varía la resistencia eléctrica [221].

Con respecto a la capacidad del grafeno para detectar cambios de temperatura, Trung et al. [199] explican que la conductividad en las fibras a partir de rGO aumenta cuando la temperatura aumenta. Asimismo, la investigación realizada por Afroj et al. [228] demuestra la dependencia de la conductividad del grafeno según la temperatura, con comportamiento exponencial. La capacidad de detección de humedad del grafeno está relacionada con la interacción entre los grupos funcionales del sensor con las moléculas de agua, lo que provoca cambios en la conductividad de la red [229].

Algunos de los sensores analizados también se pueden utilizar para detectar compuestos químicos como NO₂, H₂O₂ y glucosa [230, 231], gracias a las reacciones electroquímicas que tienen lugar cuando dichos productos están en contacto directo con el grafeno. Otras aplicaciones de detección incluyen fotosensores [232] y electrooculografía [233-235].

1.4.4.3. Almacenamiento y generación de energía

El desarrollo de tejidos inteligentes y componentes electrónicos flexibles implica la necesidad de baterías que puedan integrarse en este tipo de aplicaciones sin limitar la flexibilidad o la usabilidad de dichos dispositivos. Son numerosas las investigaciones que, valiéndose de las excelentes propiedades conductoras del grafeno, desarrollan supercondensadores y baterías sobre sustratos textiles, bien empleando el grafeno como principal componente conductor del conjunto [236-239], o bien como componente auxiliar en baterías de litio [240, 241].

Además, los textiles funcionalizados con grafeno también pueden emplearse para generar energía en forma de calor al aplicar una corriente eléctrica, posibilitando la fabricación de tejidos calefactables [242-244].

1.4.4.4. Otros usos

La incorporación de grafeno sobre textiles también es útil para la detección de diversos virus y la protección frente a estos, además de emplearse como agente antimicrobiano [245]. Algunos estudios afirman su eficacia para detectar el virus SARS-CoV-2 [246-248], el antígeno central del virus de la hepatitis B [249] o el virus H1N1 [250]. Asimismo, varias investigaciones proponen el uso de grafeno como nanodispositivos para la secuenciación de ADN [251, 252].

Por último, cabe destacar su efectividad para el tratamiento de aguas residuales textiles, permitiendo la absorción y fotocátalisis de diversos tintes [253-255], así como la desalinización del agua [256].

Referencias

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- [2] Wilson, M. (2010). Nobel physics prize honors achievements in graphene. *Physics Today*, 63, 14-17.
- [3] Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N. & Huczko, A. (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5, 10-29.
- [4] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC advances*, 6, 68261-68291.
- [5] Mahltig, B. (2015). Hydrophobic and oleophobic finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 387-428). Woodhead Publishing.
- [6] Conway, R. (2016). Technical textile finishing. In A. R. Horrocks & S. C. Anand (Eds.), *Handbook of Technical Textiles* (pp. 189-210). Elsevier.
- [7] Owens, D. K. & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741-1747.
- [8] Kawabata, S., Postle, R. & Niwa, M. (1982). *Objective specification of fabric quality, mechanical properties and performance*. Textile Machinery Society of Japan.
- [9] Hunter, L. & Fan, J. (2015). Adding functionality to garments. In R. Sinclair (Ed.), *Textiles and fashion* (pp. 705-737). Elsevier.
- [10] Wilkinson, P. R. & Hoffman, R. M. (1959). The Effects of Wear and Laundering on the Wrinkling of Fabrics. *Textile Research Journal*, 29, 652-660.
- [11] Smuts, S. (1989). *A Review of the Wrinkling of Wool and Wool/polyester Fabrics*. South African Wool and Textile Research Institute.
- [12] Lau, L., Fan, J., Siu, T. & Siu, L. (2002). Effects of repeated laundering on the performance of garments with wrinkle-free treatment. *Textile Research Journal*, 72, 931-937.
- [13] Ji, B., Qi, H., Yan, K. & Sun, G. (2016). Catalytic actions of alkaline salts in reactions between 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid and cellulose: I. Anhydride formation. *Cellulose*, 23, 259-267.
- [14] Heyse, P., De Vilder, I. & Vanneste, M. (2016). Smart durable and self-healing textile coatings. In J. Hu (Ed.), *Active Coatings for Smart Textiles* (pp. 55-80). Elsevier.
- [15] Riaz, S. & Ashraf, M. (2020). Recent Advances in Development of Antimicrobial Textiles. In M. Shahid & R. Adivarekar (Eds.), *Advances in Functional Finishing of Textiles* (pp. 129-168). Springer.
- [16] Németh, E., Albrecht, V., Schubert, G. & Simon, F. (2003). Polymer tribo-electric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity. *Journal of Electrostatics*, 58, 3-16.
- [17] Seyam, A. M., Oxenham, W. & Theyson, T. (2015). Antistatic and electrically conductive finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 513-553). Elsevier.
- [18] Brown, D. M. & Pailthorpe, M. T. (1986). Antistatic fibres and finishes. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 16, 8-15.
- [19] Kiwi, J. & Rtimi, S. (2016). Environmentally mild self-cleaning processes on textile surfaces under daylight irradiation: Critical issues. In J. Hu (Ed.), *Active Coatings for Smart Textiles* (pp. 35-54). Elsevier.
- [20] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In S. C. Ameta & R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* (pp. 135-175). Academic Press.

- [21] Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. & Orgass, M. (2000). Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, 5, 157-168.
- [22] Patrocínio, A. O. T., Paula, L. F., Paniago, R. M., Freitag, J. & Bahnemann, D. W. (2014). Layer-by-layer TiO₂/WO₃ thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. *ACS applied materials & interfaces*, 6, 16859-16866.
- [23] Qiu, X., Miyauchi, M., Sunada, K., Minoshima, M., Liu, M., Lu, Y., Li, D., Shimodaira, Y., Hosogi, Y. & Kuroda, Y. (2012). Hybrid Cu_xO/TiO₂ nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. *Acs Nano*, 6, 1609-1618.
- [24] Mishra, A. & Butola, B. S. (2019). UV Protective Clothing. In S. Ul-Islam & B. S. Butola (Eds.), *Advanced Functional Textiles and Polymers: Fabrication, Processing and Applications* (pp. 33-64). Wiley Online Library.
- [25] Gaan, S., Salimova, V., Rupper, P., Ritter, A. & Schmid, H. (2011). Flame retardant functional textiles. In N. Pan & G. Sun (Eds.), *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health* (pp. 98-130). Elsevier.
- [26] Bonet-Aracil, M., Bou-Belda, E., Gisbert-Payá, J. & Ibañez, F. (2019). In situ test: cotton sheets against mosquito bites in India. *Cellulose*, 26, 4655-4663.
- [27] Sharkawy, A., Fernandes, I. P., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E. & Shoeib, T. (2017). Aroma-loaded microcapsules with antibacterial activity for eco-friendly textile application: synthesis, characterization, release, and green grafting. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 5516-5526.
- [28] Meirowitz, R. (2018). Microencapsulation technology for coating and laminating. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (2nd ed., pp. 117-154). Elsevier.
- [29] Onder, E. & Sarier, N. (2015). Thermal regulation finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 17-98). Woodhead Publishing.
- [30] Ghosh, S. K. (2006). Functional coatings and microencapsulation: a general perspective. In S. K. Ghosh (Ed.), *Functional coatings* (pp. 1-28). Wiley Online Library.
- [31] Salaün, F. (2016). Microencapsulation technology for smart textile coatings. In J. Hu (Ed.), *Active coatings for smart textiles* (pp. 179-220). Elsevier.
- [32] Hale, D. V., Hoover, M. J. & O'Neill, M. J. (1971). Phase change materials handbook.
- [33] Pause, B. (2010). Phase change materials and their application in coatings and laminates for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (1st ed., pp. 236-250). Woodhead Publishing.
- [34] Rather, L. J., Zhou, Q., Ganie, S. A. & Li, Q. (2020). Environmental Profile of Nano-finished Textile Materials: Implications on Public Health, Risk Assessment, and Public Perception. In M. Shahid & R. Adivarekar (Eds.), *Advances in Functional Finishing of Textiles* (pp. 57-83). Springer.
- [35] Gashti, M. P., Pakdel, E. & Alimohammadi, F. (2016). Nanotechnology-based coating techniques for smart textiles. In J. Hu (Ed.), *Active coatings for smart textiles* (pp. 243-268). Elsevier.
- [36] Turaga, U., Singh, V. & Ramkumar, S. (2015). Biological and chemical protective finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 555-578). Elsevier.
- [37] Nayak, R. & Padhye, R. (2014). Antimicrobial finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 361-386). Woodhead Publishing.
- [38] Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A. A., Varadarajan, P. V. & Prasad, V. (2006). Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 17, 5087.
- [39] Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. L. & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 679-689.

- [40] Le Pape, H., Solano-Serena, F., Contini, P., Devillers, C., Maftah, A. & Leprat, P. (2002). Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method. *Carbon*, 40, 2947-2954.
- [41] Esteban-Cubillo, A., Pecharrmán, C., Aguilar, E., Santarén, J. & Moya, J. S. (2006). Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite. *Journal of Materials Science*, 41, 5208-5212.
- [42] Zhu, S., Kang, Z., Wang, F. & Long, Y. (2020). Copper nanoparticle decorated non-woven polypropylene fabrics with durable superhydrophobicity and conductivity. *Nanotechnology*, 32, 035701.
- [43] Moazzenchi, B. & Montazer, M. (2020). Click electroless plating and sonoplatin of polyester with copper nanoparticles producing conductive fabric. *Fibers and Polymers*, 21, 522-531.
- [44] Hong, H. R., Kim, J. & Park, C. H. (2018). Facile fabrication of multifunctional fabrics: use of copper and silver nanoparticles for antibacterial, superhydrophobic, conductive fabrics. *RSC advances*, 8, 41782-41794.
- [45] Zhang, Y., Peng, H., Huang, W., Zhou, Y. & Yan, D. (2008). Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 325, 371-376.
- [46] Van Langenhove, L. & Paul, R. (2015). Insect repellent finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 333-360). Woodhead Publishing.
- [47] Leclercq, L. (2016). Smart medical textiles based on cyclodextrins for curative or preventive patient care. In J. Hu (Ed.), *Active Coatings for Smart Textiles* (pp. 391-427). Woodhead Publishing.
- [48] Seiller, M., Martini, M. C. & Benita, S. (1996). *Microencapsulation: Methods and industrial applications*. Marcel Dekker.
- [49] Karsa, D. R. & Stephenson, R. A. (1993). *Encapsulation and controlled release*. Elsevier.
- [50] Watnasirichaikul, S., Davies, N. M., Rades, T. & Tucker, I. G. (2000). Preparation of biodegradable insulin nanocapsules from biocompatible microemulsions. *Pharmaceutical research*, 17, 684-689.
- [51] Ruano Aldea, M. (2013). *Fabricación de liposomas y de cápsulas poliméricas*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- [52] Telegin, F., Belokurova, O. & Shchitova, N. (2013). Application of liposomes in the textile industry. *Russian Journal of General Chemistry*, 83, 214-219.
- [53] Barani, H. & Montazer, M. (2008). A review on applications of liposomes in textile processing. *Journal of Liposome Research*, 18, 249-262.
- [54] Buschmann, H. J., Dehabadi, V. A. & Wiegand, C. (2015). Medical, cosmetic and odour resistant finishes for textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 303-330). Woodhead Publishing.
- [55] Atav, R. (2018). Dendritic molecules and their use in water repellency treatments of textile materials. In J. Williams (Ed.), *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing* (pp. 191-214). Elsevier.
- [56] Burkinshaw, S. M., Mignanelli, M., Froehling, P. E. & Bide, M. J. (2000). The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton. *Dyes and Pigments*, 47, 259-267.
- [57] Ghosh, S., Yadav, S., Vasanthan, N. & Sekosan, G. (2010). A study of antimicrobial property of textile fabric treated with modified dendrimers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 716-722.
- [58] Punekar, N. S. (2018). *ENZYMES: Catalysis, Kinetics and Mechanisms*. Springer.
- [59] Jajpura, L. (2019). Biotechnology applications in textiles. In S. Ul-Islam & B. S. Butola (Eds.), *Advanced Functional Textiles and Polymers: Fabrication, Processing and Applications* (pp. 99-127). Wiley Online Library.

- [60] Michaelis, L. & Menten, M. L. (1913). Die kinetik der invertinwirkung. *Biochemische Zeitschrift*, 49, 333-369.
- [61] Sumner, J. B. (1926). The isolation of the enzyme urease: preliminary paper. *Journal of Biological Chemistry*, 69, 435-441.
- [62] Martinek, R. (1969). Practical clinical enzymology. *The American journal of medical technology*, 31, 2005-2007.
- [63] Shabbir, M. & Sheikh, J. N. (2020). Introduction to Textiles and Finishing Materials. In M. Shabbir, S. Ahmed & J. N. Sheikh (Eds.), *Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques* (pp. 1-11). Wiley Online Library.
- [64] Silva, C., Cavaco-Paulo, A. M. & Fu, J. J. (2015). Enzymatic biofinishes for synthetic textiles. In R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (pp. 153-191). Woodhead Publishing.
- [65] Wang, X., Lu, D., Jönsson, L. J. & Hong, F. (2008). Preparation of a PET-Hydrolyzing Lipase from *Aspergillus oryzae* by the Addition of Bis (2-hydroxyethyl) Terephthalate to the Culture Medium and Enzymatic Modification of PET Fabrics. *Engineering in life sciences*, 8, 268-276.
- [66] Vertommen, M., Nierstrasz, V. A., Van Der Veer, M. & Warmoeskerken, M. (2005). Enzymatic surface modification of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Biotechnology*, 120, 376-386.
- [67] Webb, E. C. (1992). *Enzyme nomenclature 1992. Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the Nomenclature and Classification of Enzymes*. Academic Press.
- [68] Wang, Q., Fan, X., Hu, Y., Yuan, J., Cui, L. & Wang, P. (2009). Antibacterial functionalization of wool fabric via immobilizing lysozymes. *Bioprocess and biosystems engineering*, 32, 633-639.
- [69] Coradi, M., Zanetti, M., Valério, A., de Oliveira, D., da Silva, A., Ulson, S. & de Souza, A. (2018). Production of antimicrobial textiles by cotton fabric functionalization and pectinolytic enzyme immobilization. *Materials Chemistry and Physics*, 208, 28-34.
- [70] Battista, E., Lettera, V., Villani, M., Calestani, D., Gentile, F., Netti, P. A., Iannotta, S., Zappettini, A. & Coppede, N. (2017). Enzymatic sensing with laccase-functionalized textile organic biosensors. *Organic Electronics*, 40, 51-57.
- [71] Liu, C., Qin, H. & Mather, P. T. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of materials chemistry*, 17, 1543-1558.
- [72] Hu, J. & Zhuo, H. (2010). Shape memory polymers in coatings and laminates for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (1st ed., pp. 222-235). Elsevier.
- [73] González Jiménez, A. (2017). *Materiales elastoméricos con memoria de forma*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- [74] Hu, J. L. & Lu, J. (2016). Memory polymer coatings for smart textiles. In J. Hu (Ed.), *Active coatings for smart textiles* (pp. 11-34). Elsevier.
- [75] Stylios, G. K. & Wan, T. (2007). Shape memory training for smart fabrics. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 29, 321-336.
- [76] Gök, M. O., Bilir, M. Z. & Gürcüm, B. H. (2015). Shape-memory applications in textile design. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 2160-2169.
- [77] Baron, M. R., Carter, K. E., Mather, S. L. & Wise, L. M. (2017). *U.S. Patent No. 9,700,077*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [78] Ghosh, S. K. (2009). *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*. Wiley Online Library.
- [79] White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N. & Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797.
- [80] García, S. J., Fischer, H. R. & Van Der Zwaag, S. (2011). A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*, 72, 211-221.

- [81] Garcia, S. J. & Fischer, H. R. (2014). Self-healing polymer systems: properties, synthesis and applications. In M. R. Aguilar & J. San Román (Eds.), *Smart Polymers and their Applications* (pp. 271-298). Elsevier.
- [82] Ma, Y., Zou, Y., Zhang, Z., Fang, J., Liu, W., Ni, Y., Fang, L., Lu, C. & Xu, Z. (2020). Luminescent and hydrophobic textile coatings with recyclability and self-healing capability against both chemical and physical damage. *Cellulose*, 27, 561-573.
- [83] Zhao, Y., Liu, E., Fan, J., Chen, B., Hu, X., He, Y. & He, C. (2019). Superhydrophobic PDMS/wax coated polyester textiles with self-healing ability via inlaying method. *Progress in Organic Coatings*, 132, 100-107.
- [84] Chen, S., Li, X., Li, Y. & Sun, J. (2015). Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric. *ACS nano*, 9, 4070-4076.
- [85] Kettley, S. (2016). *Designing with smart textiles*. Bloomsbury Publishing.
- [86] Pailles-Friedman, R. (2016). *Smart textiles for designers: Inventing the future of fabrics*. Laurence King Publishing London.
- [87] Schwarz, A., Van Langenhove, L., Guermontprez, P. & Deguillemont, D. (2010). A roadmap on smart textiles. *Textile progress*, 42, 99-180.
- [88] Tao, X. (2001). *Smart fibres, fabrics and clothing: fundamentals and applications*. Elsevier.
- [89] Schneegass, S. & Amft, O. (2017). *Smart textiles*. Springer.
- [90] Stoppa, M. & Chiolerio, A. (2014). Wearable electronics and smart textiles: a critical review. *Sensors*, 14, 11957-11992.
- [91] Tao, X. (2015). *Handbook of smart textiles*. Springer.
- [92] Kirstein, T. (2013). *Multidisciplinary know-how for smart-textiles developers*. Elsevier.
- [93] Mattila, H. (2015). Yarn to Fabric: Intelligent Textiles. In R. Sinclair (Ed.), *Textiles and Fashion* (pp. 355-376). Elsevier.
- [94] Mattila, H. (2006). *Intelligent textiles and clothing*. Woodhead Publishing.
- [95] Fraden, J. (2010). *Handbook of modern sensors*. Springer.
- [96] Rossi, R. (2005). Interactions between protection and thermal comfort. *Textiles for protection*, 233-253.
- [97] Koncar, V. (2016). *Smart textiles and their applications*. Woodhead Publishing.
- [98] Genova, A. & Moriwaki, K. (2016). *Fashion and technology: A guide to materials and applications*. Fairchild Books.
- [99] Thomas, D. (2019). *Fashionopolis: The Price of Fast Fashion and the Future of Clothes*. Penguin.
- [100] Ferreira, D. P., Ferreira, A. & Fanguero, R. (2018). Searching for natural conductive fibrous structures via a green sustainable approach based on jute fibers and silver nanoparticles. *Polymers*, 10,
- [101] Cho, Y., Pak, S., Lee, Y. -, Hwang, J. S., Giraud, P., An, G. - & Cha, S. (2020). Hybrid Smart Fiber with Spontaneous Self-Charging Mechanism for Sustainable Wearable Electronics. *Advanced Functional Materials*, 30,
- [102] Lazaro Vasquez, E. S. & Vega, K. (2019). Myco-accessories: Sustainable wearables with biodegradable materials. (306-311).
- [103] Pantelopoulos, A. & Bourbakis, N. G. (2010). A survey on wearable sensor-based systems for health monitoring and prognosis. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics Part C: Applications and Reviews*, 40, 1-12.
- [104] Axisa, F., Schmitt, P. M., Gehin, C., Delhomme, G., McAdams, E. & Dittmar, A. (2005). Flexible technologies and smart clothing for citizen medicine, home healthcare, and disease prevention. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 9, 325-336.
- [105] Helmer, R. J. N., Mestrovic, M. A., Farrow, D., Lucas, S. & Spratford, W. (2008). Smart textiles: Position and motion sensing for sport, entertainment and rehabilitation. *Advances in Science and Technology*, 60, 144-153.

- [106] Fernández-Caramés, T. M. & Fraga-Lamas, P. (2018). Towards the internet-of-smart-clothing: A review on IoT wearables and garments for creating intelligent connected E-textiles. *Electronics*, 7 (12), 405-441.
- [107] Grancarić, A. M., Jerković, I., Koncar, V., Cochrane, C., Kelly, F. M., Soulat, D. & Legrand, X. (2018). Conductive polymers for smart textile applications. *Journal of Industrial Textiles*, 48, 612-642.
- [108] Tseghai, G. B., Malengier, B., Fante, K. A., Nigusse, A. B. & Van Langenhove, L. (2020). Integration of conductive materials with textile structures, an overview. *Sensors*, 20, 6910.
- [109] Krifa, M. (2021). Electrically Conductive Textile Materials—Application in Flexible Sensors and Antennas. *Textiles*, 1, 239-257.
- [110] Joshi, M. & Butola, B. S. (2013). Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. In M. L. Gulrajani (Ed.), *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles* (pp. 355-411). Elsevier.
- [111] Shim, E. (2018). Coating and laminating processes and techniques for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart textile coatings and laminates* (2nd ed., pp. 11-45). Elsevier.
- [112] Billah, S. M. R. (2019). Textile Coatings. In M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown & A. Al-Ahmed (Eds.), *Functional Polymers* (pp. 825-882). Cham: Springer International Publishing.
- [113] Meirowitz, R. E. (2016). Coating processes and techniques for smart textiles. In J. Hu (Ed.), *Active coatings for smart textiles* (pp. 159-177). Elsevier.
- [114] Wright, E. L. (1981). Low Wet Pick-Up Finishing: A Review of Commercial Experience. *Textile Research Journal*, 51, 251-255.
- [115] Bouasria, A., Nadi, A., Boukhriss, A., Hannache, H., Cherkaoui, O. & Gmouh, S. (2020). Advances in polymer coating for functional finishing of textiles. In M. Shabbir, S. Ahmed & J. N. Sheikh (Eds.), *Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques* (pp. 61-86). Wiley Online Library.
- [116] Licari, J. J. (2003). *Coating materials for electronic applications: polymers, processing, reliability, testing*. William Andrew.
- [117] Waelde, L. R. (2001). Thermoset powder coatings. In D. Satas & A. A. Tracton (Eds.), *Coatings Technology Handbook* (pp. 691-705). Marcel Dekker.
- [118] Čuk, M., Bizjak, M., Muck, D. & Kočevar, T. N. (2020). 3D Printing and Functionalisation of Textiles. *Proceedings of the 10th International Symposium GRID, Novi Sad, Serbia* (12-14).
- [119] Korger, M., Bergschneider, J., Lutz, M., Mahltig, B., Finsterbusch, K. & Rabe, M. (2016). Possible applications of 3D printing technology on textile substrates. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (012011).
- [120] Singha, K., Maity, S. & Pandit, P. (2020). Advanced Dyeing or Functional Finishing. In M. Shabbir, S. Ahmed & J. N. Sheikh (Eds.), *Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques* (pp. 291-308). Wiley Online Library.
- [121] Post, E. R., Orth, M., Russo, P. R. & Gershenfeld, N. (2000). E-broidery: Design and fabrication of textile-based computing. *IBM Systems Journal*, 39, 840-860.
- [122] Geim, A. K. (2012). Graphene prehistory. *Physica Scripta*, 2012, 014003.
- [123] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In P. Rodgers (Ed.), *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). World Scientific.
- [124] Dubey, M., Nambaru, R., Ulrich, M., Ervin, M., Nichols, B., Zakar, E., Nayfeh, O. M., Chin, M., Birdwell, G. & O'Regan, T. (2012). Graphene-based Nanoelectronics (FY11). *ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD*, 1-76.
- [125] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsu, R. R. & Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39, 507-514.
- [126] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321, 385-388.

- [127] Scarpa, F., Adhikari, S. & Phani, A. S. (2009). Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets. *Nanotechnology*, 20, 065709.
- [128] Zhang, Y., Tang, T. -, Girit, C., Hao, Z., Martin, M. C., Zettl, A., Crommie, M. F., Shen, Y. R. & Wang, F. (2009). Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459, 820-823.
- [129] Ni, Z. H., Yu, T., Lu, Y. H., Wang, Y. Y., Feng, Y. P. & Shen, Z. X. (2008). Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, 2, 2301-2305.
- [130] Ni, Z. H., Wang, H. M., Ma, Y., Kasim, J., Wu, Y. H. & Shen, Z. X. (2008). Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing. *ACS Nano*, 2, 1033-1039.
- [131] Kampouris, D. K. & Banks, C. E. (2010). Exploring the physicoelectrochemical properties of graphene. *Chemical communications*, 46, 8986-8988.
- [132] Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., Van Der Zande, Arend M, Parpia, J. M., Craighead, H. G. & McEuen, P. L. (2008). Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*, 8, 2458-2462.
- [133] Loh, K. P., Bao, Q., Ang, P. K. & Yang, J. (2010). The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2277-2289.
- [134] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197-200.
- [135] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, 109-162.
- [136] Chen, J., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature nanotechnology*, 3, 206-209.
- [137] Adam, S., Hwang, E. H., Galitski, V. M. & Das Sarma, S. (2007). A self-consistent theory for graphene transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 18392-18397.
- [138] Chen, J., Jang, C., Adam, S., Fuhrer, M. S., Williams, E. D. & Ishigami, M. (2008). Charged-impurity scattering in graphene. *Nature physics*, 4, 377-381.
- [139] Tan, Y., Zhang, Y., Bolotin, K., Zhao, Y., Adam, S., Hwang, E. H., Sarma, S. D., Stormer, H. L. & Kim, P. (2007). Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical Review Letters*, 99, 246803.
- [140] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10, 569-581.
- [141] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8, 902-907.
- [142] Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R. D., Colomba, L. & Ruoff, R. S. (2009). Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Letters*, 9, 4359-4363.
- [143] Falkovsky, L. A. (2008). Optical properties of graphene. *Journal of Physics: Conference Series*, 129, 012004.
- [144] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R. & Song, Y. I. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5, 574-578.
- [145] Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X. & Müllen, K. (2011). Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Advanced Materials*, 23, 2779-2795.
- [146] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4, 611-622.
- [147] Kiekens, P. (2019). Textiles/Clothing and Nanotechnology: Where Are We Now? *AUTEX 2019, 19th World Textile Conference on Textiles at the Crossroads*
- [148] Chang, Y., Yang, S., Liu, J., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., Liu, Y. & Wang, H. (2011). In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicology Letters*, 200, 201-210.

- [149] Feng, L. & Liu, Z. (2011). Graphene in biomedicine: Opportunities and challenges. *Nanomedicine*, 6, 317-324.
- [150] Tonelli, F. M., Goulart, V. A., Gomes, K. N., Ladeira, M. S., Santos, A. K., Lorençon, E., Ladeira, L. O. & Resende, R. R. (2015). Graphene-based nanomaterials: Biological and medical applications and toxicity. *Nanomedicine*, 10, 2423-2450.
- [151] Zhou, R. & Gao, H. (2014). Cytotoxicity of graphene: Recent advances and future perspective. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 452-474.
- [152] Cruz, S., Girão, A. F., Gonçalves, G. & Marques, P. A. (2016). Graphene: the missing piece for cancer diagnosis? *Sensors*, 16, 137-166.
- [153] Pelin, M., Sosa, S., Prato, M. & Tubaro, A. (2018). Occupational exposure to graphene based nanomaterials: risk assessment. *Nanoscale*, 10, 15894-15903.
- [154] Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. & Ferrari, A. C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15, 564-589.
- [155] Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48, 2127-2150.
- [156] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M. & Gun'Ko, Y. K. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3, 563-568.
- [157] Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleason, H. F., Hill, E. W., Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2008). Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, 8, 1704-1708.
- [158] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Zhiming, W., McGovern, I. T., Duesberg, G. S. & Coleman, J. N. (2009). Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 3611-3620.
- [159] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O. M. & King, P. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13, 624-630.
- [160] He, P., Gu, H., Wang, G., Yang, S., Ding, G., Liu, Z. & Xie, X. (2017). Kinetically enhanced bubble-exfoliation of graphite toward high-yield preparation of high-quality graphene. *Chemistry of Materials*, 29, 8578-8582.
- [161] Yang, J., Zhang, X., Liu, Y., Tai, Z., Yan, X. & Ma, J. (2021). Understanding Oxygen Bubble-Triggered Exfoliation of Graphite Toward the Low-Defect Graphene. *Advanced Materials Interfaces*, 8, 2001899.
- [162] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.
- [163] Park, S. & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.
- [164] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240.
- [165] Pei, S. & Cheng, H. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228.
- [166] Evans, D. M. & Wilman, H. (1950). Epitaxial strain and disorientation in crystals growing on single-crystal substrates. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63, 298-299.
- [167] Brú, L. & Gharpurey, M. K. (1951). Epitaxial crystal growth of silver on rock-salt (110) and (111) faces. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 64, 283-286.
- [168] Weickmann, H. K. (1951). A theory of the formation of ice crystals. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie Serie A*, 4, 309-323.

- [169] de Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M. & Martinez, G. (2007). Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, *143*, 92-100.
- [170] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N. & de Heer, W. A. (2004). Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*, 19912-19916.
- [171] Zhou, S. Y., Gweon, G., Fedorov, A. V., First, P., de, De Heer, W. A., Lee, D., Guinea, F., Neto, A. C. & Lanzara, A. (2007). Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature materials*, *6*, 770-775.
- [172] Sutter, P. W., Flege, J. I. & Sutter, E. A. (2008). Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, *7*, 406-411.
- [173] Yang, W., Chen, G., Shi, Z., Liu, C. C., Zhang, L., Xie, G., Cheng, M., Wang, D., Yang, R., Shi, D., Watanabe, K., Taniguchi, T., Yao, Y., Zhang, Y. & Zhang, G. (2013). Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, *12*, 792-797.
- [174] Gao, L., Guest, J. R. & Guisinger, N. P. (2010). Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano Letters*, *10*, 3512-3516.
- [175] Obraztsov, A. N. (2009). Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, *4*, 212-213.
- [176] Edwards, R. S. & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, *5*, 38-51.
- [177] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J., Kim, P., Choi, J. & Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, *457*, 706-710.
- [178] El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. (2012). Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, *335*, 1326-1330.
- [179] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G. & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, *490*, 192-200.
- [180] Lee, H., Glasper, M. J., Li, X., Nychka, J. A., Batcheller, J., Chung, H. & Chen, Y. (2018). Preparation of fabric strain sensor based on graphene for human motion monitoring. *Journal of Materials Science*, *53*, 9026-9033.
- [181] Cheng, Y., Wang, R., Sun, J. & Gao, L. (2015). A stretchable and highly sensitive graphene-based fiber for sensing tensile strain, bending, and torsion. *Advanced Materials*, *27*, 7365-7371.
- [182] Afroj, S., Tan, S., Abdelkader, A. M., Novoselov, K. S. & Karim, N. (2020). Highly Conductive, Scalable, and Machine Washable Graphene-Based E-Textiles for Multifunctional Wearable Electronic Applications. *Advanced Functional Materials*, *30*, 2000293.
- [183] Karim, N., Afroj, S., Tan, S., He, P., Fernando, A., Carr, C. & Novoselov, K. S. (2017). Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles. *ACS Nano*, *11*, 12266-12275.
- [184] Xu, L., Liu, Z., Zhai, H., Chen, X., Sun, R., Lyu, S., Fan, Y., Yi, Y., Chen, Z. & Jin, L. (2020). Moisture-Resilient Graphene-Dyed Wool Fabric for Strain Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *12*, 13265-13274.
- [185] Shathi, M. A., Chen, M., Khoso, N. A., Rahman, M. T. & Bhattacharjee, B. (2020). Graphene coated textile based highly flexible and washable sports bra for human health monitoring. *Materials & Design*, *193*, 108792.
- [186] He, X., Liu, Q., Wang, J. & Chen, H. (2019). Wearable gas/strain sensors based on reduced graphene oxide/linen fabrics. *Frontiers of Materials Science*, *13*, 305-313.
- [187] Wang, S., Ning, H., Hu, N., Liu, Y., Liu, F., Zou, R., Huang, K., Wu, X. & Weng, S. (2020). Environmentally-Friendly and Multifunctional Graphene-Silk Fabric Strain Sensor for Human-Motion Detection. *Advanced Materials Interfaces*, *7*, 1901507.

- [188] Cheng, D., Bai, X., Pan, J., Ran, J., Wu, J., Bi, S., Cai, G. & Wang, X. (2020). Immobilizing reduced graphene oxide on polydopamine-templated PET fabrics for UV protection, electrical conduction and application as wearable sensors. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122371.
- [189] Zahid, M., Papadopoulou, E. L., Athanassiou, A. & Bayer, I. S. (2017). Strain-responsive mercerized conductive cotton fabrics based on PEDOT:PSS/graphene. *Materials & Design*, 135, 213-222.
- [190] Kang, D., Shin, Y., Jo, H. J., Ko, H. & Shin, H. S. (2017). Mechanical Properties of Poly(dopamine)-Coated Graphene Oxide and Poly(vinyl alcohol) Composite Fibers Coated with Reduced Graphene Oxide and Their Use for Piezoresistive Sensing. *Particle & Particle Systems Characterization*, 34, 1600382.
- [191] Xie, X., Huang, H., Zhu, J., Yu, J., Wang, Y. & Hu, Z. (2020). A spirally layered carbon nanotube-graphene/polyurethane composite yarn for highly sensitive and stretchable strain sensor. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 135, 105932.
- [192] Bai, M., Zhai, Y., Liu, F., Wang, Y. & Luo, S. (2019). Stretchable Graphene Thin Film Enabled Yarn Sensors with Tunable Piezoresistivity for Human Motion Monitoring. *Scientific Reports*, 9, 1-10.
- [193] Hua, C., Shang, Y., Li, X., Hu, X., Wang, Y., Wang, X., Zhang, Y., Li, X., Duan, H. & Cao, A. (2016). Helical graphene oxide fibers as a stretchable sensor and an electrocapillary sucker. *Nanoscale*, 8, 10659-10668.
- [194] Skrzetuska, E., Puchalski, M. & Krucińska, I. (2014). Chemically driven printed textile sensors based on graphene and carbon nanotubes. *Sensors*, 14, 16816-16828.
- [195] Bidsorkhi, H. C., Marra, F., D'Aloia, A. G., Tamburrano, A., De Bellis, G. & Sarto, M. S. (October 2019). Piezoresistive Fabric Produced Through PVDF-Graphene Nanocomposite Film Incorporation in Textile Via Screen Printing Technique. *2019 IEEE SENSORS* (1-4).
- [196] Jin, Y., Boon, E. P., Le, L. T. & Lee, W. (2018). Fabric-infused array of reduced graphene oxide sensors for mapping of skin temperatures. *Sensors and Actuators A: Physical*, 280, 92-98.
- [197] Wang, H., Wang, H., Wang, Y., Su, X., Wang, C., Zhang, M., Jian, M., Xia, K., Liang, X., Lu, H., Li, S. & Zhang, Y. (2020). Laser Writing of Janus Graphene/Kevlar Textile for Intelligent Protective Clothing. *ACS Nano*, 14, 3219-3226.
- [198] Liu, W., Huang, Y., Peng, Y., Walczak, M., Wang, D., Chen, Q., Liu, Z. & Li, L. (2020). Stable Wearable Strain Sensors on Textiles by Direct Laser Writing of Graphene. *ACS Applied Nano Materials*, 3, 283-293.
- [199] Trung, T. Q., Le, H. S., Dang, T. M. L., Ju, S., Park, S. Y. & Lee, N. (2018). Freestanding, Fiber-Based, Wearable Temperature Sensor with Tunable Thermal Index for Healthcare Monitoring. *Advanced Healthcare Materials*, 7, 1800074.
- [200] Ugale, A. D., Umarji, G. G., Jung, S. H., Deshpande, N. G., Lee, W., Cho, H. K. & Yoo, J. B. (2020). ZnO decorated flexible and strong graphene fibers for sensing NO₂ and H₂S at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, 127690.
- [201] Lee, S. H., Eom, W., Shin, H., Ambade, R. B., Bang, J. H., Kim, H. W. & Han, T. H. (2020). Room-Temperature, Highly Durable Ti₃C₂T_x MXene/Graphene Hybrid Fibers for NH₃ Gas Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 10434-10442.
- [202] Zhang, H., Wu, W., Cao, J., Tong, M., Xu, H., Mao, Z. & Ma, H. (2019). Magnetic induced wet-spinning of graphene oxide sheets grafted with ferroferric oxide and the ultra-strain and elasticity of sensing fiber. *Composites Part B: Engineering*, 170, 1-10.
- [203] Yeo, C. S., Kim, H., Lim, T., Kim, H. J., Cho, S., Cho, K. R., Kim, Y. S., Shin, M. K., Yoo, J., Ju, S. & Park, S. Y. (2017). Copper-embedded reduced graphene oxide fibers for multi-sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 12825-12832.
- [204] Wang, X., Meng, S., Tebyetekerwa, M., Li, Y., Pionteck, J., Sun, B., Qin, Z. & Zhu, M. (2018). Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 105, 291-299.

- [205] Li, W., Zhou, Y., Wang, Y., Li, Y., Jiang, L., Ma, J. & Chen, S. (2020). Highly Stretchable and Sensitive SBS/Graphene Composite Fiber for Strain Sensors. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305, 1900736.
- [206] Huang, T., He, P., Wang, R., Yang, S., Sun, J., Xie, X. & Ding, G. (2019). Porous Fibers Composed of Polymer Nanoball Decorated Graphene for Wearable and Highly Sensitive Strain Sensors. *Advanced Functional Materials*, 29, 1903732.
- [207] Jiang, X., Ren, Z., Fu, Y., Liu, Y., Zou, R., Ji, G., Ning, H., Li, Y., Wen, J. & Qi, H. J. (2019). Highly compressible and sensitive pressure sensor under large strain based on 3D porous reduced graphene oxide Fiber fabrics in wide compression strains. *ACS applied materials & interfaces*, 11, 37051-37059.
- [208] Li, X., Chen, S., Zhang, X., Li, J., Liu, H., Han, N. & Zhang, X. (2020). Poly-L-Lactic Acid/Graphene Electrospun Composite Nanofibers for Wearable Sensors. *Energy Technology*, 8, 1901252.
- [209] Adhikary, P., Biswas, A. & Mandal, D. (2016). Improved sensitivity of wearable nanogenerators made of electrospun Eu^{3+} doped P(VDF-HFP)/graphene composite nanofibers for self-powered voice recognition. *Nanotechnology*, 27, 495501.
- [210] Yan, T., Wang, Z., Wang, Y. & Pan, Z. (2018). Carbon/graphene composite nanofiber yarns for highly sensitive strain sensors. *Materials & Design*, 143, 214-223.
- [211] Ji, X., Liu, W., Yin, Y., Wang, C. & Torrisi, F. (2020). A graphene-based electro-thermochromic textile display. *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 15788-15794.
- [212] Runesson, K., Skyttebol, A. & Lindgren, L. E. (2003). Nonlinear Finite Element Analysis and Applications to Welded Structures. In I. Milne, R. O. Ritchie & B. Karihaloo (Eds.), *Comprehensive Structural Integrity* (pp. 255-320). Oxford: Pergamon.
- [213] Alonso, E. T., Rodrigues, D. P., Khetani, M., Shin, D., De Sanctis, A., Joulie, H., de Schrijver, I., Baldycheva, A., Alves, H. & Neves, A. I. (2018). Graphene electronic fibres with touch-sensing and light-emitting functionalities for smart textiles. *NPJ Flexible Electronics*, 2, 1-6.
- [214] Hallfors, N. G., Alhawari, M., Abi Jaoude, M., Kifle, Y., Saleh, H., Liao, K., Ismail, M. & Isakovic, A. F. (2018). Graphene oxide: Nylon ECG sensors for wearable IoT healthcare—nanomaterial and SoC interface. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 96, 253-260.
- [215] Acar, G., Ozturk, O. & Yapici, M. K. (October 2018). Wearable Graphene Nanotextile Embedded Smart Armband for Cardiac Monitoring. *2018 IEEE SENSORS* (1-4).
- [216] Yapici, M. K., Alkhidir, T., Samad, Y. A. & Liao, K. (2015). Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 1469-1474.
- [217] Yapici, M. K. & Alkhidir, T. E. (2017). Intelligent medical garments with graphene-functionalized smart-cloth ECG sensors. *Sensors*, 17, 875.
- [218] Abdul Samad, Y., Komatsu, K., Yamashita, D., Li, Y., Zheng, L., Alhassan, S. M., Nakano, Y. & Liao, K. (2017). From sewing thread to sensor: Nylon® fiber strain and pressure sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 1083-1090.
- [219] Miankafshe, M. A., Bashir, T. & Persson, N. (2020). Electrostatic grafting of graphene onto polyamide 6,6 yarns for use as conductive elements in smart textile applications. *New Journal of Chemistry*, 44, 7591-7601.
- [220] Ghosh, S., Nitin, B., Remanan, S., Bhattacharjee, Y., Ghorai, A., Dey, T., Das, T. K. & Das, N. C. (2020). A Multifunctional Smart Textile Derived from Merino Wool/Nylon Polymer Nanocomposites as Next Generation Microwave Absorber and Soft Touch Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 17988-18001.
- [221] Ren, J., Wang, C., Zhang, X., Carey, T., Chen, K., Yin, Y. & Torrisi, F. (2017). Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide. *Carbon*, 111, 622-630.
- [222] Cai, G., Yang, M., Xu, Z., Liu, J., Tang, B. & Wang, X. (2017). Flexible and wearable strain sensing fabrics. *Chemical Engineering Journal*, 325, 396-403.

- [223] Huang, Y., Gao, L., Zhao, Y., Guo, X., Liu, C. & Liu, P. (2017). Highly flexible fabric strain sensor based on graphene nanoplatelet–polyaniline nanocomposites for human gesture recognition. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45340.
- [224] Li, X., Sun, P., Fan, L., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Cheng, Y. & Zhu, H. (2012). Multifunctional graphene woven fabrics. *Scientific Reports*, 2, 1-8.
- [225] Liu, X., Tang, C., Du, X., Xiong, S., Xi, S., Liu, Y., Shen, X., Zheng, Q., Wang, Z., Wu, Y., Horner, A. & Kim, J. (2017). A highly sensitive graphene woven fabric strain sensor for wearable wireless musical instruments. *Materials Horizons*, 4, 477-486.
- [226] Lu, S., Wang, S., Wang, G., Ma, J., Wang, X., Tang, H. & Yang, X. (2019). Wearable graphene film strain sensors encapsulated with nylon fabric for human motion monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, 295, 200-209.
- [227] Zhang, J., Cao, Y., Qiao, M., Ai, L., Sun, K., Mi, Q., Zang, S., Zuo, Y., Yuan, X. & Wang, Q. (2018). Human motion monitoring in sports using wearable graphene-coated fiber sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 274, 132-140.
- [228] Afroj, S., Karim, N., Wang, Z., Tan, S., He, P., Holwill, M., Ghazaryan, D., Fernando, A. & Novoselov, K. S. (2019). Engineering graphene flakes for wearable textile sensors via highly scalable and ultrafast yarn dyeing technique. *Acs Nano*, 13, 3847-3857.
- [229] Jia, Y., Yue, X., Wang, Y., Yan, C., Zheng, G., Dai, K., Liu, C. & Shen, C. (2020). Multifunctional stretchable strain sensor based on polydopamine/ reduced graphene oxide/ electrospun thermoplastic polyurethane fibrous mats for human motion detection and environment monitoring. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107696.
- [230] Peng, Y., Lin, D., Justin Gooding, J., Xue, Y. & Dai, L. (2018). Flexible fiber-shaped non-enzymatic sensors with a graphene-metal heterostructure based on graphene fibres decorated with gold nanosheets. *Carbon*, 136, 329-336.
- [231] Wang, Y., Qing, X., Zhou, Q., Zhang, Y., Liu, Q., Liu, K., Wang, W., Li, M., Lu, Z., Chen, Y. & Wang, D. (2017). The woven fiber organic electrochemical transistors based on polypyrrole nanowires/reduced graphene oxide composites for glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 95, 138-145.
- [232] Mi, Q., Wang, Q., Chai, Z., Mao, O., Liu, H. & Ren, X. (July 2017). Wearable photosensor devices based on rGO-coated fabrics. *Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim 2017* (1-4).
- [233] Golparvar, A. J. & Yapici, M. K. (2017). Wearable graphene textile-enabled EOG sensing. *2017 IEEE SENSORS* (1-3).
- [234] Golparvar, A. J. & Yapici, M. K. (March 2018). Graphene-coated wearable textiles for EOG-based human-computer interaction. *2018 IEEE 15th International Conference on Wearable and Implantable Body Sensor Networks (BSN)* (189-192).
- [235] Golparvar, A. J. & Yapici, M. K. (2019). Graphene Smart Textile-Based Wearable Eye Movement Sensor for Electro-Ocular Control and Interaction with Objects. *Journal of The Electrochemical Society*, 166, B3184.
- [236] Kwon, S., Lee, T., Choi, H., Ahn, J., Lim, H., Kim, G., Choi, K. & Lee, J. (2021). Scalable fabrication of inkless, transfer-printed graphene-based textile microsupercapacitors with high rate capabilities. *Journal of Power Sources*, 481, 228939.
- [237] Stempien, Z., Khalid, M., Kozicki, M., Kozanecki, M., Varela, H., Filipczak, P., Pawlak, R., Korzeniewska, E. & Sasiadek, E. (2019). In-situ deposition of reduced graphene oxide layers on textile surfaces by the reactive inkjet printing technique and their use in supercapacitor applications. *Synthetic Metals*, 256, 116144.
- [238] Yu, G., Hu, L., Vosgueritchian, M., Wang, H., Xie, X., McDonough, J. R., Cui, X., Cui, Y. & Bao, Z. (2011). Solution-processed graphene/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors. *Nano letters*, 11, 2905-2911.
- [239] Li, Z., Huang, T., Gao, W., Xu, Z., Chang, D., Zhang, C. & Gao, C. (2017). Hydrothermally activated graphene fiber fabrics for textile electrodes of supercapacitors. *ACS nano*, 11, 11056-11065.

- [240] Zhang, M., Gao, B., Li, Y., Zhang, X. & Hardin, I. R. (2013). Graphene-coated pyrogenic carbon as an anode material for lithium battery. *Chemical Engineering Journal*, 229, 399-403.
- [241] Chen, X. & Ma, Y. (2018). Wearable lithium ion batteries based on carbon nanotubes and graphene. *Advanced Materials Technologies*, 3, 1800041.
- [242] Park, C., Kim, T., Samuel, E. P., Kim, Y., An, S. & Yoon, S. S. (2021). Superhydrophobic antibacterial wearable metallized fabric as supercapacitor, multifunctional sensors, and heater. *Journal of Power Sources*, 506, 230142.
- [243] Ahmed, A., Jalil, M. A., Hossain, M. M., Moniruzzaman, M., Adak, B., Islam, M. T., Parvez, M. S. & Mukhopadhyay, S. (2020). A PEDOT: PSS and graphene-clad smart textile-based wearable electronic Joule heater with high thermal stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 16204-16215.
- [244] Kim, H., Kim, H. S. & Lee, S. (2020). Thermal insulation property of graphene/polymer coated textile based multi-layer fabric heating element with aramid fabric. *Scientific reports*, 10, 1-12.
- [245] Noor, N., Mutalik, S., Younas, M. W., Chan, C. Y., Thakur, S., Wang, F., Yao, M. Z., Mou, Q. & Leung, P. H. (2019). Durable antimicrobial behaviour from silver-graphene coated medical textile composites. *Polymers*, 11, 2000.
- [246] Raghav, P. K. & Mohanty, S. (2020). Are graphene and graphene-derived products capable of preventing COVID-19 infection? *Medical hypotheses*, 144, 110031.
- [247] Innocenzi, P. & Stagi, L. (2020). Carbon-based antiviral nanomaterials: graphene, C-dots, and fullerenes. A perspective. *Chemical science*, 11, 6606-6622.
- [248] Kumar, A., Sharma, K. & Dixit, A. R. (2020). Role of graphene in biosensor and protective textile against viruses. *Medical hypotheses*, 144, 110253.
- [249] Abd Muain, M. F., Cheo, K. H., Omar, M. N., Hamzah, A. S. A., Lim, H. N., Salleh, A. B., Tan, W. S. & Tajudin, A. A. (2018). Gold nanoparticle-decorated reduced-graphene oxide targeting anti hepatitis B virus core antigen. *Bioelectrochemistry*, 122, 199-205.
- [250] Joshi, S. R., Sharma, A., Kim, G. & Jang, J. (2020). Low cost synthesis of reduced graphene oxide using biopolymer for influenza virus sensor. *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110465.
- [251] Heerema, S. J. & Dekker, C. (2016). Graphene nanodevices for DNA sequencing. *Nature nanotechnology*, 11, 127-136.
- [252] Wasfi, A., Awwad, F. & Ayesh, A. I. (2018). Graphene-based nanopore approaches for DNA sequencing: A literature review. *Biosensors and Bioelectronics*, 119, 191-203.
- [253] Fallah, S., Mamaghani, H. R., Yegani, R., Hajinajaf, N. & Pourabbas, B. (2020). Use of graphene substrates for wastewater treatment of textile industries. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3, 187-193.
- [254] Bezerra de Araujo, C. M., Filipe Oliveira do Nascimento, G., Rodrigues Bezerra da Costa, G., Santos da Silva, K., Salgueiro Baptisttella, A. M., Gomes Ghislandi, M. & Alves da Motta Sobrinho, M. (2019). Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of Hummers method. *Chemical Engineering Communications*, 206, 1375-1387.
- [255] Isari, A. A., Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S. & Kakavandi, B. (2018). Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. *Applied Surface Science*, 462, 549-564.
- [256] Xu, D., Liang, H., Zhu, X., Yang, L., Luo, X., Guo, Y., Liu, Y., Bai, L., Li, G. & Tang, X. (2020). Metal-polyphenol dual crosslinked graphene oxide membrane for desalination of textile wastewater. *Desalination*, 487, 114503.

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

Esta tesis parte de la hipótesis de que, dada la relativamente novedosa inclusión del grafeno en el sector textil, es viable optimizar los procesos de aplicación del mismo sobre tejidos, así como su combinación con otros elementos (resinas y/o partículas), para mitigar o potenciar ciertas características como la conductividad térmica y eléctrica, consiguiendo que los textiles tratados sean más eficientes.

2.2. Objetivos

El objetivo principal de este estudio es evaluar los procesos de aplicación de grafeno sobre sustratos textiles para potenciar su rendimiento y otorgarles nuevas funcionalidades, como la conductividad eléctrica.

De este modo, para la consecución del objetivo principal se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- Desarrollar textiles funcionalizados mediante la incorporación de grafeno. Para ello se evaluarán distintas técnicas de aplicación, así como los parámetros más

adecuados para optimizar el procedimiento de incorporación del grafeno sobre tejidos.

- Caracterizar los textiles funcionalizados mediante la incorporación de grafeno en cuanto a las propiedades obtenidas, con especial interés por los cambios producidos en el comportamiento térmico y eléctrico de los mismos.
- Potenciar las cualidades de los tejidos funcionalizados con grafeno combinando su uso con otros materiales.
- Analizar las potenciales aplicaciones de los textiles desarrollados en función de las prestaciones alcanzadas y la durabilidad de las muestras desarrolladas.

Capítulo 3

Publicaciones

En este capítulo se recogen las publicaciones científicas realizadas a partir de las investigaciones llevadas a lo largo de esta tesis. En primer lugar, en el apartado 3.1 se evalúa la influencia de la estructura del tejido base en la resistencia eléctrica del recubrimiento con grafeno. Posteriormente, en el apartado 3.2, se estudia el comportamiento térmico de un tejido celulósico recubierto con grafeno y materiales de cambio de fase empleando una pasta de recubrimiento con resina de poliuretano. En el apartado 3.3 se demuestra la viabilidad de calefactar mediante efecto Joule el tejido funcionalizado y la aplicación de esta técnica para detectar defectos en el recubrimiento. En los apartados 3.4 y 3.5 se investiga la estampación de tejidos celulósicos, así como la influencia que ejerce la humedad sobre la resistencia del grafeno. Los apartados 3.6, 3.7 y 3.8 recogen comunicaciones presentadas a congresos donde se examinan distintos parámetros en el método de aplicación del recubrimiento, además de un análisis del comportamiento térmico en tejidos recubiertos con grafeno o materiales de cambio de fase aplicados en una pasta de recubrimiento con resina acrílica.

3.1. Adaptación del artículo: Influence of fabric structure on electrical resistance of graphene- coated textiles

Artículo publicado en: Ruiz-Calleja, T., Bonet-Aracil, M., Gisbert-Payá, J., Bou-Belda, E., Montava, I., & Calderón-Villajos, R. (2021). Influence of fabric structure on electrical resistance of graphene-coated textiles. *Textile Research Journal*, 00405175211043249.

Abstract

Coating is a widespread technique in the textile industry for different purposes, mainly in coloring and functional finishes. Graphene is usually applied to fabrics using coating techniques to provide such fabrics with properties like thermal or electrical conductivity. All woven fabrics have peaks and valleys in their structure, generated by the warp and weft threads interlacing. When spreading the graphene coating, the paste is placed in the fabric's interstices, and the connection between conductive particles is only produced when the height of the coating is sufficient to connect the different areas where it is deposited. This article analyzes three types of satin weave with three interlacing coefficients (0.4, 0.25, 0.17) and two sets of weft yarns each (20 and 71.43 tex). For a blade gap of 1.5 mm, the electrical resistance of samples with weft yarn count of 20 tex and interlacing coefficient of 0.4 is 534.33 Ω , while for IC = 0.25 electrical resistance is 36.8% higher and for IC = 0.17 this

parameter increases 249.3%. For samples with weft yarn count of 71.43, the sample with IC = 0.40 exhibits an electrical resistance of 1053 Ω , for IC = 0.25 this value rises to 33.9% and for IC = 0.17 the electrical resistance value increases a total of 78.9%. This finding can be of interest for coatings where continuity is crucial, and for the application of substances that need to be protected from external factors, for which fabrics with deep interstices can be designed to house said products.

3.1.1. Introduction

Mechanical [1, 2], electrical [3-5], and thermal [6, 7] properties of graphene make this material an element with enormous potential for various applications, such as manufacturing devices for energy storage and generation [8, 9] sensors [10], or drug release mechanisms [11-13]. With a two-dimensional structure, graphene is composed of carbon atoms arranged in a flat hexagonal mesh [14] and has a specific surface weight of $7.602 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$ [15]. This material, discovered in 2004 [5], has also found its place in the field of textiles, especially in the area of intelligent and functional textiles [16-18], where it is usually applied as a fluid coating to fabrics and yarns [19-22], and also manufactured as nanofibers [23, 24] or woven meshes [25, 26].

The fluid coating procedure can be carried out using different techniques, including knife-coating, roll-coating, impregnation, and spray-coating [27]. For all these techniques, a vast bibliography evaluates how the different aspects of the coating process influence the result, such as the angle of inclination when there is a blade, the variation of the coating thickness, or the speed of the operation, among many other factors for textile finishing [27-31].

The weave structure or pattern of a fabric [32] and the interlacing coefficient (IC) [33] have been analyzed to determine specific characteristics of the fabrics, mainly their mechanical properties. Farboodmanesh et al. [34] provide a comprehensive research on how the structure of fabrics can interfere with coatings and the effect a textile structure has on coating penetration and thickness, concluding that a looser satin weave would generate better results for greater coating penetration. Additionally, other authors [35] analyze the contribution of cloth geometry to the

abrasion-resistance of textile fabrics. Calvimontes et al. [36] study how the topographical characteristics affects the wettability of the fabrics, finding out the water contact angle increases when the surface roughness of the fabric does. The relationship between electromagnetic shielding effectiveness (EMSE) with the weave pattern has been analyzed by Özdemir et al.[37], detecting that the average float length, the weave interlacing coefficient, and the arrangement of yarn floats have significant effects on the EMSE performance of the fabrics examined. Furthermore, Berruezo et al. [38] have evaluated the generation of microplastics when laundering different weave patterns and determined that the quantity of fibers released into the wastewater is inversely proportional to the IC. However, the influence of the weave pattern of a fabric or its IC on the final performance of coatings made with conductive elements such as graphene has not been evaluated so far.

In this study, the behavior, in terms of electrical resistance, of three types of satin weave with two different sets of weft yarns, knife-coated with graphene is analyzed, to determine whether there is a relationship between the fabric structure and the performance of the conductive coating. Likewise, three different graphene concentrations in the coating paste and several gaps of the blade are examined. After the tests carried out, it is found the weave pattern and IC significantly influence the resistance results obtained. Therefore, this finding opens an exciting line of research toward developing functional and intelligent fabrics, where it is vital to identify the most suitable weave pattern to achieve the best results in each case. The novelty of this work resides in the study carried out on how the structure of the fabric can dictate where the coating is deposited and, therefore, influence the electrical conductivity results. This relationship has not been previously studied in the existing literature and its implications are of interest for textile fields where a product is applied to a fabric through coating techniques, including conductive particles, but also extendable to a wide range of substances like microcapsules or active ingredients.

3.1.2. Experimental

3.1.2.1. Materials

For this research, the fabric samples used are listed in Table 3.1.1, all of them 100% polyester with a satin weave pattern. Warp density is 60 threads/cm. Warp yarn is a tangled multifilament PES 167 dtex/48 filaments. Two different sets of weft yarns are used, 20 tex and 71.43 tex, both single-ply PES yarns. Each weave pattern is designed to reach maximum weft density. The samples are produced using a Smit GS 900 weaving machine of 190 cm width, with a Stäubli DX-100 electronic Jacquard machine and EAT DesignScope software.

Table 3.1.1. Fabric samples characteristics

Reference	Rapport	Course	Weft yarn count (tex)	Weft density (threads/cm)	Weight (g/m ²)	IC	Thickness (mm)
P5-20	3e2	5 x 5	20	33	198	0.40	0.49
P8-20	5e3	8 x 8	20	37	200	0.25	0.59
P12-20	7e5	12 x 12	20	43	213	0.17	0.61
P5-71	3e2	5 x 5	71.43	20	290	0.40	0.65
P8-71	5e3	8 x 8	71.43	23	307	0.25	0.78
P12-71	7e5	12 x 12	71.43	26	331	0.17	0.80

Figure 3.1.1 depicts the samples' rapport, and Figure 3.1.2 displays a three-dimensional representation of the fabrics.

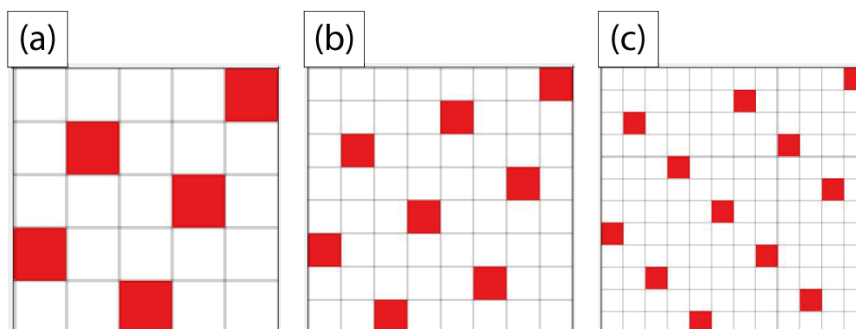


Figure 3.1.1. Weave diagram of (a) Satin 3e2; (b) Satin 5e3; (c) Satin 7e5

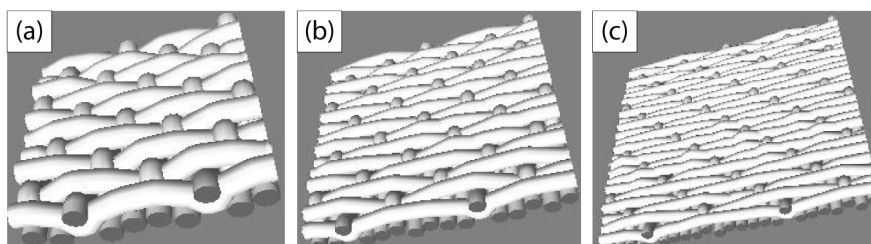


Figure 3.1.2. 3D representation of (a) Satin 3e2; (b) Satin 5e3; (c) Satin 7e5

Figures 3.1.1.a and 3.1.2.a belong to the 3e2 satin, the smallest course possible for said weave pattern, where it can be observed that the number of interlacing points amounts to 10. In the images corresponding to 5e3 and 7e5 satins, the course of the weave pattern increases, and so does the number of interlacing points, however the IC decreases.

Graphene, with an average size of 30 x 40 μm and 10 nm of thickness, synthesized by a modified Hummers method using flake graphite powders as the starting material, is supplied by Innovatec SC, S.L.

Coating paste is obtained using the following products:

- Acrylic binder STK-100 supplied by Color-Center S.A.,
- Thickener Lutexal CSN and fixing agent Luprintol SE, supplied by Archroma and
- Ammonia 28% supplied by Prolabo.

3.1.2.2. Fabric coating procedure

The quantity of each product used for the base coating paste, according to binder's supplier instructions, are described in Table 3.1.2:

Table 3.1.2. Base coating paste composition

Product	Quantity (g/kg)
Thickener	20
Binder	10
Fixing agent	10
Ammonia	10

For comparison, different concentrations of graphene have been used for the conductive coating: 12, 18, and 24 g/kg, and each sample reference is followed by G12, G18, or G24 according to the amount of graphene used in the coating. The coating paste is obtained through mechanical stirring at 2000 rpm for 300 seconds.

Higher concentrations of graphene are not tested due to the rheological properties of the coating paste. Rheological properties of the graphene paste are measured with a rotational viscometer (ViscoElite-R, Fungilab, Spain). The spindle is selected according to the values recommended by the provider, it is immersed in the paste

with 45° angle and gradually placed vertically till it is connected to the viscosimeter. Afterwards the viscosimeter position is adjusted so as to cover with the paste the recommended length of the spindle.

Coating paste deposition onto fabric is performed through knife-coating using a metallic surface and an adjustable blade, as seen in Figure 3.1.3, set at different heights, from 0.5 to 1.5 mm at intervals of 0.125 mm.

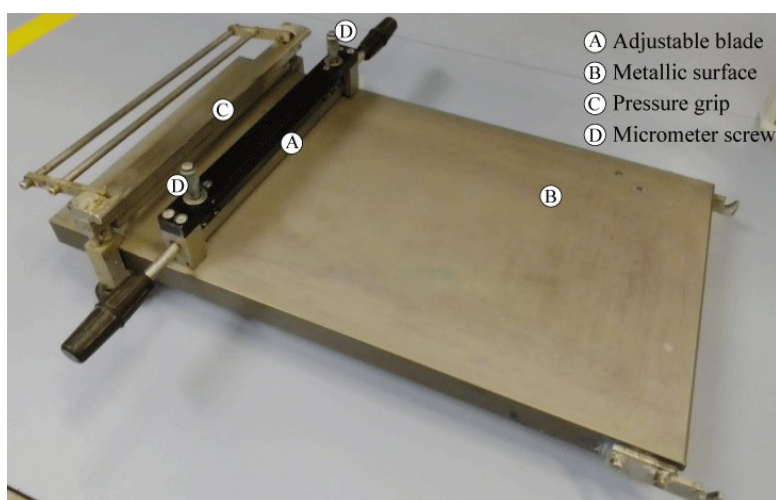


Figure 3.1.3. Coating equipment

Fabric samples with a size of 15 x 50 cm are fixed to the metal frame with a pressure grip. The coating paste is poured onto the fabric, and the blade is positioned at an angle of 90° and a gap of 1.5 mm between the blade and the surface. Every 5 cm the gap is reduced by 0.125 mm using the micrometer screw. The excess of coating paste is then removed, and the samples are oven-dried at 60 °C for 1 hour. Figure 3.1.4 shows a schematic representation of the coating process described above.

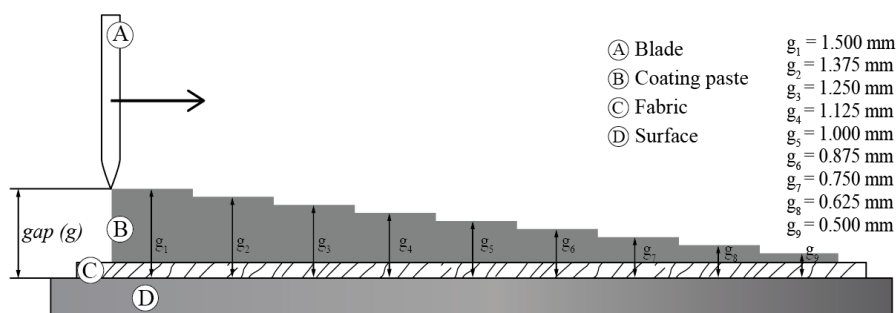


Figure 3.1.4. Schematic representation of the coating process

3.1.2.3. Sample characterization

The observation of the samples is carried out using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) (ULTRA 55, ZEISS). To analyze samples by SEM, each of them is placed on a surface and covered with a thin layer of gold and palladium to transform them into conductive by using a Sputter Coater. The samples are analyzed with the appropriate magnification and with an acceleration voltage of 2 kV in SEM.

Topographic images of the fabric are obtained using a 3D optical profiler from Zeta Instruments (Zeta-20 model) and subsequently processed with Mountain Map Premium 7.1 software.

3.1.2.4. Electrical resistance evaluation

The electrical resistance of graphene-coated fabric is evaluated using a Fluke 115 digital multimeter. All the samples are cut down to 1 cm² and resistance is tested out placing multimeter leads in opposite corners. Three samples cut from different areas of the coated fabric have been analyzed and the average value is presented in this work.

3.1.2.5. Statistical analysis

An analysis of variance (ANOVA) test is performed for each graphene concentration, comparing the interaction between gaps (where electrical resistance is lower than infinite) and the different weave patterns, to assess their significance in the electrical resistance values obtained.

3.1.3. Results and discussion

3.1.3.1. Electrical resistance

Figures 3.1.5, 3.1.6, and 3.1.7 represent mean values of electrical resistance data retrieved from all samples, coated with three concentrations of graphene and gaps from 0.5 to 1.5 mm, as stated in section 3.1.2.2.

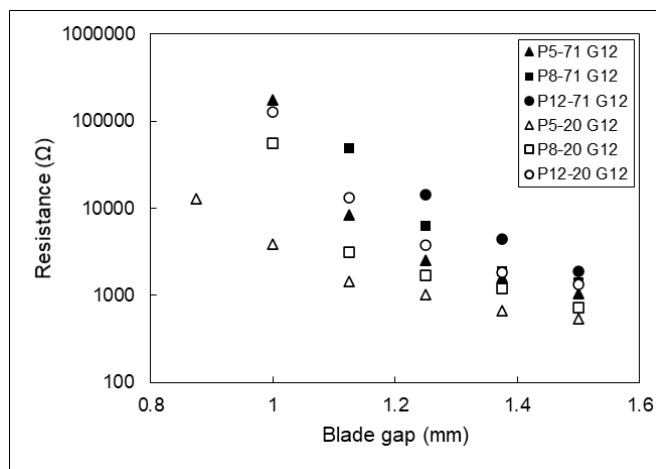


Figure 3.1.5. Electrical resistance of samples coated with G12

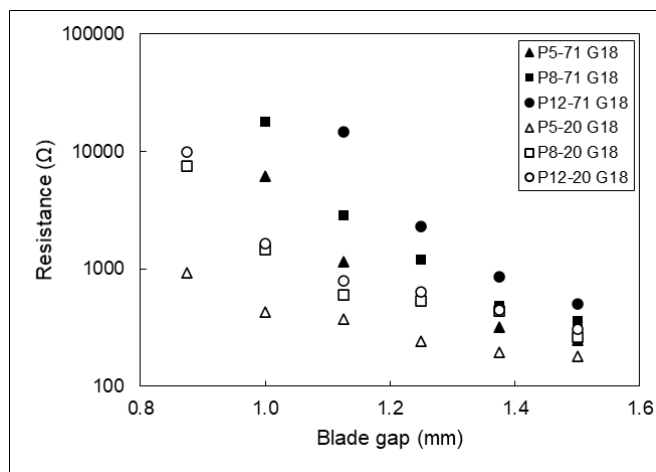


Figure 3.1.6. Electrical resistance of samples coated with G18

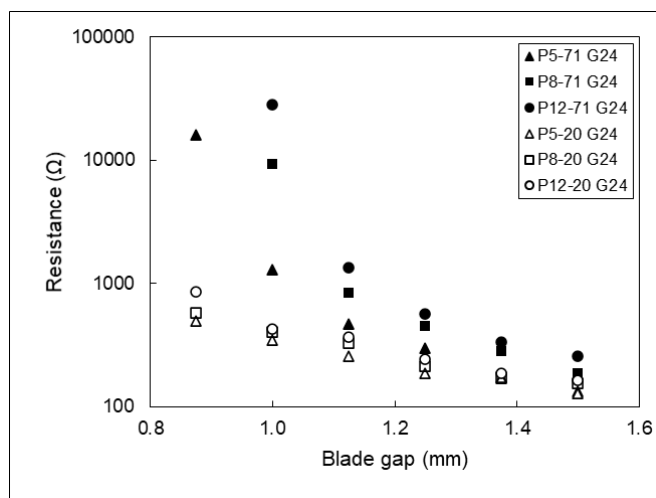


Figure 3.1.7. Electrical resistance of samples coated with G24

When the amount of graphene within the coating paste increases, the conductivity of said coating improves as expected. For sample P5-20-G24_{1.000}, electrical resistance is 349.67 Ω , for P5-20-G18_{1.000} it is 433 Ω , while for P5-20-G12_{1.000} this value is 3853.33 Ω , noting that the increase in resistance is not linear but exponential as seen in Figure 3.1.8. This phenomenon is attributed to the fact that more graphene in the coating paste means a greater presence of conductive particles throughout the coating volume, which form a higher number of connection points through which electricity is transported. However, the fact that these particles are two-dimensional significantly reduces the chances of establishing connection points when the quantity of graphene incorporated into the coating paste is lowered. This difference in the resistance value is much more noticeable in smaller gaps because the coating volume is reduced and, consequently, the amount of graphene incorporated on the fabric.

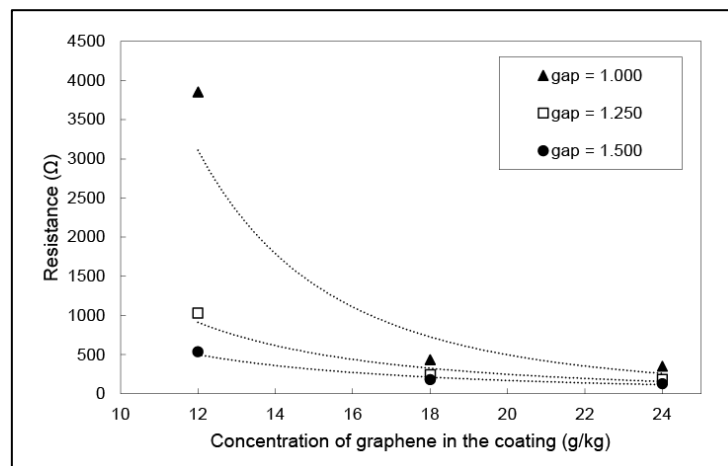


Figure 3.1.8. Correlation between concentration of graphene and resistance of P5-20 for gaps 1.500, 1.250, and 1.000 mm

For higher blade gaps, the variation in electrical resistance becomes less noticeable since the maximum conductivity that a specific concentration of graphene can provide is reached, and it will not improve significantly despite depositing a larger quantity of coating paste. For example, P5-20-G24_{1.500} has a resistance value of 126.93 Ω , while P5-20-G24_{1.375} resistance is 169.40 Ω . In previous internal studies, it has been identified that for gaps greater than 1.5 mm, the changes in the resistance values are minimal. The percolation threshold for a gap of 1.5 mm is achieved by incorporating between 0.6 and 0.8 graphene wt% to the coating paste.

However, the most significant and novel result is obtained when comparing the

variation in resistance between the different weave patterns and their IC. It is observed that the change in the structure of the weave pattern also generates changes in conductivity. As seen in Figure 3.1.9, the samples with an IC equal to 0.4 exhibit the lowest resistance value in all cases, while, when increasing the IC, the resistance values also increase. This phenomenon occurs because, when modifying the weave pattern, there is also a modification in the surfaces of the fabrics, generating areas with greater height (peaks) or depth (valleys), depending on each case, and this affects the deposition of the coating paste on the fabric. For weave patterns with higher IC, the number of interlacing points is greater and there are less floatations, which provides a more uniform surface than in weave patterns with lower IC. When there is less difference in height between peaks and valleys, the coating has better continuity than in structures where this height is greater and a larger amount of coating is necessary to bridge the distance between peak and valley to maintain conductivity.

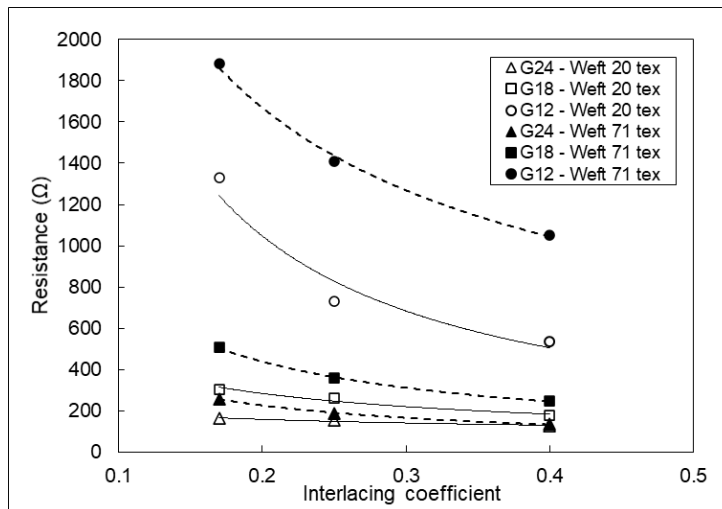


Figure 3.1.9. Resistance of all samples at gap 1.500 mm

Furthermore, when the weft yarn count increases the surface of the fabric becomes more irregular, resulting in broader height differences between the thicker weft yarns and the thinner warp yarns, which has a moderate impact on the coating resistance, especially in weave patterns 5e3 and 7e5.

It is also observed that there are higher standard deviations with smaller gaps, but this trend is not constant in all cases. This anomaly is attributed to where

measurements are taken, which may correspond to a peak or a valley area, and produce that measurement variation. Additionally, it is found that the minimum blade gap to produce conductivity differs depending on the weave pattern used in each case, therefore it should be considered when manufacturing fabrics with conductive coatings.

Analyzing the electrical resistance values obtained for gaps 1.500, 1.375, and 1.250 mm, a synthetic index is proposed to relate the resistance value with the IC, blade gap, weft yarn count, and graphene concentration of each sample.

$$R = \frac{k_1}{ic^{k_2}} \quad \text{(Equation 3.1.1)}$$

Equation 2.1 exhibits said correlation where k_1 and k_2 are parameters specific to each concentration, weft yarn count, and blade gap, listed in the following table:

Table 3.1.3. Parameters k_1 and k_2 for Equation 2.1

gap (mm)	1.5		1.375		1.250	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
G12-Weft 20 tex	192.420	1.053	226.260	1.192	241.490	1.512
G18-Weft 20 tex	102.960	0.630	85.917	1.000	92.141	1.143
G24-Weft 20 tex	98.930	0.290	151.780	0.109	139.170	0.311
G12-Weft 71 tex	561.300	0.678	487.370	1.168	384.100	2.041
G18-Weft 71 tex	112.840	0.843	105.720	1.158	128.740	1.619
G24-Weft 71 tex	65.727	0.767	88.650	0.779	150.690	0.762

Tables 3.1.4 to 3.1.6 include the results for ANOVA tests to evaluate the significant factors affecting the electrical resistance for each concentration. Fabric structure and gap are found to have a significant effect within the electrical resistance results obtained, with p values lower than 0.05.

Table 3.1.4. ANOVA results for concentration G12

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Gap	147114574.3	2	73557287.17	1444.293125	4.21003×10^{-35}	3.259446306
Fabric	229251282.6	5	45850256.52	900.2671633	9.75061×10^{-37}	2.477168673
Interaction	180381340.6	10	18038134.06	354.17773	7.87012×10^{-33}	2.10605391
Within	1833466	36	50929.61111			
Total	558580663.5	53				

Table 3.1.5. ANOVA results for concentration G18

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Gap	113122172.9	3	37707390.95	1533.4409	1.20717×10^{-47}	2.798060635
Fabric	163828231.5	5	32765646.3	1332.4757	3.04141×10^{-50}	2.408514119
Interaction	313002693.9	15	20866846.26	848.5889555	7.73007×10^{-53}	1.880174584
Within	1180322.48	48	24590.05167			
Total	591133420.7	71				

Table 3.1.6. ANOVA results for concentration G24

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Gap	577061860.2	4	144265465.1	3509.193099	2.29359×10^{-70}	2.525215102
Fabric	415127986.2	5	83025597.24	2019.560626	1.80058×10^{-65}	2.368270236
Interaction	1435738123	20	71786906.14	1746.184477	2.22966×10^{-75}	1.747984133
Within	2466643.373	60	41110.72289			
Total	2430394613	89				

3.1.3.2. Topographic images

Figure 3.1.10 shows the topographic analysis of samples P5-20, P8-20, and P12-20. Each point of the fabric surface has a specific color depending on its height, according to the color scale on the right of the images.

To compare the three topographic images, a value of 150 μm is established as height reference for being the mean value of the scale. Using image analysis software, the sample area below and above the height reference value are calculated. Figure 3.1.10.a demonstrates that the difference in height between the peaks and valleys in sample P5-20 is minimal, with 74.79% of its surface below 150 μm and 25.21% above said value, being 210 μm the maximum height reached. With such a low difference between peaks and valleys within the structure, the conductive coating has adequate continuity. Even in smaller coating gaps, the height that needs to be bridged is less than in the rest of the samples, which is reflected in the resistance values provided in Figures 3.1.5 to 3.1.7.

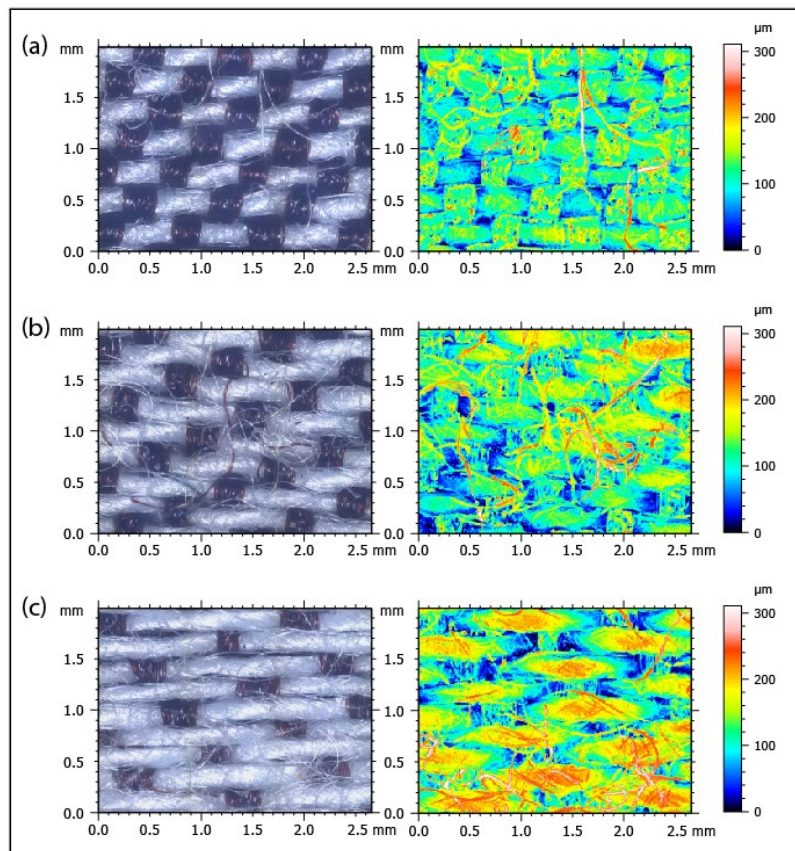


Figure 3.1.10. Topographic images of samples (a) P5-20, (b) P8-20, and (c) P12-20

Regarding Figure 3.1.10.b, obtained from sample P8-20, there is a more significant difference between the areas with less depth and greater height, with 66.10% of the studied area below 150 μm and 33.90% above 150 μm . This height difference produces valleys in which the coating accumulates, which are isolated from other areas because of the peaks. No connection occurs between conductive particles when the coating thickness is not enough to exceed the peaks' height. This phenomenon directly affects the coating's conductivity, as seen in Figures 3.1.5 to 3.1.7, where there is a significant variation between electrical resistance exhibited by samples P5-20 and P8-20.

In Figure 3.1.10.c, which belongs to sample P12-20, the trend described in the previous samples is found again, where the contrast between deeper and higher areas increases, with 53.61% of the topographic image below 150 μm and 46.39% above that value. Furthermore, weft floatations are particularly long in this weave pattern,

causing higher peaks in the weft direction than the previous samples. When applying the conductive coating, it tends to deposit in the interstices formed by the fabric, hence for the same gap, the level of resistance in this weave pattern is higher than for the previous structures studied, as reflected in Figures 3.1.5 to 3.1.7.

3.1.3.3. Coating properties

Figure 3.1.11 summarizes viscosity results for graphene concentrations from 0 to 36 g/kg, where three measurements are obtained for each concentration, and the mean value is displayed. The low density of graphene [15] implies that, even in small grammages, is incorporation in the coating paste means adding a considerable volume of dry and hydrophobic product, which substantially increases the viscosity of the solution and hinders its homogeneous spread.

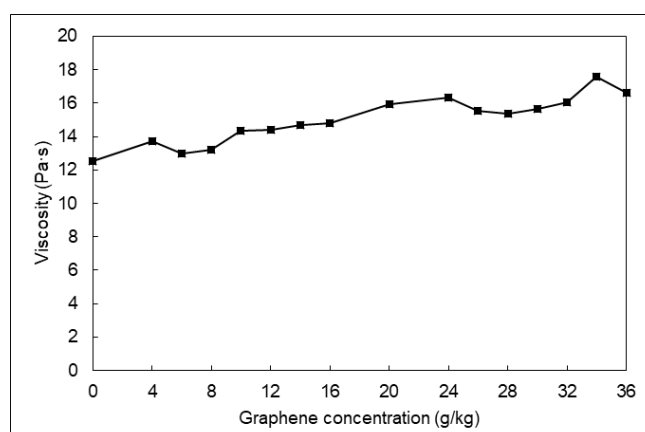


Figure 3.1.11. Viscosity of the coating paste with different concentrations of graphene

The amount of coating paste deposited on each sample is driven by the gap at which the blade is set and the structure of the fabric. Figure 3.1.12 includes the weights of the dried coating paste for each gap and weave pattern.

For a gap of 1.5 mm, around 1500 g/m² of coating solution are added which, after drying, lose about 95% of water weight. Three concentrations of graphene are tested in grams per kilogram of coating paste (12, 18, and 24 g/kg). For 1500 g/m² of paste, 18, 27, and 36 g of graphene are added to the fabric. To analyze electrical resistance, 1 cm² of fabric is evaluated, that means in each sample there are 1.8, 2.7, and 3.6 mg of graphene, respectively.

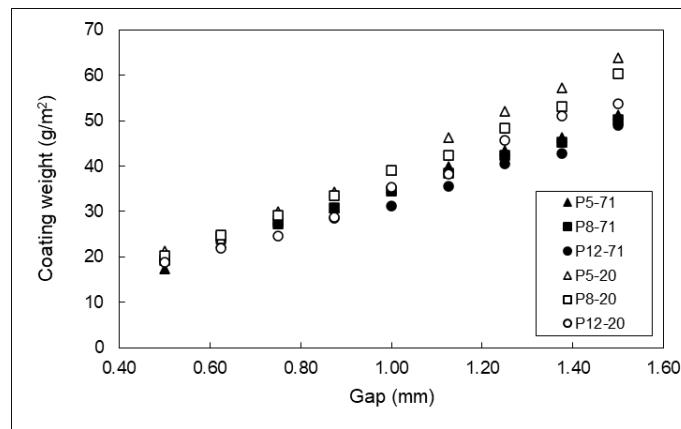


Figure 3.1.12. Coating weight for each gap and weave pattern

Using topographic image analysis, the peak and hole volumes of samples P5-20, P8-20, and P12-20 are studied in an area of 1 mm², to understand the volume that can be filled by the coating solution and its relationship with the IC. Table 3.1.7 gathers the information retrieved from the topographical analysis:

Table 3.1.7. Hole and peak volume analysis of samples P5-20, P8-20, and P12-20

Reference	Hole volume (mm ³)	Peak volume (mm ³)	Interlacing coefficient
P5-20	0.018351236	0.020780237	0.40
P8-20	0.020138139	0.02137604	0.25
P12-20	0.018726038	0.027285592	0.17

When the structure of the weave pattern does not exhibit a significant difference between peaks and valleys, as seen in Figure 3.1.10.a for P5-20, the coating paste is gently spread all over the surface. However, if there is a prominent presence of peaks in the weave pattern, as in Figures 3.1.10.b and 3.1.10.c, said peaks have an impact on the amount of coating deposited: as they fill a certain volume, the paste will not be able to fill the space already occupied by the peaks and will be deposited in the interstices of the fabric. Regarding the hole volume calculated in Table 3.1.7, there is practically no difference between the three samples studied. However, the difference is quite significant for the peak volume, where this value increases as the IC decreases. For the same blade gap, a weave pattern with a higher IC will be coated with more paste than a fabric with lower IC, because the peaks occupy a certain volume instead of the coating solution.

3.1.3.4. SEM images

Images of the uncoated fabrics are seen in Figure 3.1.13. It is worth highlighting each of the samples has a specific set of interstices and peaks depending on its weave pattern, which dictate the way the coating solution is deposited and to what degree it affects the electrical resistance values obtained.

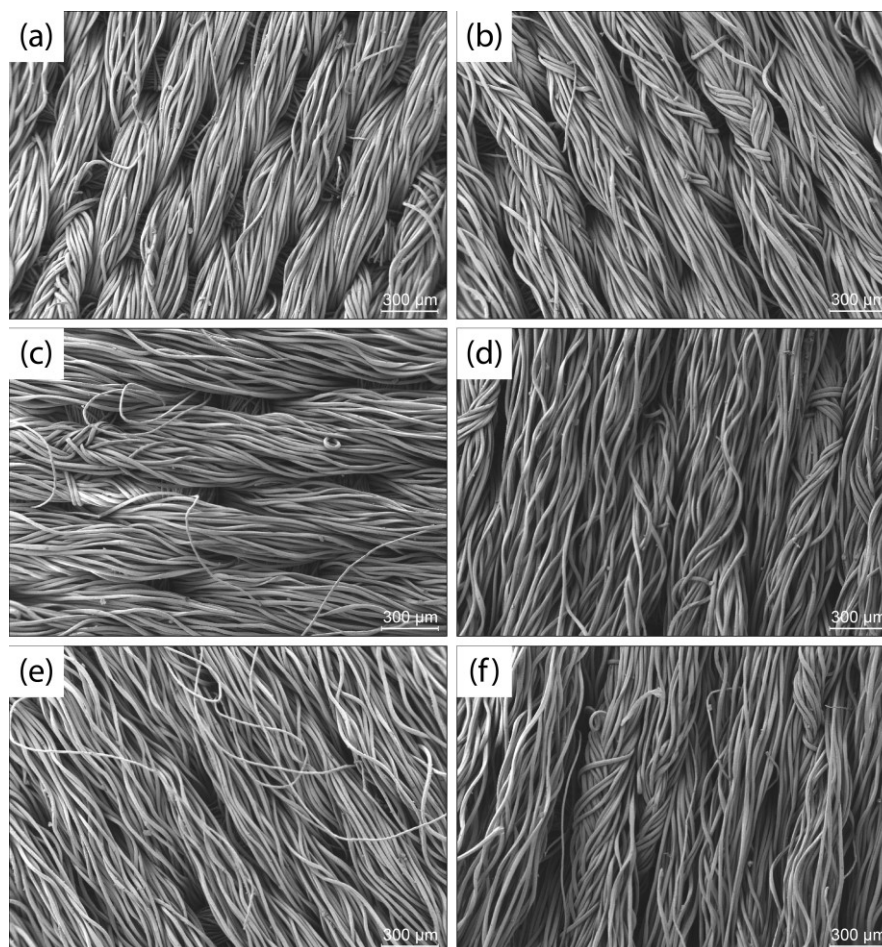


Figure 3.1.13. SEM images of samples (a) P5-20; (b) P5-71; (c) P8-20; (d) P8-71; (e) P12-20; (f) P12-71 with magnification 50X

Figure 3.1.14 includes frontal views of samples P5-20-G18, P8-20-G18, and P12-20-G18, with the higher gap coating (1.500 mm) and the lower gap that provides conductivity for each one (0.750 mm for sample P5-20-G18, and 0.875 mm for P8-20-G18, and P12-20-G18), with a magnification of 50X. Blue rectangles indicate the areas of the fabric in which a valley or interstice is created by the weave pattern; yellow arrows point to uncoated or fuzzing areas.

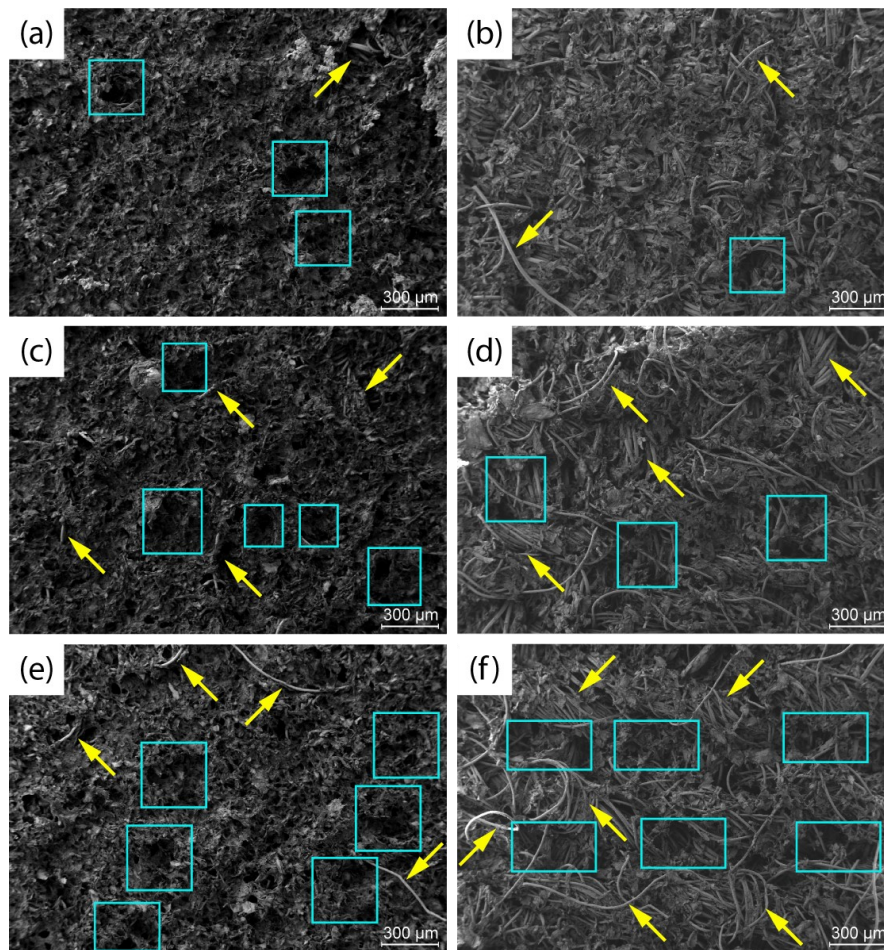


Figure 3.1.14. SEM images of samples (a) P5-20-G18_{1.500}; (b) P5-20-G18_{0.750}; (c) P8-20-G18_{1.500}; (d) P8-20-G18_{0.875}; (e) P12-20-G18_{1.500}; (f) P12-20-G18_{0.875} with magnification 50X

Figures 3.1.14.a and 3.1.14.b, corresponding to samples P5-20-G18_{1.500} and P5-20-G18_{0.750}, reflect the continuity of the conductive coating obtained by satin 3e2 due to its more regular surface. Only a small area of uncoated fabric is detected, and valleys are not pronounced. On the other hand, Figures 3.1.14.c, d, e, and f showcase the unevenness of the coating because of the peaks and valleys generated by their weave patterns. The presence of fuzzy or uncoated fibers is found out both in higher and lower gaps, due to the staple nature of the yarns used to produce the fabrics. These uncoated areas will reduce the contact points between conductive particles and increase electrical resistance. Additionally, valleys are more obvious for samples P8-20 and P12-20 because of their structure. More specifically, in Figures 3.1.14.d and f, the difference between deeper and higher areas is quite noticeable, due to

longer floatations in the fabric. The ample difference in height between peaks and valleys hinders contact between graphene particles, which has a significant effect on the coating conductivity, as demonstrated in Figures 3.1.5 to 3.1.7.

Figure 3.1.15 exhibits a comparison between lower conductive gap for weave patterns with weft yarn count 20 tex and weft yarn count 71.43 tex. Same color code as Figure 3.1.14 is used.

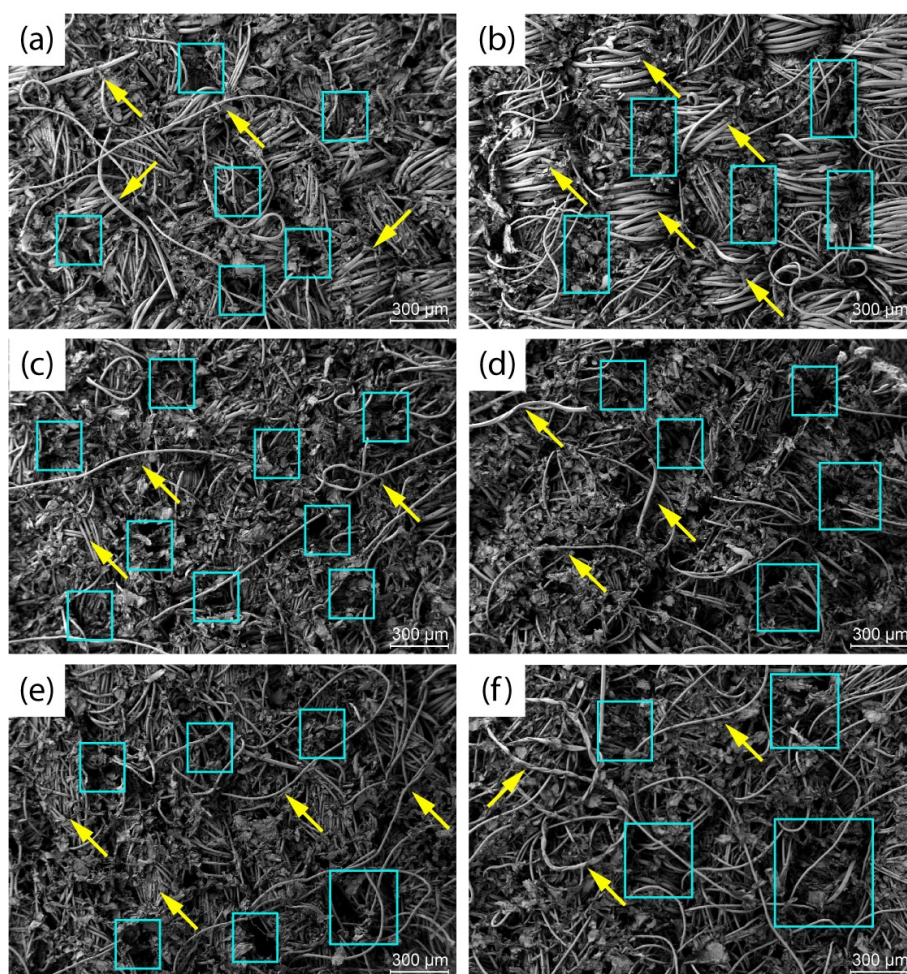


Figure 3.1.15. SEM images of samples (a) P5-20-G-24_{0.625}; (b) P5-71-G24_{0.875}; (c) P8-20-G24_{0.750}; (d) P8-71-G24_{1.000}; (e) P12-20-G24_{0.750}; (f) P12-71-G24_{1.000} with magnification 50X

The same trend in terms of resistance increasing when the IC decreases happens in samples with weft thread count 20 tex and 71.43 tex, which demonstrates that this effect depends on the weave pattern and its IC. In samples with thicker weft yarns, the difference in height generated between peaks and valleys is wider, so it is more difficult for graphene particles to make contact between them. Furthermore, in

Figure 3.1.15.b it is clearly seen how the coating solution is deposited in the interstices and does not coat the rest of the fabric. Especially at very low gaps, the impact of thicker weft yarns on resistance values is quite noticeable, while in higher gaps, resistance values are similar in both weft thread count.

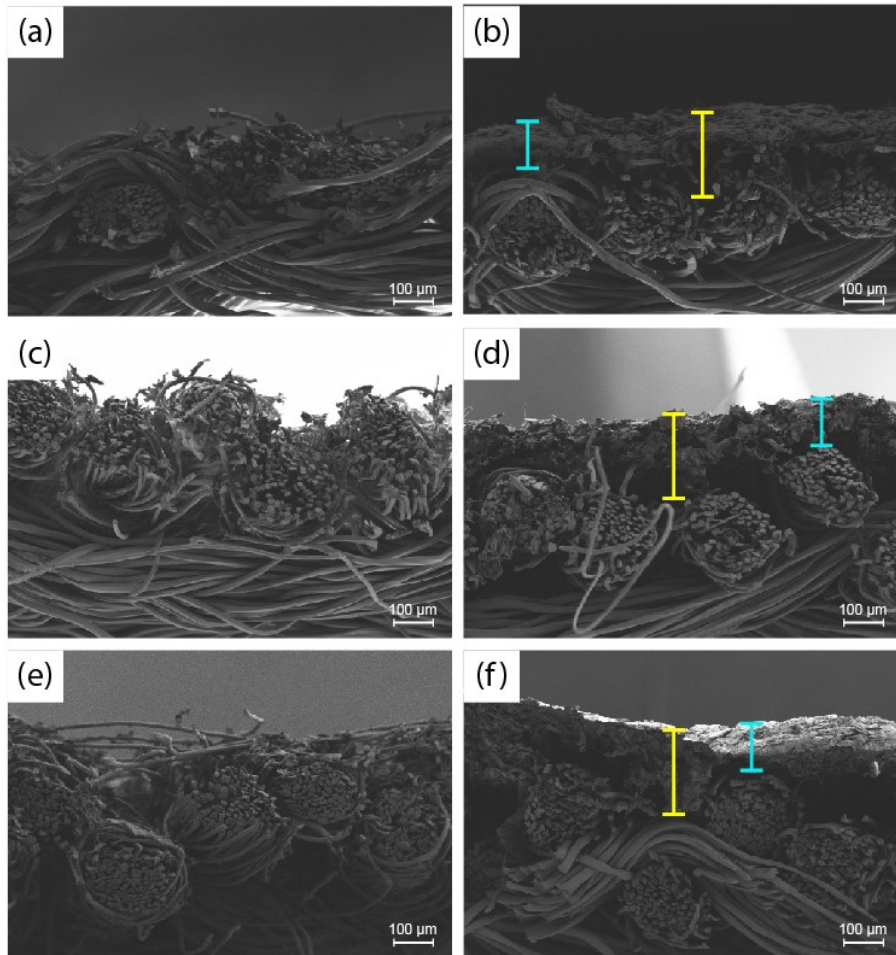


Figure 3.1.16. SEM images of samples (a) P5-20-G24_{0.625}; (b) P5-20-G24_{1.500}; (c) P8-20-G24_{0.750}; (d) P8-20-G24_{1.500}; (e) P12-20-G24_{0.750}; (f) P12-20-G24_{1.500} with magnification 150X

When examining the cross-sectional view of the samples in Figure 3.1.16, it is clear how the threads generate interstices where the coating is deposited. As shown in Figure 3.1.16.a, c, and e, for lower gaps the particles of graphene are practically isolated. In these images, it is observed that the coating is not homogeneous, and the graphene flakes are arranged irregularly on and between the fibers. This fact, together with the distribution of conductive particles seen in Figures 3.1.14 and 3.1.15, visually explains the high electrical resistance values obtained, since the

contact between particles is interrupted by the peaks of the weave pattern. Despite this, the high specific surface of graphene [15], makes it possible to achieve connection points between particles and produce conductivity even at lower gaps.

When the blade gap increases, the coating can bridge the fabric's peaks and generate a continuous coating, as seen in Figure 3.1.16.b, d, and f. The waviness produced by the structure of each textile can be clearly identified, with Figure 3.1.16.b having the smoothest interlacing, while Figure 3.1.16.f exhibits certain undulations, determining how the coating paste is deposited. In these images, the maximum thickness (215 μm) and the minimum thickness (120 μm) of the coating have been indicated in yellow and blue, respectively. In the interstices of the fabric the orientation of the graphene flakes is perpendicular to the surface, while in upper areas of the coating the orientation is parallel to the fabric and the coating shows greater regularity. Some studies have proven that the relative orientations between layers of graphene determine the interaction energy between them [39-41].

3.1.4. Conclusions

This study proves that the weave pattern and interlacing coefficient of a textile substrate significantly influence the conductivity obtained when applying a knife-coating with graphene particles. Graphene knife-coated fabrics with higher IC have better conductivity than other fabrics with the same weave pattern and lower IC. Each weave pattern generates specific interlacing points and floatations that translate to peaks and valleys, causing the coating to be deposited first in the deeper areas. It is necessary to apply coating until the height difference between peaks and valleys is bridged to achieve contact between conductive particles. This finding is of interest for coatings where the continuity of the layer is essential to ensure conductivity and useful to determine the amount of paste necessary in each case to obtain an optimal result.

Additional research to be addressed in the short term includes evaluating the influence of multiple weave patterns and different coating techniques on the conductivity results obtained. An alternative line of research with great potential is to apply this finding in textile applications where it is desired to protect a product

applied to the fabric, studying how the weave pattern can facilitate the deposition of said substances in the interstices of the fabric.

To summarize, this study demonstrates that a fabric's structure influences the conductivity obtained when it is coated with graphene and serves as a starting point for further research towards this direction.

References

- [1] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, *321*, 385-388.
- [2] Scarpa, F., Adhikari, S. & Phani, A. S. (2009). Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets. *Nanotechnology*, *20*, 065709.
- [3] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F. & Zhang, H. (2011). Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, *7*, 1876-1902.
- [4] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, *81*, 109-162.
- [5] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, *306*, 666-669.
- [6] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, *8*, 902-907.
- [7] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, *10*, 569-581.
- [8] Sun, Y., Wu, Q. & Shi, G. (2011). Graphene based new energy materials. *Energy and Environmental Science*, *4*, 1113-1132.
- [9] Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K. & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, *196*, 4873-4885.
- [10] Xie, J., Chen, Q., Shen, H. & Li, G. (2020). Wearable Graphene Devices for Sensing. *Journal of the Electrochemical Society*, *167*, 037541.
- [11] Depan, D., Shah, J. & Misra, R. D. K. (2011). Controlled release of drug from folate-decorated and graphene mediated drug delivery system: Synthesis, loading efficiency, and drug release response. *Materials Science & Engineering C*, *31*, 1305-1312.
- [12] Matteini, P., Tatini, F., Cavigli, L., Ottaviano, S., Ghini, G. & Pini, R. (2014). Graphene as a photothermal switch for controlled drug release. *Nanoscale*, *6*, 7947-7953.
- [13] Wang, C., PhD, Mallela, J., PhD, Garapati, U. S., MS, Ravi, S., MS, Chinnasamy, V., MS, Girard, Y., MS, Howell, M., MS & Mohapatra, S., PhD. (2013). A chitosan-modified graphene nanogel for noninvasive controlled drug release. *Nanomedicine*, *9*, 903-911.
- [14] Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, *110*, 132-145.
- [15] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsu, R. R. & Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, *39*, 507-514.
- [16] Karim, N., Afroj, S., Tan, S., He, P., Fernando, A., Carr, C. & Novoselov, K. S. (2017). Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles. *ACS Nano*, *11*, 12266-12275.
- [17] Yapici, M. K. & Alkhidir, T. E. (2017). Intelligent medical garments with graphene-functionalized smart-cloth ECG sensors. *Sensors*, *17*, 875.

- [18] Shateri-Khalilabad, M. & Yazdanshenas, M. E. (2013). Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene. *Carbohydrate Polymers*, 96, 190-195.
- [19] Jang, E., Liu, H. & Cho, G. (2019). Characterization and exploration of polyurethane nanofiber webs coated with graphene as a strain gauge. *Textile Research Journal*, 89, 4980-4991.
- [20] Salavagione, H. J., Shuttleworth, P. S., Fernández-Blázquez, J. P., Ellis, G. J. & Gómez-Fatou, M. A. (2020). Scalable graphene-based nanocomposite coatings for flexible and washable conductive textiles. *Carbon*,
- [21] Manasoglu, G., Celen, R., Kanik, M. & Ulcay, Y. (2019). Electrical resistivity and thermal conductivity properties of graphene-coated woven fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 48024.
- [22] Kim, H. & Lee, S. (2018). Characteristics of electrical heating elements coated with graphene nanocomposite on polyester fabric: effect of different graphene contents and annealing temperatures. *Fibers and Polymers*, 19, 965-976.
- [23] Dong, Z., Jiang, C., Cheng, H., Zhao, Y., Shi, G., Jiang, L. & Qu, L. (2012). Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers. *Advanced Materials*, 24, 1856-1861.
- [24] Xu, Z. & Gao, C. (2015). Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Materials Today*, 18, 480-492.
- [25] Li, X., Sun, P., Fan, L., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Cheng, Y. & Zhu, H. (2012). Multifunctional graphene woven fabrics. *Scientific Reports*, 2, 1-8.
- [26] Liu, X., Liu, D., Lee, J., Zheng, Q., Du, X., Zhang, X., Xu, H., Wang, Z., Wu, Y., Shen, X., Cui, J., Mai, Y. & Kim, J. (2019). Spider-Web-Inspired Stretchable Graphene Woven Fabric for Highly Sensitive, Transparent, Wearable Strain Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 2282-2294.
- [27] Billah, S. M. R. (2019). Textile Coatings. In M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown & A. Al-Ahmed (Eds.), *Functional Polymers* (pp. 825-882). Cham: Springer International Publishing.
- [28] Hou, J., Yang, Y., Yu, D., Chen, Z., Wang, K., Liu, Y. & Williams, G. R. (2021). Multifunctional fabrics finished using electrosprayed hybrid Janus particles containing nanocatalysts. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 411, 128474.
- [29] Joshi, M. & Butola, B. S. (2013). Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. In M. L. Gulrajani (Ed.), *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles* (pp. 355-411). Elsevier.
- [30] Wang, L., Wang, X. & Lin, T. (2010). Conductive coatings for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart textile coatings and laminates* (1st ed., pp. 155-188). Elsevier.
- [31] Wei, Q., Yu, L., Wu, N. & Hong, S. (2008). Preparation and characterization of copper nanocomposite textiles. *Journal of Industrial Textiles*, 37, 275-283.
- [32] Stankard, S. (2015). Chapter 11 - Yarn to Fabric: Weaving. In R. Sinclair (Ed.), *Textiles and Fashion* (pp. 255-287). Elsevier Ltd.
- [33] Galceran, V. (1962). Weaving technology. *Terrassa: Technical University of Catalonia (in Spanish)*,
- [34] Farboodmanesh, S., Chen, J., Tao, Z., Mead, J. & Zhang, H. (2010). 3 - Base fabrics and their interaction in coated fabrics. In W. C. Smith (Ed.), *Smart textile coatings and laminates* (pp. 42-94). Elsevier Ltd.
- [35] Backert, S. (1951). The Relationship Between the Structural Geometry of a Textile Fabric and Its Physical Properties: Part II: The Mechanics of Fabric Abrasion. *Textile Research Journal*, 21, 453-468.
- [36] Calvimontes, A., Badrul Hasan, M. M. & Dutschk, V. (2010). Effects of topographic structure on wettability of woven fabrics. *Woven Fabric Engineering.Rijeka: Sciyo*, 71-92.
- [37] Özdemir, H., Seçkin Uğurlu, Ş & Ozkurt, A. (2015). The Electromagnetic Shielding of Textured Steel Yarn Based Woven Fabrics Used for Clothing. *Journal of Industrial Textiles*, 1-21.

- [38] Berruezo, M., Bonet-Aracil, M., Montava, I., Bou-Belda, E., Díaz-García, P. & Gisbert-Payá, J. (2020). Preliminary study of weave pattern influence on microplastics from fabric laundering. *Textile Research Journal*, 0040517520965708.
- [39] Reguzzoni, M., Fasolino, A., Molinari, E. & Righi, M. C. (2012). Potential energy surface for graphene on graphene: Ab initio derivation, analytical description, and microscopic interpretation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86,
- [40] Bistritzer, R. & MacDonald, A. H. (2010). Transport between twisted graphene layers. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81,
- [41] Havener, R. W., Zhuang, H., Brown, L., Hennig, R. G. & Park, J. (2012). Angle-resolved raman imaging of interlayer rotations and interactions in twisted bilayer graphene. *Nano Letters*, 12, 3162-3167.

3.2. Adaptación del artículo: Analysis of the influence of graphene and phase change microcapsules on thermal behavior of cellulosic fabrics

Artículo publicado en: Ruiz-Calleja, T., Bonet-Aracil, M., Gisbert-Payá, J., & Bou-Belda, E. (2020). Analysis of the influence of graphene and phase change microcapsules on thermal behavior of cellulosic fabrics. *Materials Today Communications*, 25, 101557.

Abstract

Thermal management is a critical factor in several areas, such as architecture, computing, and transportation. In the textile field, researchers are developing numerous advances for effective thermal control. One of the most relevant is phase change materials (PCM), which allow temperature regulation due to their ability to absorb or release latent heat through their state changes. Graphene, because of its high thermal conductivity, is considered an exciting alternative for thermal management. In this investigation, we focus on finding new approaches for thermal regulation of cellulosic fabrics combining both technologies, phase change materials and graphene. For this purpose, we compare the thermal behavior of a cellulosic fabric when applying a coating paste containing graphene or phase change materials

individually, finding that their performances are similar during heating. Likewise, the synergy produced by using both materials in the same coating paste is studied, proving that the action of graphene and PCM simultaneously allows the dissipation of more heat energy than when acting individually. These results open new paths of research on thermoregulation that may be useful in numerous applications beyond textiles.

3.2.1. Introduction

The study and control of thermoregulation are of extreme importance in different fields, including sportswear, underwear, and protective equipment, where user comfort needs play a significant role [1, 2]. In terms of clothing, body comfort is a combination of four elements: thermal or thermophysiological comfort, sensorial comfort, garment fit, and psychological comfort. Thermophysiological comfort is affected by several factors comprising ‘loss (or gain) of heat by radiation, conduction and convection, the loss of heat by the evaporation of sweat, the physical work done by the user, and the environment (ambient temperature, air humidity, and air movement)’ [3].

Furthermore, to enhance the thermal regulatory properties of garments, there are numerous products and treatments [4-6]. According to Tyurin et al. [7], they are categorized in five groups, including electrothermoregulated, chemically thermoregulated, clothing made of materials that absorb solar energy, clothing made from materials with new regenerating sources of energy and clothing made from phase change materials.

NASA, whose work around the mid-1960s and early 1970s led to the development of phase change materials as known today, describe them as materials with the unique ability to absorb and liberate large quantities of heat without appreciable temperature change [8]. PCM have a phase change temperature range, above this temperature, they change from solid to liquid, absorbing latent heat; when the temperature decreases below said phase change temperature range, they change from liquid to solid, releasing latent heat [9].

The first step to incorporate phase change materials to textile substrates is to

microencapsulate or macroencapsulate them. This encapsulation means there is a physical barrier between PCM and their surroundings, to avoid the leak of the phase changing substances in the event of melting or evaporation. Microencapsulated PCM are usually applied to textile substrates as a coating, using a resin or binder, or when extruding the fiber; macroencapsulated PCM are integrated as a coating or as a thin laminated film [9, 10].

Currently, phase change materials are present in a wide range of textile products such as smart fabrics [11, 12], medical applications [13], protective apparel [14], sportswear [15], denim [16], and nonwovens [17], amongst others [18–20].

Numerous studies demonstrate the influence of phase change materials on the thermal regulation of cellulosic fabrics. For example, the research carried out by Hassabo [21] proves that PCM applied as a coating on cotton fabrics improve the thermal properties of treated fabrics, compared to uncoated fabrics. Furthermore, Salaün et al. [22] demonstrate the thermal behavior of the PCM-PU binder mixture is linked to the thermal properties of the polyurethane.

After its discovery in 2004 by Andre Geim and Konstantin Novoselov, graphene has gained attention in multiple fields including composites [23-25], energy storage [26-28] and electronics [29-31] due to its outstanding mechanical [32] and electrical [33] properties. According to Dubey et al. [34], graphene is a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two-dimensional (2-D) honeycomb lattice.

Graphene manufacturing can be carried out, mainly, following one of the following methods according to Koratkar et al. [35]: chemical vapor deposition (CVD), epitaxial growth of graphene on electrically insulating substrates, mechanical exfoliation of graphene from bulk graphite, and reduction of graphene derivatives such as graphene oxide.

There are several methods to incorporate graphene into textile substrates, being coating one of the most widely used [36-38], usually comprising an aqueous solution impregnation and followed by a reduction. Some other methods include graphene yarn/fibers embedding to fabrics and chemical vapor deposition over a fabric-like metallic mesh, which is removed after reduction [39].

Regarding its thermal properties, graphene exhibits superior thermal conductivity [40] and is an excellent material for thermal management [41]. Some investigations

confirm its usefulness for textile thermal regulation. For instance, Gao et al. [42] have applied a graphene aerogel to thermal protective clothing with promising flame-retardant results with excellent thermal protective performance and increasing the time required to cause skin damage. Likewise, other researchers have created non-woven fabrics [43] and films [44] with high thermal conductivity suitable for industrial-scale applications.

This research has two objectives: first, we want to compare the influence of graphene and phase change materials on the thermal behavior of a cellulosic textile used individually in a coating paste, to assess the similarities and differences of both materials concerning thermal comfort. Secondly, we want to evaluate the performance of both materials used simultaneously in the same coating paste to determine if the synergy between them could mean a significant improvement in the field of thermoregulation.

There is a wide variety of articles related to phase change materials and about graphene, although documents covering both subjects are not so studied and mainly if we focus on ‘textile’, ‘fiber’, or ‘fabric’. The afore-cited are related to thermal energy storage [45-47] and batteries [48, 49]. However, none of them include the term ‘coating paste’, thus proving this research to open a new path of investigation merging both materials, graphene and phase change material, in the same coating paste for textile purposes. Given the lack of research within this topic, we think it is necessary to investigate in this direction to explore the potential of both products in textile thermoregulation.

3.2.2. Experimental

3.2.2.1. Materials

For this research, we use a 50% cotton-50% flax twill with a mass per unit area of 210 g/m² and chemically bleached in an industrial process.

Graphene and phase change material are purchased ready-made from specialized suppliers.

Coating paste is obtained using the following products:

- Polyurethane binder,

- Thickener and
- Deaerating agent.

3.2.2.2. Fabric coating procedure

Coating paste deposition onto fabric is performed using an adjustable scraper and metal frame set at 1 mm.

The concentrations for the base coating paste, according to binder’s supplier instructions, are described in Table 3.2.1:

Table 3.2.1. Base coating paste composition

Product	Quantity (g/Kg)
Polyurethane binder	400
Thickener	15
Deaerating agent	1,5

Different formulations of the coating paste are tested to analyze the influence of graphene and phase change materials on the cellulosic fabric thermal behavior, as shown in Table 3.2.2.

Table 3.2.2. Coating paste formulation

Sample	Graphene (g/Kg)	PCM (g/Kg)
Untreated	Non coated	
PU	0	0
GRF25	25	0
PCM100	0	100
GRF25+PCM100	25	100

The precise amount of PCM is determined as a result of several previous internal studies. The quantity of graphene is subjected to the rheology of the printing paste, which does not admit a higher amount of graphene without saturation.

All coated samples are oven-dried at 60 °C followed by a thermal treatment performed during 3 minutes at a temperature of 145 °C to ensure binder curing.

3.2.2.3. Sample characterization

The observation of the samples is carried out using a Field Emission Scanning

Electron Microscope (FESEM) (ULTRA 55, ZEISS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) (TEM-1010 (JEOL)). To analyze samples by SEM each of them is placed on a surface and covered with a layer of gold and palladium to transform them into conductive by using a Sputter Coater and covering them with gold. The samples are analyzed with the appropriate magnification and with an acceleration voltage of 2 kV in SEM and 80 kV in TEM.

3.2.2.4. Thermal behavior evaluation

Samples listed in Table 3.2.2 are exposed to a radiant heat source at 100 °C, for two minutes, inside an enclosed area at a constant temperature of 27 °C. Measurements are taken every fifteen seconds.

After two minutes, the heat source is removed, and measurements are taken every fifteen seconds for a total test time per sample of four minutes.

Temperature fluctuations experienced by the samples are recorded using a thermographic camera, with emissivity (ϵ) set to 0,77 according to the manufacturer instructions.

The experimental setup, as seen in Figure 3.2.1, consists of a frame where the fabric sample is placed; 20 cm below the sample is the heat source, mounted on rails to allow an easy extraction; the thermographic camera is above the frame.

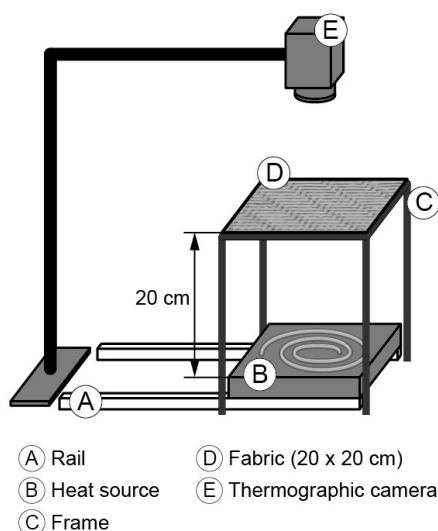


Figure 3.2.1. Experimental setup for thermographic evaluation

3.2.3. Results and discussion

3.2.3.1. SEM images

Precise details of the distribution of the polyurethane binder, the graphene, and the phase change materials are observed in the FE-SEM images of the samples.

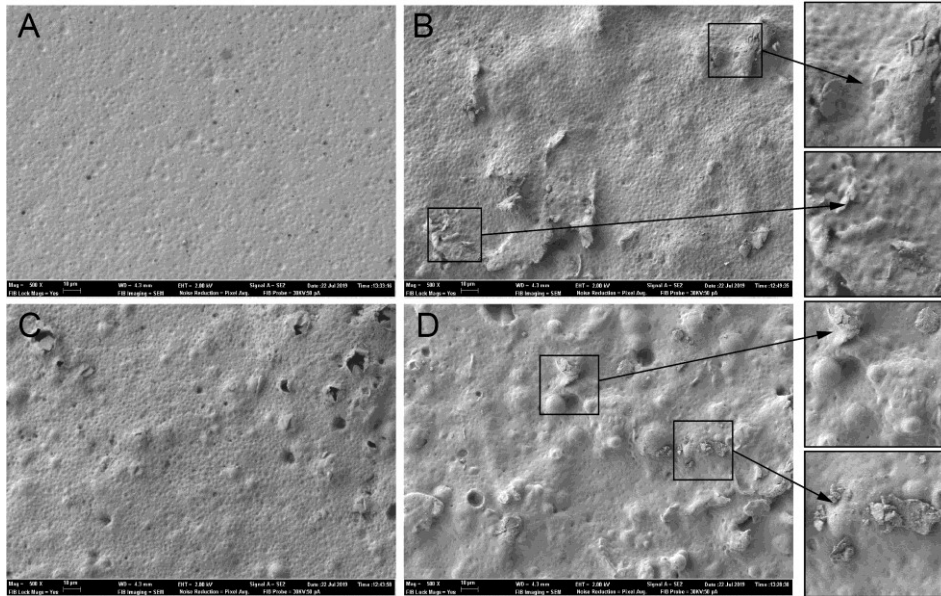


Figure 3.2.2. FE-SEM images of samples at 500X magnification. (A) PU; (B) GRF25; (C) PCM100 and (D) GRF25+PCM100

The polyurethane-coated sample in Figure 3.2.2.a exhibits bubbles in its structure, areas in which air is trapped, and acts as an insulator by itself.

GRF25 sample, in which the coating paste containing graphene is applied (Figure 3.2.2.b), shows an extremely irregular distribution of the graphene flakes. Due to their inherent two-dimensional structure [34], they do not occupy a homogeneous volume in the coating paste.

However, PCM100 sample, coated using phase change materials, shows a higher homogeneity of the PCM microcapsules layout, seen in Figure 3.2.2.c.

GRF25+PCM100 sample, containing both graphene and phase change materials in its coating (Figure 3.2.2.d), demonstrates the expected behavior after analyzing previous samples: PCM microcapsules have a relatively uniform distribution while, in contrast, graphene flakes have a slightly more irregular arrangement amongst the coating paste.

3.2.3.2. TEM images

TEM images of the samples allow an accurate evaluation of the size and distribution of both the PCM microcapsules and the graphene flakes. Microcapsules show regularity in their shape and size (Figure 3.2.3), with their diameter being around 1 μm and without perceptible aggregates. However, regarding graphene flakes (Figure 3.2.3 and Figure 3.2.4), their dimensions are smaller than PCM and extremely irregular, as well as their shape. Besides, there are areas where graphene flakes are concentrated and some others in which their presence is not observable.

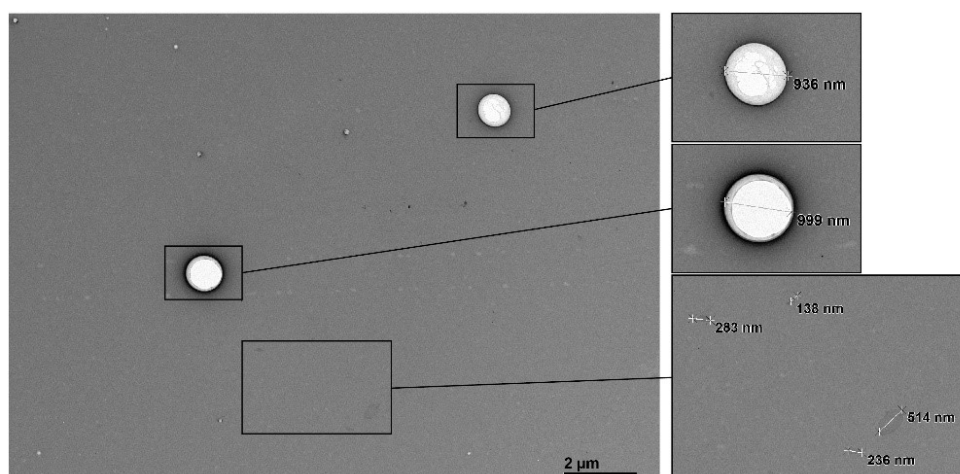


Figure 3.2.3. TEM image of sample GRF25+PCM100

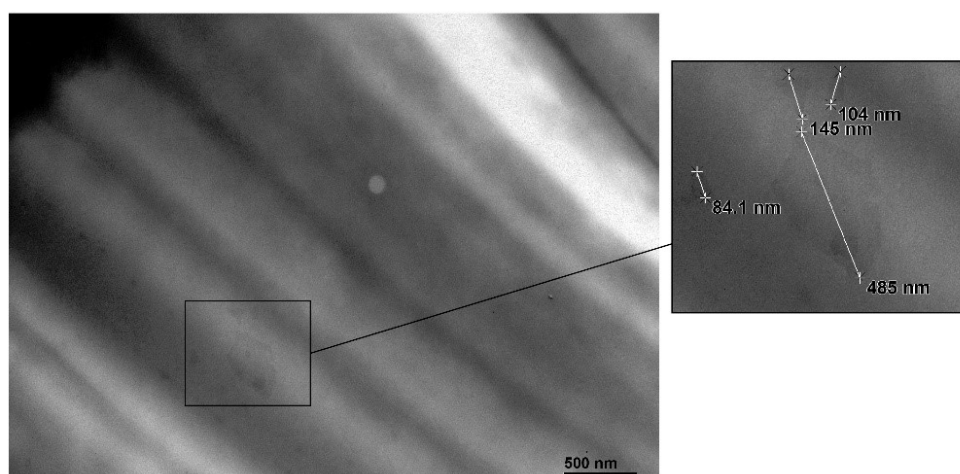


Figure 3.2.4. TEM image of sample GRF25

3.2.3.3. Thermal behavior evaluation

All temperature data obtained during thermal tests of the samples are registered, as seen in Figure 3.2.5.

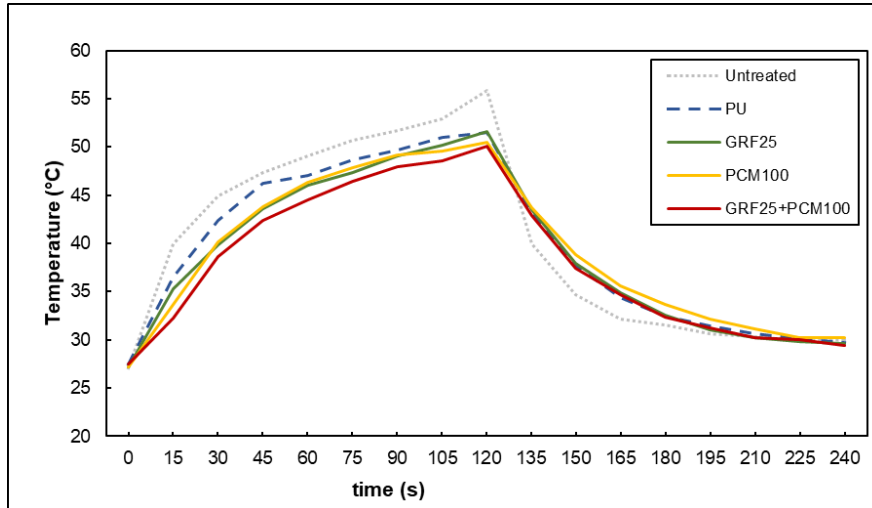


Figure 3.2.5. Behavior of samples during thermal test

Temperature differences are calculated after testing all samples, both in the heating and the cooling phase, as listed in Table 3.2.3.

	ΔT Heating (°C)	ΔT Cooling (°C)
Untreated	28,8	-25,9
PU	24,0	-21,8
GRF25	24,4	-22,0
PCM100	23,3	-20,3
GRF25+PCM100	22,6	-20,7

When heating, the surface of the untreated fabric rapidly increases its temperature experiencing a variation of 28,8 °C compared to the initial temperature value. Cooling occurs abruptly during the first 45 seconds and then slowly decreases.

In the sample with polyurethane coating the temperature variation when heating is 24,0 °C, significantly lower than ΔT obtained for the untreated fabric, proving the influence of the polyurethane binder in the thermal regulation of cotton textiles as stated by Salaün et al. [22]. While cooling, there is a notable difference compared to the untreated sample, since the surface tends to recover room temperature in a much

more gradual way without significant temperature drop.

Curves of samples PCM100 and GRF25 are remarkably similar at the beginning of the heating stage, when their inclinations have almost identical angles. The sample with phase change materials shows a slightly lower temperature increase than the sample with graphene, 24,4 versus 23,3 °C. The similarity between both behaviors is due to the ability of graphene to dissipate heat thanks to its high thermal conductivity [40] and the ability of PCM to absorb thermal energy [9]. It can be stated that, while the mechanisms that produce said results are different, the performance in terms of thermoregulation is similar in both cases. When cooling occurs, the temperature of sample PCM100 decreases more smoothly than that of sample GRF25, which does it in a more accentuated way.

Finally, the curve of sample GRF25+PCM100 is the most interesting in terms of thermoregulation. Its temperature increase occurs much more gradually than in the other samples, reaching $\Delta T = 22,6$ °C at 120 seconds, the smallest increase of all the samples tested, and 6,2 °C less than the variation achieved by the untreated sample. When cooling, GRF25+PCM100 behavior resembles the curve of sample GRF25, and not the one of PCM100, due to the ability of graphene to dissipate the latent heat stored by phase change materials microcapsules during heating, that is released during cooling.

3.2.3.4. Thermal images

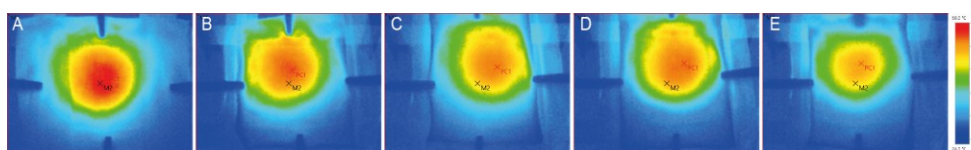


Figure 3.2.6. Thermographic images of samples (A) Untreated; (B) PU; (C) GRF25; (D) PCM100 and (E) GRF25+PCM100 after 60 seconds

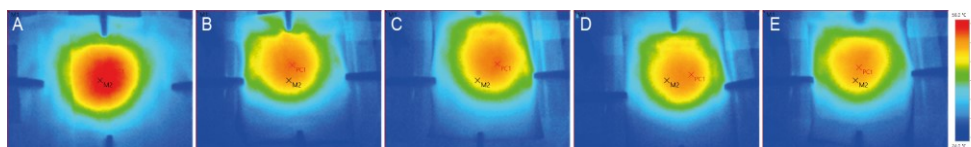


Figure 3.2.7. Thermographic images of samples (A) Untreated; (B) PU; (C) GRF25; (D) PCM100 and (E) GRF25+PCM100 after 120 seconds

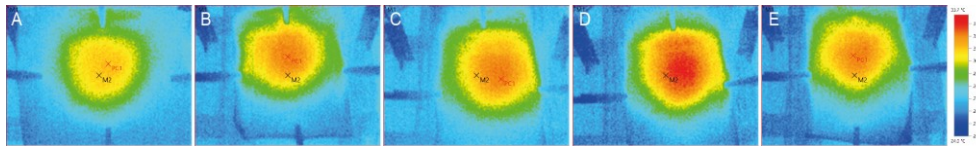


Figure 3.2.8. Thermographic images of samples (A) Untreated; (B) PU; (C) GRF25; (D) PCM100 and (E) GRF25+PCM100 after 180 seconds

Thermographic images of untreated cellulosic fabric, Figure 3.2.6.a, Figure 3.2.7.a, and Figure 3.2.8.a, show it heats abruptly and cools off promptly with hardly any thermal energy conserved.

PU sample images, Figure 3.2.6.b, Figure 3.2.7.b and Figure 3.2.8.b, demonstrate the fabric treated with polyurethane binder gets less warmed up than the untreated sample [22].

In Figure 3.2.6.c, Figure 3.2.7.c and Figure 3.2.8.c, the heat-conductive effect of graphene due to its superior thermal conductivity [40] is noticeable since the area of the fabric that shows a temperature increase is larger than in samples a and b, untreated and polyurethane-coated respectively, managing to distribute the thermal energy in a wider area and heating less the whole sample, as described in textile [42, 43] and non-textile studies [44].

Regarding PCM100 sample, the most significant behavior occurs during the cooling stage, Figure 3.2.8.d. In said image, it is clear how phase change material microcapsules release the latent heat they have stored during the heating stage, result in accordance with previous researches within this topic [9, 21].

GRF25+PCM100 sample images, Figure 3.2.6.e, Figure 3.2.7.e and Figure 3.2.8.e, exhibit the promising behavior that occurs when both products are used simultaneously due to the absorption or release of thermal energy by phase change materials and the high thermal conductivity inherent to graphene. This performance leads to lower temperatures than other samples during the heating stage and a similar result to GRF25 sample in the cooling stage due to the conductive effect of graphene previously discussed.

3.2.4. Conclusions

This research demonstrates that phase change materials and graphene, applied individually on a cellulosic textile as a coating paste, have similar behavior regarding

their ability to dissipate heat energy when subjected to the action of a heat source, PCM due to their ability to store latent heat, graphene due to its superior thermal conductivity.

When cooling occurs, graphene continues to dissipate thermal energy while phase change materials release previously stored energy, so their behavior in this situation can be said to be the opposite.

Also, this research demonstrates that using both materials together in the same coating paste leads to higher dissipation of thermal energy during the heating stage.

The present work opens new lines of research on thermoregulation in textiles, combining these two materials in the same coating paste. Future research is proposed to evaluate the use of other means of application on textiles, such as a pad-dry process or the manufacture of filaments that include both materials in their cores. The use of other textile substrates, such as hollow fibers, is also suggested for greater tunability of thermal comfort. In conclusion, these findings may be useful in other applications where thermoregulation is essential such as batteries development or energy harvesting.

References

- [1] Havenith, G. (2002). Interaction of clothing and thermoregulation. *Exogenous Dermatology*, 1, 221-230.
- [2] Stevens, K. & Fuller, M. (2015). Thermoregulation and clothing comfort. In J. McCann & D. Bryson (Eds.), *Textile-Led Design for the Active Ageing Population* (pp. 117-138). Elsevier.
- [3] Rossi, R. (2005). Interactions between protection and thermal comfort. *Textiles for protection*, 233-253.
- [4] Flouris, A. D. & Cheung, S. S. (2006). Design and control optimization of microclimate liquid cooling systems underneath protective clothing. *Annals of Biomedical Engineering*, 34, 359.
- [5] Lu, X., Sun, Y., Chen, Z. & Gao, Y. (2017). A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO₂-based temperature-responsive thermoregulating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 102-111.
- [6] Shaid, A., Wang, L., Islam, S., Cai, J. Y. & Padhye, R. (2016). Preparation of aerogel-eicosane microparticles for thermoregulatory coating on textile. *Applied Thermal Engineering*, 107, 602-611.
- [7] Tyurin, I. N., Getmantseva, V. V. & Andreeva, E. G. (2018). Analysis of innovative technologies of thermoregulating textile materials. *Fibre Chemistry*, 50, 1-9.
- [8] Hale, D. V., Hoover, M. J. & O'Neill, M. J. (1971). Phase change materials handbook.
- [9] Pause, B. (2010). Phase change materials and their application in coatings and laminates for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (1st ed., pp. 236-250). Woodhead Publishing.
- [10] Nejman, A. & Goetzendorf-Grabowska, B. (2013). Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules. *Thermochimica Acta*, 569, 144-150.

- [11] Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles—An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536-1550.
- [12] Lu, Y., Xiao, X., Fu, J., Huan, C., Qi, S., Zhan, Y., Zhu, Y. & Xu, G. (2019). Novel smart textile with phase change materials encapsulated core-sheath structure fabricated by coaxial electrospinning. *Chemical Engineering Journal*, 355, 532-539.
- [13] Pause, B. (2007). Application of phase change and shape memory materials in medical textiles. In L. Van Langenhove (Ed.), *Smart textiles for medicine and healthcare* (pp. 74-87). Elsevier.
- [14] Shaid, A., Wang, L., Fergusson, S. M. & Padhye, R. (2018). Effect of aerogel incorporation in PCM-containing thermal liner of firefighting garment. *Clothing and Textiles Research Journal*, 36, 151-164.
- [15] Ye, D. M. (2014). Research on PCM Textiles with Material Properties in Sports Wear Application. *Advanced Materials Research* (450-454).
- [16] Doba Kadem, F. & Saraç, E. G. (2017). An experimental application on denim garment to give thermal regulation property. *The Journal of The Textile Institute*, 108, 353-360.
- [17] Bendkowska, W. & Wrzosek, H. (2009). Experimental study of the thermoregulating properties of nonwovens treated with microencapsulated PCM. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 17, 87-91.
- [18] Lin, S. (2012). Phase change materials' application in clothing design. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 37, 103-106.
- [19] Zalba, B., Marin, J. M., Cabeza, L. F. & Mehling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.
- [20] Arjun, D. & Hayavadana, J. (2014). Thermal Energy Storage Materials (PCMs) for Textile Applications. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 8,
- [21] Hassabo, A. G. (2014). New approaches to improving thermal regulating property of cellulosic fabric. *Carbohydrate Polymers*, 101, 912-919.
- [22] Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S. & Rumeau, P. (2010). Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials. *Thermochimica Acta*, 506, 82-93.
- [23] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282-286.
- [24] Huang, X., Qi, X., Boey, F. & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41, 666-686.
- [25] Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, 5-25.
- [26] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8, 3498-3502.
- [27] Sun, Y., Wu, Q. & Shi, G. (2011). Graphene based new energy materials. *Energy and Environmental Science*, 4, 1113-1132.
- [28] Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A. & Thommes, M. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332, 1537-1541.
- [29] Mao, S. & Chen, J. (2017). Graphene-based electronic biosensors. *Journal of Materials Research*, 32, 2954-2965.
- [30] Moldovan, O., Iñiguez, B., Deen, M. J. & Marsal, L. F. (2015). Graphene electronic sensors—review of recent developments and future challenges. *IET Circuits, Devices & Systems*, 9, 446-453.
- [31] Sun, Z. K. (2020). The Potential of Graphene in Electronic Applications. *Materials Science Forum* (121-130).
- [32] Ovid'Ko, I. A. (2013). Mechanical properties of graphene. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 34, 1-11.

- [33] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, 109-162.
- [34] Dubey, M., Nambaru, R., Ulrich, M., Ervin, M., Nichols, B., Zakar, E., Nayfeh, O. M., Chin, M., Birdwell, G. & O'Regan, T. (2012). Graphene-based Nanoelectronics (FY11). *ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD*, 1-76.
- [35] Koratkar, N. A. (2013). *Graphene in composite materials: synthesis, characterization and applications*. DESTech Publications, Inc.
- [36] Karimi, L., Yazdanshenas, M. E., Khajavi, R., Rashidi, A. & Mirjalili, M. (2014). Using graphene/TiO₂ nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity. *Cellulose*, 21, 3813-3827.
- [37] Zhang, Z., Xiao, F., Xiao, J. & Wang, S. (2015). Functionalized carbonaceous fibers for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 11817-11823.
- [38] Shateri-Khalilabad, M. & Yazdanshenas, M. E. (2013). Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene. *Carbohydrate Polymers*, 96, 190-195.
- [39] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC advances*, 6, 68261-68291.
- [40] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10, 569-581.
- [41] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8, 902-907.
- [42] Gao, S., Lu, Y., Zhang, D., Wu, L. & Wang, L. (2020). Thermal protective performance of composite flame retardant fabrics treated by graphene aerogel. *Fangzhi Xuebao/Journal of Textile Research*, 41, 117-122 and 128.
- [43] Li, Z., Xu, Z., Liu, Y., Wang, R. & Gao, C. (2016). Multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene fibres. *Nature communications*, 7, 1-11.
- [44] Liu, Z., Li, Z., Xu, Z., Xia, Z., Hu, X., Kou, L., Peng, L., Wei, Y. & Gao, C. (2014). Wet-spun continuous graphene films. *Chemistry of Materials*, 26, 6786-6795.
- [45] Ji, H., Sellan, D. P., Pettes, M. T., Kong, X., Ji, J., Shi, L. & Ruoff, R. S. (2014). Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7, 1185-1192.
- [46] Wang, C., Feng, L., Yang, H., Xin, G., Li, W., Zheng, J., Tian, W. & Li, X. (2012). Graphene oxide stabilized polyethylene glycol for heat storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 13233-13238.
- [47] Huang, X., Chen, X., Li, A., Atinafu, D., Gao, H., Dong, W. & Wang, G. (2019). Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications. *Chemical Engineering Journal*, 356, 641-661.
- [48] Zou, D., Ma, X., Liu, X., Zheng, P. & Hu, Y. (2018). Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120, 33-41.
- [49] Goli, P., Legedza, S., Dhar, A., Salgado, R., Renteria, J. & Balandin, A. A. (2014). Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 37-43.

3.3. Adaptación del artículo: Thermoelectrical properties of graphene knife-coated cellulosic fabrics for defect monitoring in Joule-heated textiles

Artículo publicado en: Ruiz-Calleja, T., Calderón-Villajos R., Bonet-Aracil, M., Gisbert-Payá, J., Bou-Belda, E., Jiménez-Suárez, A. & Prolongo, S. (2021). Thermoelectrical properties of graphene knife-coated cellulosic fabrics for defect monitoring in Joule-heated textiles. *Journal of Industrial Textiles*.

Abstract

Knife-coating can confer new properties on different textile substrates efficiently by integrating various compounds into the coating paste. Graphene nanoplatelets (GNP) is one of the most used elements for the functionalization of fabrics in recent years, providing electrical and thermal conductivity to fabrics, later used to develop products such as sensors or heated garments. This paper reports thermoelectrically conductive textiles fabrication through knife-coating of cellulosic fabrics with a GNP load from 0.4 to 2 wt% within an acrylic coating paste. The fabric doped with the highest GNP content reaches a temperature increase of 100 °C in few seconds. Besides, it is found out that the thermographic images obtained during the electrical voltage application provide maps of irregularities in the dispersion of conductive

particles of the coating and defects produced throughout their useful life. Therefore, the application of a low voltage on the coated fabrics allows fast and effective heating by Joule's effect, whose thermographic images, in turn, can be used as structural maps to check the quality of the GNP doped coating. The temperature values and the heating rate obtained make these fabrics suitable for heating devices, anti-ice and deice systems, and protective equipment, which would be of great interest for industrial applications.

3.3.1. Introduction

The knife-coating technique is a simple, inexpensive, and an industrial way to impart new features to a fabric by adding specific compounds to the coating paste, i.e., phase-change materials, active ingredients, or conductive particles [1]. This procedure makes it possible to cover large areas of textile, with machinery well known in the industry, and to easily regulate parameters such as the thickness of the coating or the angle of the blade to achieve greater specificity in the attributes of the final product [2]. The application of conductive elements, such as metallic particles or graphitic nanoparticles [3], enables the manufacture of fabrics with new functionalities, including sensors, smart textiles, electromagnetic shielding, or heating devices.

Textiles with thermoelectrical properties are of interest in a wide range of commercial and industrial applications like personal thermoregulation [4], energy harvesting [5-7], or anti-ice/de-ice systems [8, 9]. Their heating behavior is explained through Joule's effect, which states that the electric current circulating in a conductive material causes power loss in the form of heat generation [10] and this behavior can easily be used to warm up fabrics if they have the proper level of conductivity [11].

Graphene, a carbon nanoparticle discovered in 2004 [12], is a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two-dimensional honeycomb lattice [13]. It has high electrical and thermal conductivity [14-16], as well as excellent mechanical [17, 18] and optical [19, 20] characteristics. In the textile field, there are numerous studies that apply graphene and its derivatives to improve the properties of fabrics or achieve

new uses from them. The use of this product makes it possible to tune both thermal and electrical conductivity of the base material, incorporating graphene nanoplatelets as part of the coating or the fibers. Some of the most advanced developments use graphene to manufacture sensors and smart textiles [21-27], electromagnetic shielding [28-30], and flexible energy production devices [31, 32].

Currently, there are several alternatives to incorporate graphene into textile substrates. The most common procedure is dip-coating, where the textile is immersed in a bath containing the conductive particles for a certain amount of time and becomes evenly coated; however, this is not a suitable procedure due to the existence of no affinity between the GNP and the fiber. Pad-coating is similar to dip-coating, but in this case, the textile goes through one or more pairs of rollers to squeeze out the excess of dispersion [33-36], and force the GNP to move towards the inner part of the yarns. Both techniques wet the entire substrate, but pad-coating enables better control of the amount of dispersion transferred to the textile and allows the particles to penetrate deeper. Knife-coating consists of spreading a polymeric coating paste over a textile substrate using a coating knife or blade [2]. Dip and pad-coating coat both sides of the fabric, while knife-coating only coats one side. For certain applications, having both sides of the fabric coated may be unnecessary, so knife-coating would be a more appropriate technique in those cases. Some examples include sensors, soft circuits, or fabrics in contact with the wearer skin where an electric current is applied, such as heating garments. Graphene can be directly added to the coating paste or dispersion as GNP, although some researchers add graphene oxide (GO) and later reduce it, which unlike graphene, shows excellent dispersion in water-based procedures and adhesion due to its hydrophilicity and abundant oxygen-containing groups [37-39]. However, the advantage of introducing GNP directly is that its electrical conductivity is higher as it does not have structural defects in the C-C network that decrease its electrical conductivity, such as acid groups or hydroxyl from the GO.

In this work, it is proposed the incorporation of different percentages of few-layers graphene nanoplatelets (from 0.4 to 2 wt%) on cellulosic fabrics through a knife-coating procedure, using acrylic compounds to formulate the coating paste. Some authors [40, 41] have examined the incorporation of GNP into textiles using the

knife-coating technique to achieve thermoelectrically conductive fabrics; however, the amount of GNP applied is much higher than in this work or reach lower temperature increase. Considering the wide range of temperatures achieved by the manufactured samples, the spectrum of possible applications is diverse: heated mats for industrial processes, heated furniture, heated seats for automotive products, heated blankets for health and comfort, and heated garments, both for fashion and for technical and protective clothing. Likewise, this paper introduces using the study of the thermoelectric behavior of the coated fabric as a tool to map the distribution of particles and spot irregularities in the coating, using thermographic images to evaluate defects produced when manufacturing the samples and throughout their useful life. As a novel contribution, the optimal conditions to carry out said examination in textile coatings are analyzed.

3.3.2. Experimental

3.3.2.1. Materials

The fabric used for this research is a 50% cotton-50% flax twill with a mass per unit area of 210 g/m², a thickness of 0.55 mm, and chemically bleached in an industrial process.

Graphene nanoplatelets with an average size of 30 x 40 μm and 10 nm of thickness, synthesized by a modified Hummers method using flake graphite powders as the starting material, is supplied by Innovatec SC, S.L.

The base coating paste is obtained using acrylic binder Center BC supplied by Color-Center S.A., acrylic thickener Lutexal CSN and fixing agent Luprintol SE, supplied by Archroma, and ammonia 28% provided by Prolabo.

3.3.2.2. Fabric coating procedure

The coating paste is obtained through mechanical stirring at 2000 rpm for 150 seconds, and contains 20 g/kg of thickener, 10 g/kg of binder, 10 g/kg of fixing agent, and 10 g/kg of ammonia. Nine concentrations of GNP within the coating paste are manufactured for comparison purposes. Table 3.3.1 displays samples nomenclature and GNP concentration in each of them.

Table 3.3.1. Nomenclature and GNP concentration in the studied coatings

Sample reference	Graphene (wt%)
G0	0
G0.4	0.4
G0.6	0.6
G0.8	0.8
G1	1
G1.2	1.2
G1.4	1.4
G1.6	1.6
G2	2

Fabric samples with a 20 x 30 cm size are coated through a knife-coating technique, using both metallic surface and blade. The samples are fixed to the frame with a pressure grip. The blade is positioned at an angle of 90° and a gap of 1.5 mm from the surface. The coating paste is poured onto the fabric, then the coating paste excess is removed. Add-on quantity of coating paste is $1250 \pm 5\%$ g/m². The samples are oven-dried at 60 °C for 1 hour and, afterward, cured at 150 °C for 3 minutes. When samples are dried, coating weight is reduced up to 95% due to moisture release, resulting in a coating weight of $62.5 \pm 5\%$ g/m². Figure 3.3.1 shows a schematic representation of the coating process described above.

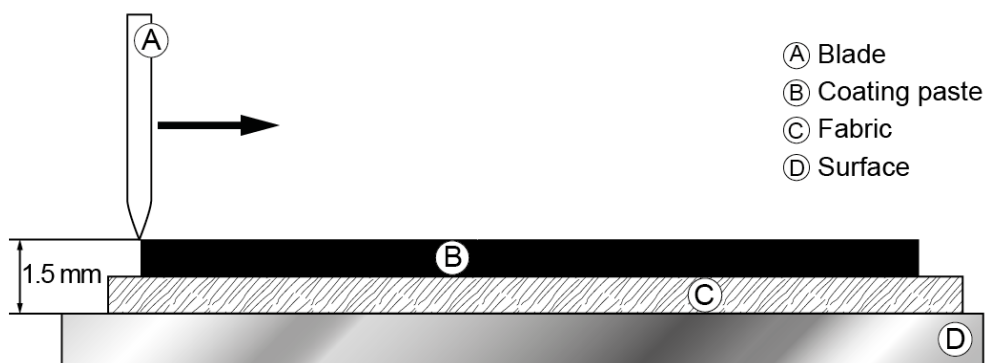


Figure 3.3.1. Schematic representation of the knife-coating process

3.3.2.3. Samples characterization

The observation of the samples is carried out using a Field Emission Scanning

Electron Microscope (FESEM) (ULTRA 55, ZEISS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) (TEM-1010 (JEOL)). To analyze the nanoparticles dispersion by FESEM, the surface of samples were covered with a thin layer of gold and palladium using a Sputter Coater. The samples are analyzed with an acceleration voltage of 2 kV in SEM and 80 kV in TEM.

Thermogravimetric analyses (TGA) are performed using a Mettler Toledo thermobalance according to UNE-EN ISO11358-1:15. The tests are carried out in nitrogen atmosphere and scanned from 40 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min.

The rubbing fastness tests are carried out according to UNE-EN ISO 105-X12:2016, with specimens' size adjusted to 40 x 100 mm. Each sample is abraded against cotton abrasive fabric for ten cycles in a dry state using a Crockmeter. The results are evaluated in an appropriate light cabin, by visual assessment with a gray scale.

3.3.2.4. Electrical sheet resistance evaluation

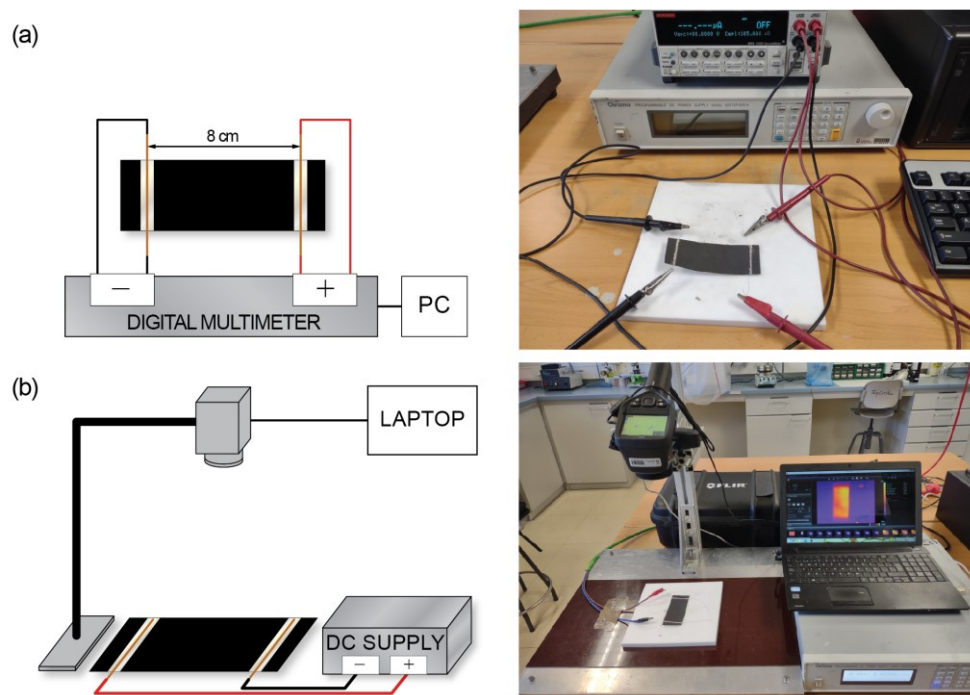


Figure 3.3.2. Setup for (a) electrical sheet resistance evaluation and (b) thermoelectric evaluation

Electrical sheet resistance values are obtained with a source meter unit instrument, model Keithley 2410. Fabric samples are cut down to 4 x 10 cm, and copper wires

are attached with silver paint to both ends distanced 8 cm, as depicted in Figure 3.3.2.a. Two sets of measurements are taken for each sample, with voltages from 0 to 10 V, and processed with LabTracer software. Sheet resistance values are obtained from the inverse of the slope of the I-V curve.

3.3.2.5. Thermoelectrical evaluation

Thermoelectrical behavior is evaluated under different constant voltages (10, 20, 30, 40, and 50 V) using a programmable DC source-meter supply from Chroma. Each voltage is applied for 2 minutes. The thermal heating of each sample is recorded with an infrared thermal camera, model Flir E50, placed 20 cm above the sample at an angle of 90°. The camera records for 2 minutes while heating and for 2 minutes while cooling after the voltage is off. Results are processed with FLIR Tools software. Samples are prepared as described in 2.4. Figure 3.3.2.b includes a schematic representation and an actual image of the test setup. Room temperature is 25 °C.

3.3.3. Results and discussion

3.3.3.1. Sample characterization

Figure 3.3.3 includes two images of the coated samples, flat and twisted. After coating, the fabric remains flexible and the paste has not penetrated to the back of the fabric.

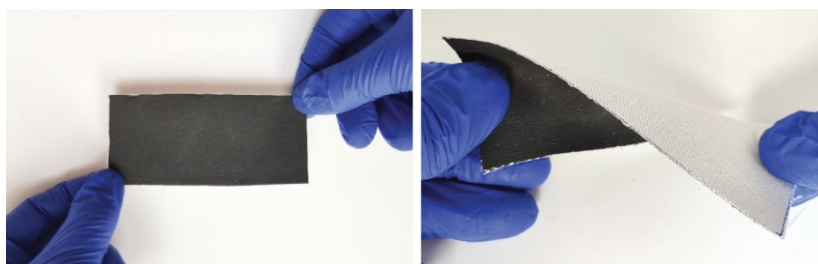


Figure 3.3.3. Images of the coated samples

Figure 3.3.4 includes FE-SEM images of the morphology of GNP-coated fabric samples after undergoing the knife-coating process, at 10000X magnification.

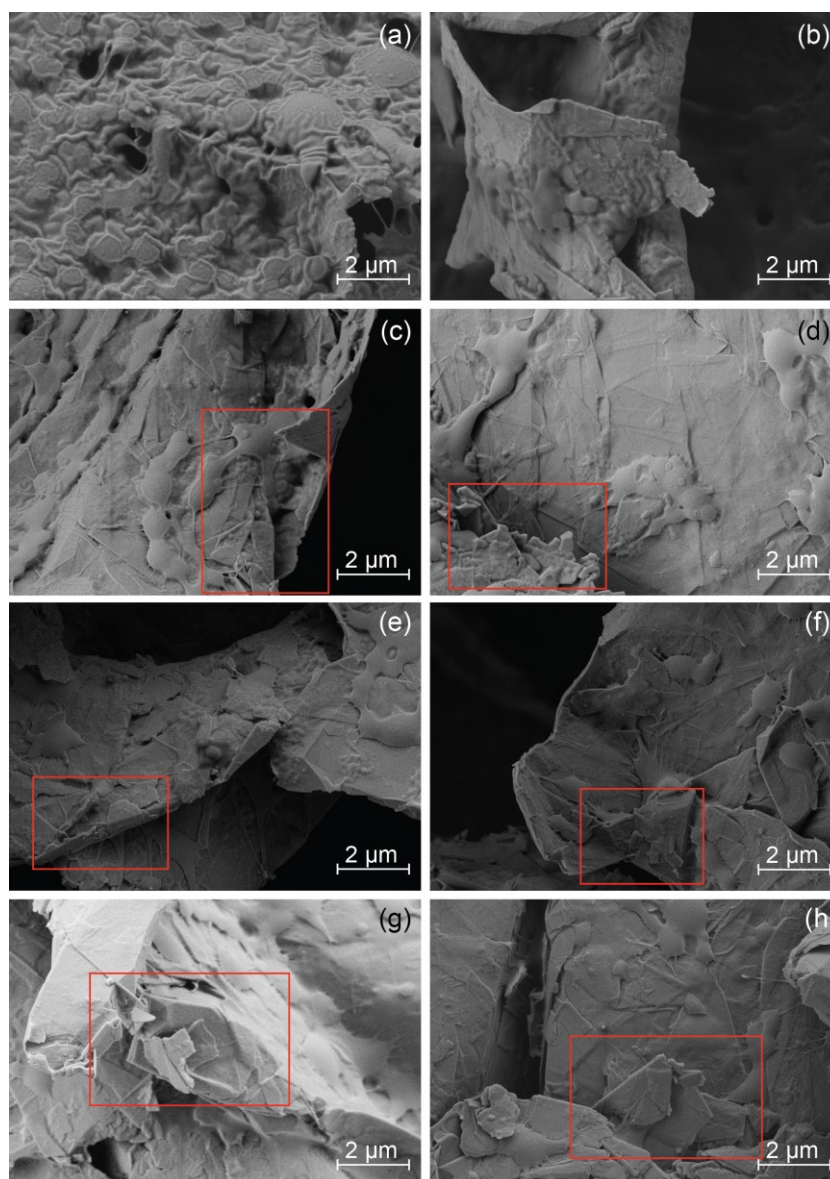


Figure 3.3.4. FE-SEM images at 10000X magnification of samples (a) G0.4; (b) G0.6; (c) G0.8; (d) G1; (e) G1.2; (f) G1.4; (g) G1.6; (h) G2. The red rectangles mark some GNP agglomerates

Figure 3.3.4.a shows the fabric covered by the coating paste without the presence of GNP. From Figures 3.3.4.b to 3.3.4.h, the samples are displayed in ascending order according to their GNP content and it can be seen how the conductive particles are embedded within the acrylic matrix. It is also observed that the distribution of the GNP particles in the coating is not homogeneous, but rather that several clusters of graphene platelets can be found in random areas. These aggregates are primarily detectable in samples with a higher concentration, such as Figures 3.3.4.e and 3.3.4.f.

On the one hand, this fact is attributed to graphene's hydrophobic behavior [42], making it challenging to integrate into the coating paste mixture. It is also associated with its low specific density [43], which implies a relatively high GNP volume incorporated into the coating paste, even with lower concentrations. Likewise, it is detected that the mixing process carried out is inefficient for a correct distribution of the conductive particles, and it is essential to evaluate other mixing systems to achieve greater homogeneity of the GNP dispersion in the coating paste.

On the other hand, Figure 3.3.5 shows two cross-sectional images of sample G1.6, where it is seen how the coating has been deposited on one side of the fabric. Likewise, the thickness of the coating is measured once the samples have dried and the value is around 0.05 mm.

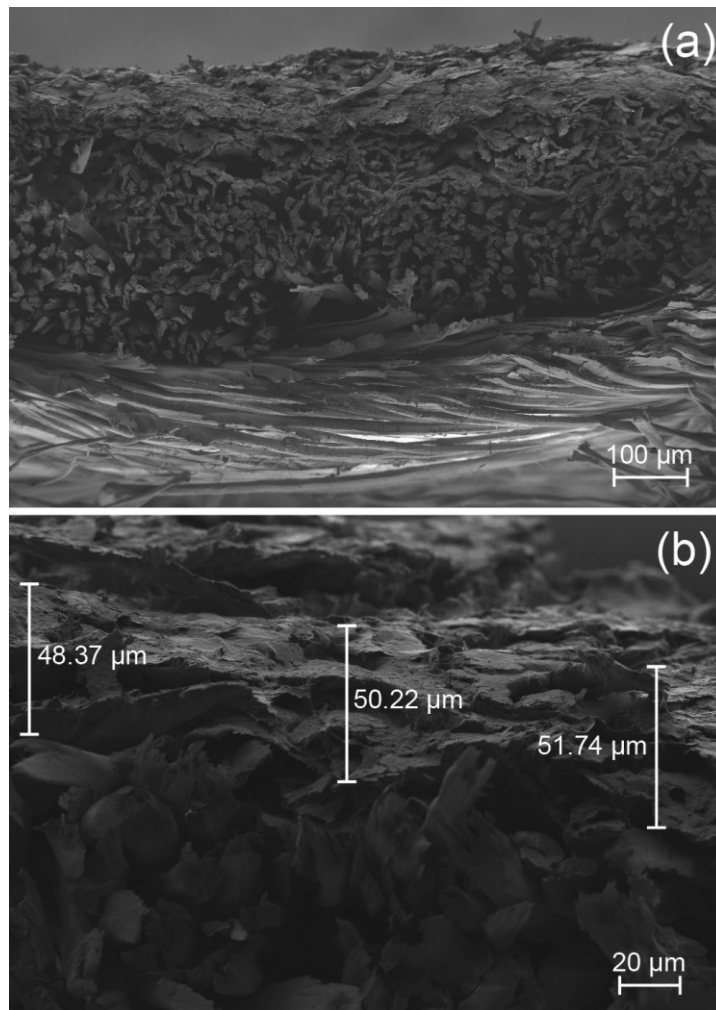


Figure 3.3.5. FE-SEM cross-section of sample G1.6 at a) 120X and b) 500X magnification

Figure 3.3.6 shows the image obtained from TEM analysis of sample G1.6. In this image the distribution of GNP in the coating can be observed, as well as the enlarged details of certain GNP clusters.

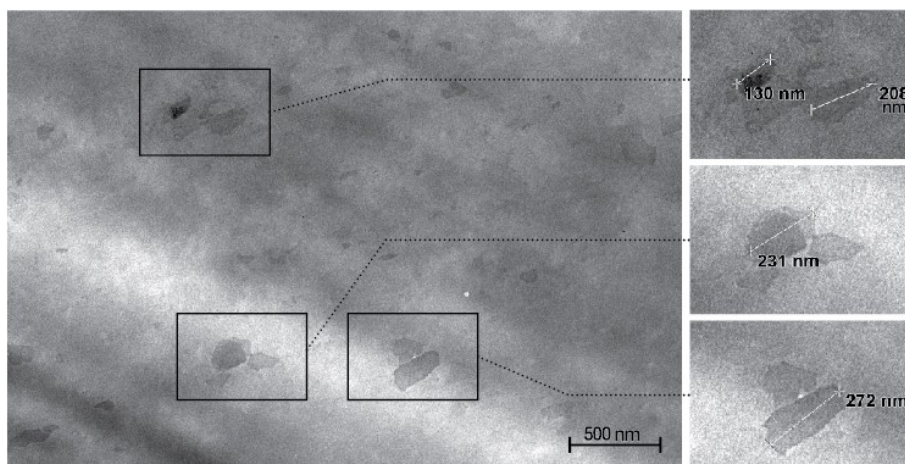


Figure 3.3.6. TEM image of sample G1.6

The thermogravimetric analysis provides information about the thermal stability of the sample, which is crucial to determine their viability for heating applications. In this case, tests are carried out with the uncoated fabric and the samples G0, G1, and G2, to determine the behavior of the untreated fabric and the several coated fabrics in order to know the thermal strength of used doped paste.

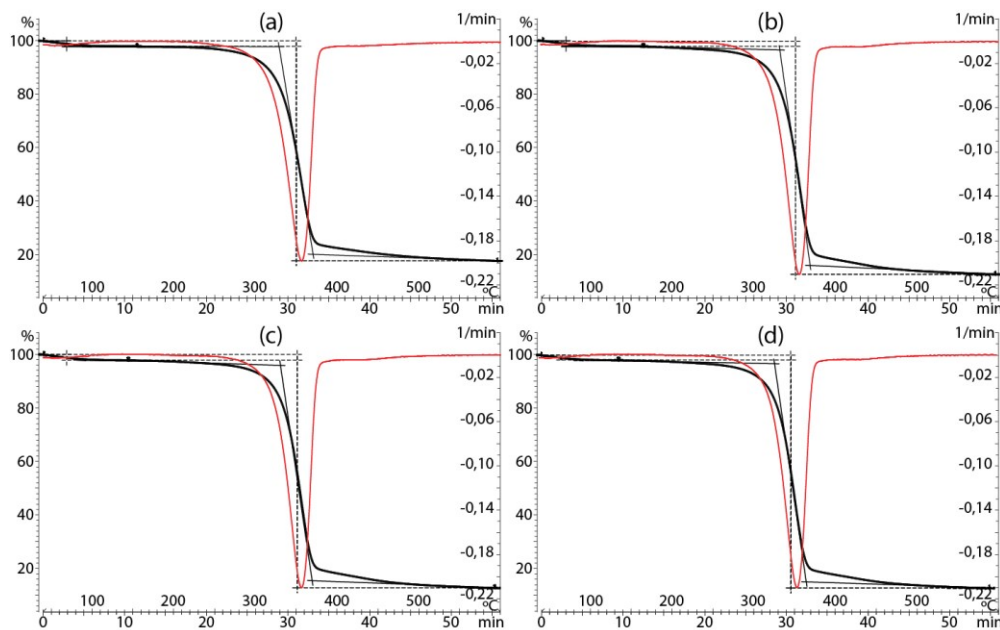


Figure 3.3.7. TGA and DTA plots for (a) uncoated fabric; (b) G0; (c) G1; (d) G2

Table 3.3.2. Weight change rate and temperature (°C) details of TGA analysis

Sample	Stage	Weight change (%)	T (onset)	T (inflection point)	T (endset)
Uncoated	1	-2.16	-	61.96	99.49
	2	-84.99	341.50	368.51	383.42
G0	1	-2.15	-	59.78	59.78
	2	-85.8	344.35	369.02	382.77
G1	1	-2.08	-	64.74	93.23
	2	-83.31	342.87	368.97	383.37
G2	1	-1.79	-	55.77	97.53
	2	-82.05	342.92	368.99	383.03

Figure 3.3.7 shows the result of the thermogravimetric curves of the samples mentioned above and Table 3.3.2 includes weight change rates and onset temperatures for each sample.

In the uncoated fabric, a first step related to the dehydration is observed as expected, with a mass loss of 2.16%. The most relevant mass loss occurs in a second stage, between 341.50 and 383.42 °C, with an inflection point at 368.51 °C, during which the compounds of the fabric (mainly cellulose) decompose, with a mass loss of 84.99%. For G0, weight loss in the first stage is very similar to the uncoated fabric, 2.15%, while the loss in the second stage is slightly higher, 85.80%, which indicates the decomposition of elements belonging to the coating paste (primarily acrylic compounds) and the degradation of the fabric as well. Thus, both tests' thermogravimetric curves have a similar appearance, a fact that is also related to the high percentage of fabric compared to the low amount of coating present in the sample: while the average thickness of the fabric is 0.55 mm, the thickness of the coating is around 0.05 mm. For samples G1 and G2, the temperatures of the different stages remain similar, but the percentage of mass loss decreases when the amount of GNP increases, both in the moisture release stage (2.08 and 1.79% respectively) as a result of GNP hydrophobicity, and in the second stage in which the fabric and the coating decompose (83.31 and 82.05%). Given the high thermal stability exhibited by graphene [32, 33], this component of the sample does not decompose and remains intact during the test, so the higher the GNP content, the higher the residue, therefore the percentage of mass loss for sample G2 is the least among the four of them.

The results obtained from the thermogravimetric analyses confirm the viability of the samples for heating applications, which will remain thermally stable up to temperatures of 300 °C.

Table 3.3.3 lists rubbing fastness results. While fading results are relatively admissible, staining results are not adequate. As a solution, the incorporation of a thin coating with WPU binder over the existing coating is proposed, which allows, on the one hand, to protect the conductive layer against external damage such as rubbing and to prevent the surface, with an electric current passing, from being directly exposed, thus reducing the event of short circuits and electrical injuries.

Table 3.3.3. Rubbing fastness of GNP-coated samples

Sample	Fading	Staining
G0.4	4	3/4
G0.6	4	3/4
G0.8	4	3/4
G1	4	3/4
G1.2	4	3/4
G1.4	4	3
G1.6	4	3/4
G2	4	2/3

3.3.3.2. Electrical sheet resistance evaluation

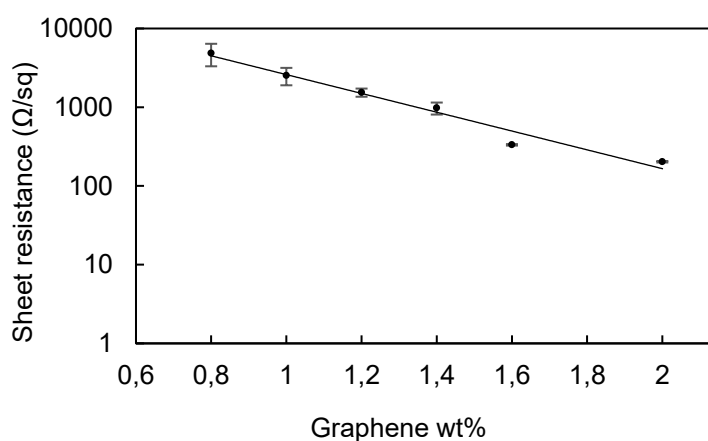


Figure 3.3.8. Electrical sheet resistance for GNP-coated fabrics

Figure 3.3.8 illustrates the electrical sheet resistance values obtained for each of the samples. In the case of samples G0.4 and G0.6, no electrical conductivity is

detected within the values in compliance with the measurement equipment.

As expected, the sheet resistance values are considerably reduced by increasing the amount of GNP added in the coating paste since a higher presence of conductive particles generates an electrical network with greater connection points that allow better mobility of electrons in the coating. Kim et al. report a sheet resistance of $1.0 \times 10^2 \pm 1.0 \times 10^1 \Omega/\text{sq}$ with 32 wt% GNP [40], and $1.93 \times 10^5 \pm 3.69 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ with 4 wt% [41], while in this case, with 2 wt% of GNP load in the coating paste the samples exhibit a sheet resistance of $2.03 \times 10^2 \pm 0.5 \times 10^1 \Omega/\text{sq}$, therefore achieving better results with lower GNP content. The main difference found between this work and Kim et al. manuscripts is the type and quantity of binder used, 25 wt% waterborne polyurethane (WPU) [40] and 15 wt% PVDF-HFP [41], while in this paper acrylic resin has been used at 1 wt%. In previous internal tests it has been identified that the use of WPU considerably increases the electrical resistance of the samples, mainly due to the higher content of binder necessary according to supplier's instructions, which generates a denser network within the coating and hinders contact between conductive particles.

3.3.3.3. Thermoelectrical evaluation

The electrothermal behavior of each sample is evaluated through Joule's effect, meaning an electric current is applied to the conductive material and produces a power loss in the form of heat generation, which is recorded with an infrared thermal camera. Voltages studied are 10, 20, 30, 40, and 50 V. For samples with higher GNP content, 50 V tests were not carried out for safety reasons, as the temperature reached was far above the ones desired for textile applications. Figure 3.3.9 displays the variation of average temperature (ΔT_{ave}) recorded in each of the samples, according to the applied voltage, after two minutes of heating. Two samples are tested for each voltage and GNP content, and the mean value is obtained.

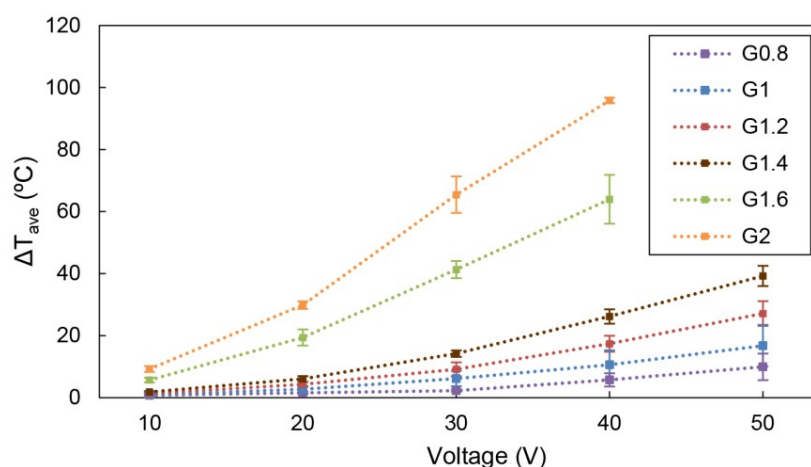


Figure 3.3.9. Average temperature variation of each sample after 2 minutes

When testing samples with low GNP content, almost no heating is observed for voltages 10 and 20 V. When 40 or 50 V are applied, a significant increase in temperature is recorded. For samples with high GNP percentage, considerable temperature increases are obtained with relatively low voltages and close to 100 °C when applying 40 V with GNP load of 2 wt%. Compared to the literature reviewed, Kim et al. samples reach temperature variations of 40 °C with 16 wt% [41].

Figure 3.3.10 gathers the heating rates for the mean value of ΔT_{ave} reached by each sample according to the applied voltage and Figure 3.3.11 presents the heating rate of all samples at every voltage applied after 5 seconds. The main conclusions drawn when analyzing the graphs are:

Samples with lower concentrations experience a moderate temperature increase in all cases. The initial slope of the heating curve is not very steep; however, they reach their highest temperature increase around 50 seconds, and subsequently, their temperatures remain stable during the rest of the heating phase. The heating rate increase observed is proportional to the increment in GNP content and voltage applied.

Samples with higher concentrations heat up quickly, with heating rates higher than expected after having observed the previous samples, suggesting the percolation threshold has been achieved. However, they do not reach a stable temperature so if a voltage is applied for longer than 2 minutes, these samples will reach higher temperature values.

It is worth highlighting that the sample with the highest GNP content, when applying 40 V, has a heating rate close to the previous sample (4.63 °C/s for G2 and 3.93 °C/s for G1.6), which suggests that is the voltage limit to apply and higher increases in voltage will not achieve noticeable differences in the results.

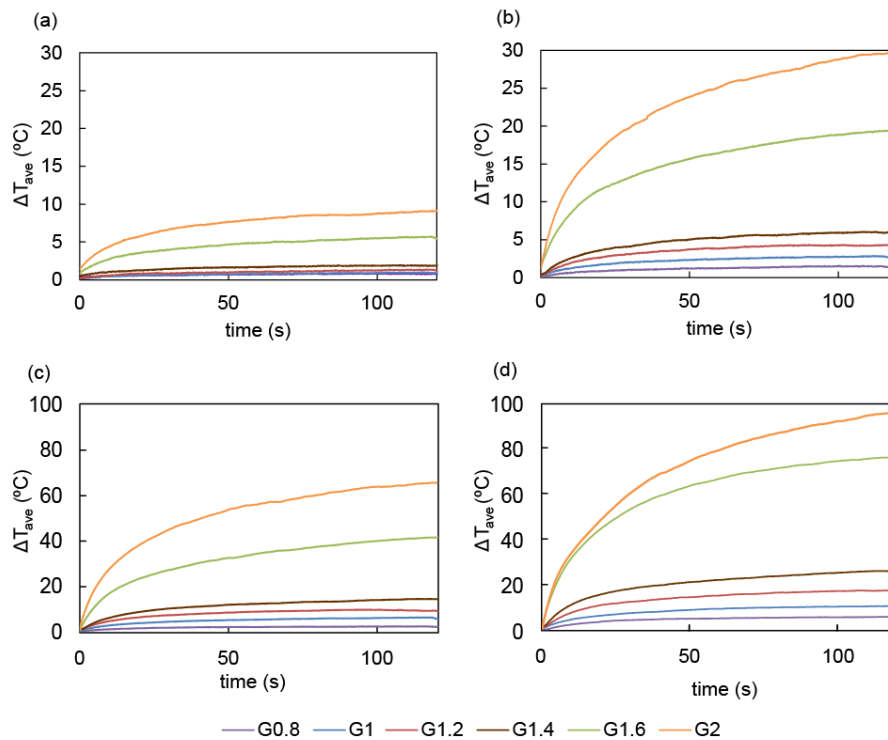


Figure 3.3.10. ΔT_{ave} of the samples at (a) 10 V; (b) 20 V; (c) 30 V; (d) 40 V

In Figure 3.3.10, the difference between curves of the tested specimens for samples G1.2, G1.4, G1.6, and G2 does not exceed in any case a deviation greater than 10% compared to the mean represented in the graph. In samples G0.8 and G1, especially at low voltages, the temperature oscillation spans between ± 0.5 and ± 5 °C. The standard deviations for the data in Figure 3.3.11 range between 0.24 and 4.69 °C, with the exception of G1 at 50 V, G1.6 at 40 V and G2 at 30 V that show SD values of 6.71, 7.89 and 5.89 °C, respectively.

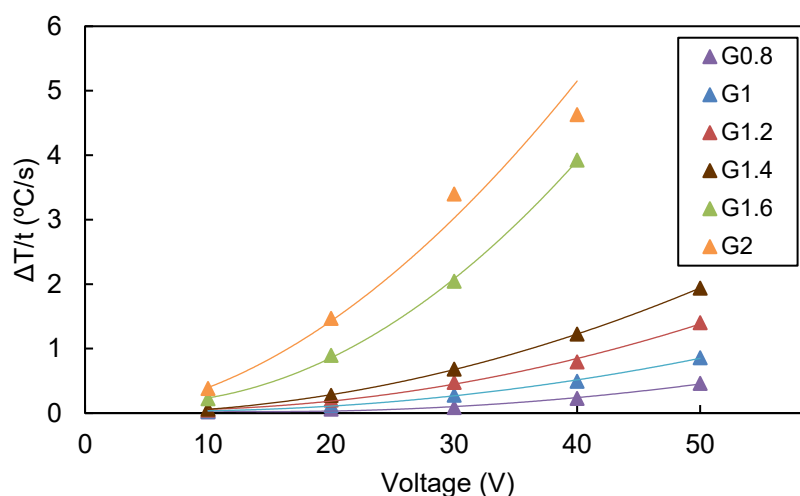


Figure 3.3.11. Heating rate of the samples after 5 seconds

To verify the reproducibility of the results obtained when applying these fabrics in commercial or industrial applications, the behaviors of the samples with the highest GNP content are studied for a voltage of 20 V during ten cycles.

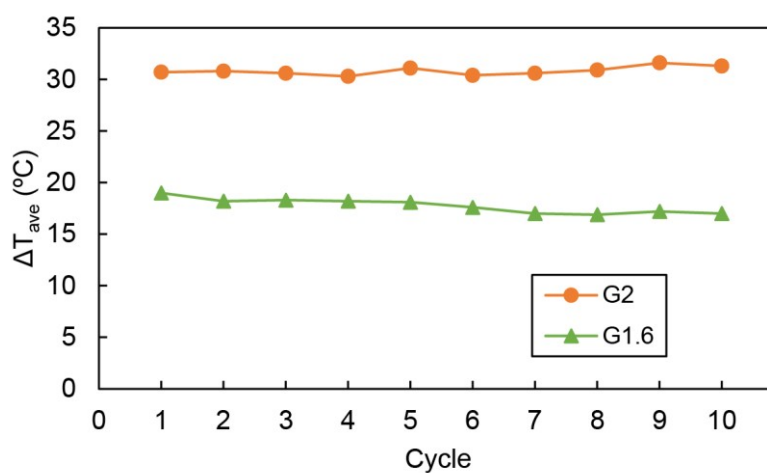


Figure 3.3.12. Analysis of samples G1.6 and G2 thermal heating after ten cycles at 20 V

Each cycle consists of a 2-minute heating phase where the voltage is on, and a 2-minute cooling phase where the voltage is off. Figure 3.3.12 shows the results for the mean temperature variation obtained by both samples at the end of the heating stage. Both samples remain very stable throughout the cycles with a variation of less than ± 1 °C between cycles and a standard deviation around 0.71 °C between specimens, confirming their suitability for industrial purposes.

Table 3.3.4. Thermographic images of samples G1.2 and G2 at 20 and 40V, for 0.5 and 120 seconds.
Temperature scale bars in Celsius degrees

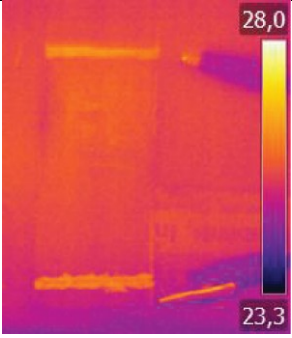
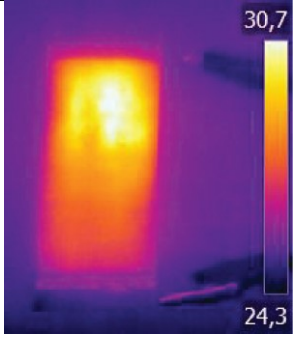
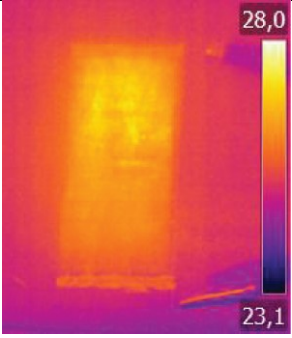
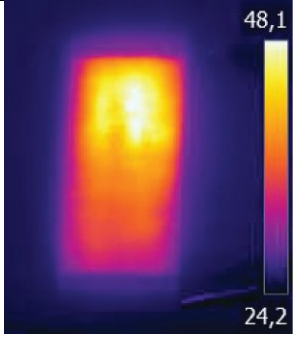
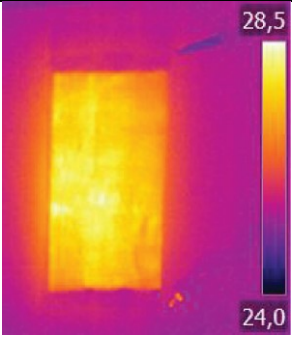
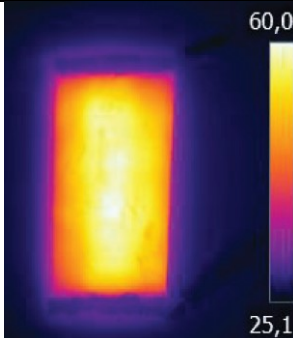
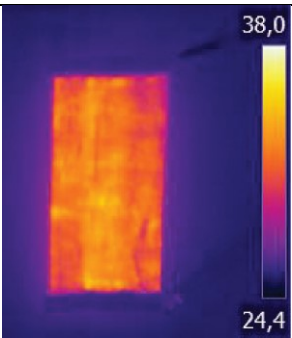
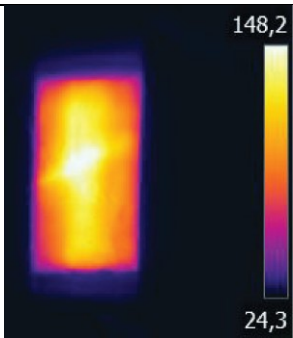
Applied Voltage (V)	Initial time (0.5 s)	Final time (120s)
Sample G1.2		
20		
40		
Sample G2		
20		
40		

Table 3.3.4 shows thermal images obtained by evaluating the thermoelectric behavior of samples G1.2 and G2 with voltages of 20 and 40 V applied for 0.5 and 120 seconds. In these images, it is observed that there are variations in the thermoelectric behavior between different points of the surface, which is explained by the heterogeneous dispersion of GNP in the coating paste that has been previously discussed. This technique allows the non-destructive evaluation of the distribution of conductive particles in a coating and its irregularities.

When high voltages are applied there is a considerable temperature increase in the coating, so the thermal contrast between areas with a large congregation of conductive particles and areas with less quantity is quite evident. By applying lower voltages, the temperature difference between areas with a higher concentration of GNP and areas with lower concentration decreases, so it is not as evident as in the previous case.

Regarding the exposure time, in short periods (0.5 seconds) the heat is concentrated in the areas where there is a higher amount of conductive particles, so they can be clearly spotted. For longer periods of exposure (120 seconds), the thermally conductive nature of graphene causes the heat to spread over the surface, so it becomes more complex to identify areas with particle aggregates.

To further explore the defects mapping provided by analyzing thermal behavior through Joule's effect, Figure 3.3.13 shows in detail, marked in red, the conglomerates of particles found in the coating. There are also areas with a significant lack of conductive particles marked with green arrows. By using high voltages for a short period of time, these are exposed and defects in the distribution of the GNPs can be easily visualized. In highly conductive samples (Figures 3.3.13.d to f), defects are identified clearly due to the high temperature achieved, which provides better contrast between regions. For lower conductive samples (Figures 3.3.13.a to c), GNP agglomerates can be detected, however, areas with lower GNP presence are less noticeable.

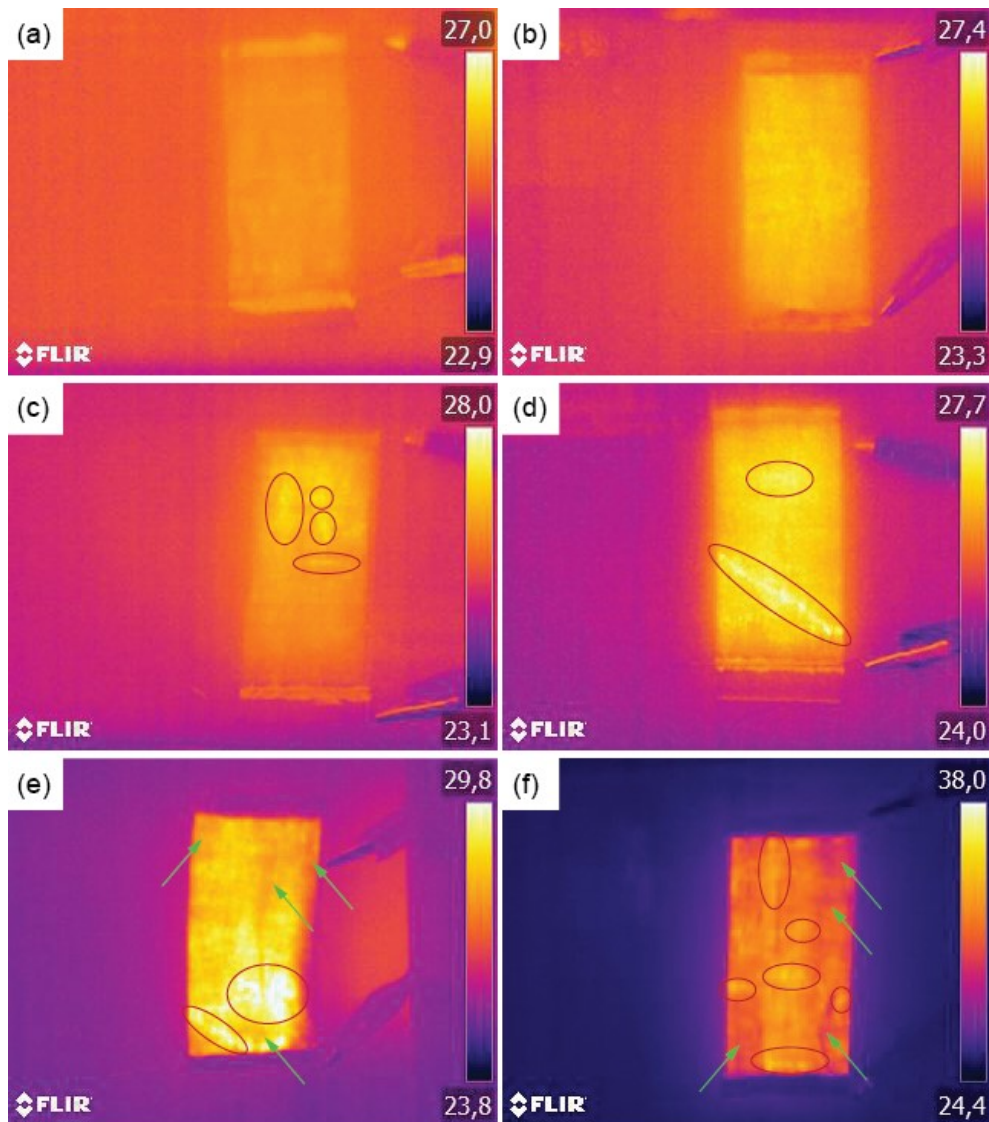


Figure 3.3.13. Thermographic images of samples (a) G0.8; (b) G1; (c) G1.2; (d) G1.4; (e) G1.6; (f) G2; at 40V, for 0.5 seconds. The red circles mark some GNP agglomerates, the green arrows mark areas with lower GNP presence

To assess the usefulness of thermographic images for defects monitoring, after rubbing fastness, all conductive samples are subjected to Joule heating for 0.5 seconds at 40 volts. In Figure 3.3.14, it is seen that those areas where rubbing was performed, reach lower temperatures than the rest of the coating, especially in samples with a higher GNP content, due to the loss of conductive particles. This finding confirms the suitability of thermographic analysis as a tool for defects monitoring and mapping the quality of the conductive coating.

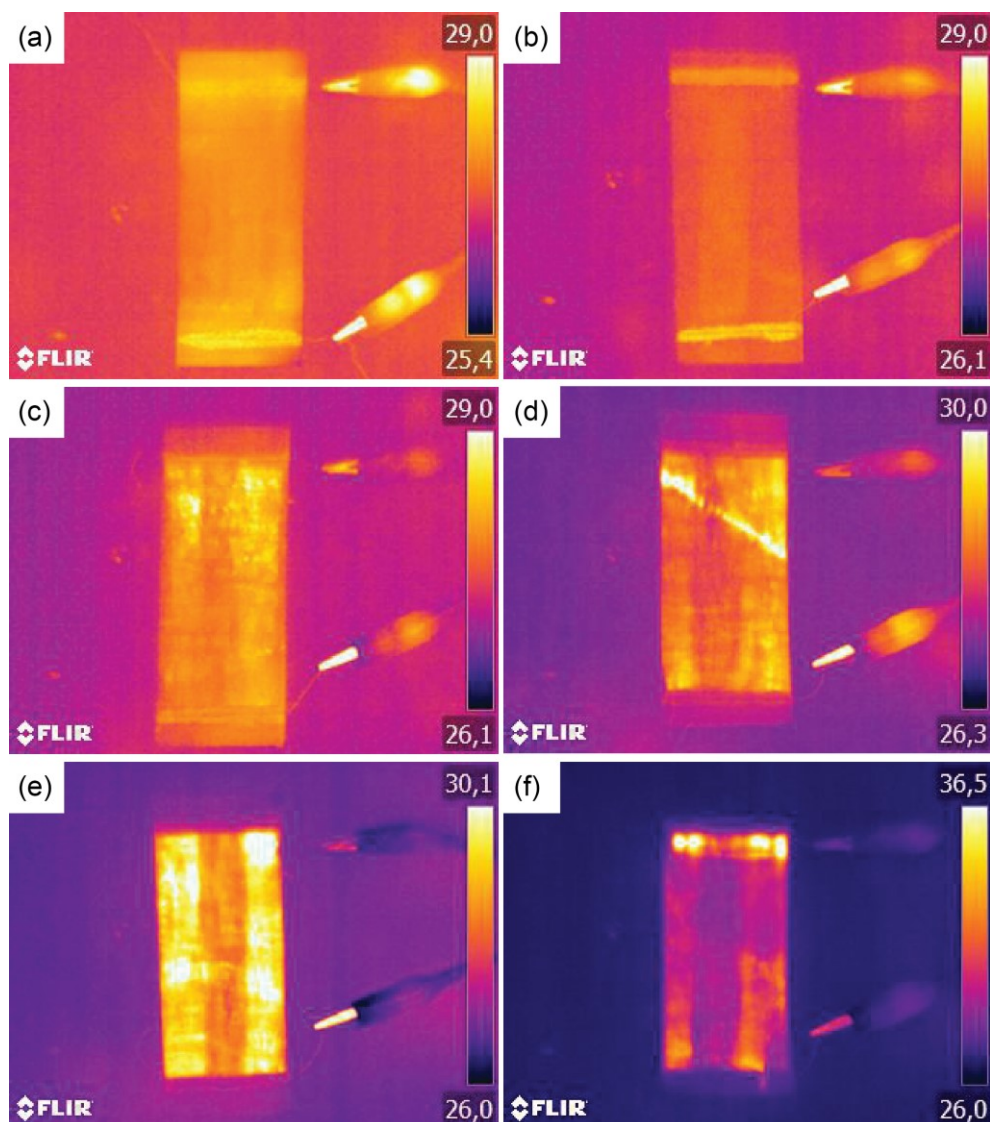


Figure 3.3.14. Thermographic images of samples (a) G0.8; (b) G1; (c) G1.2; (d) G1.4; (e) G1.6; (f) G2; at 40V, for 0.5 seconds, after rubbing fastness

3.3.4. Conclusions

In this work, cellulosic fabrics coated with GNP are obtained through knife-coating, with relatively low electrical sheet resistance values and able to reach temperature increases of up to 100 °C using voltages of 40 V in 60 seconds with thermal stability up to 300 °C. The samples examined maintain their properties over several heating cycles. These findings are innovative compared to other investigations with higher GNP content and confirm the suitability of these fabrics

for applications where heating textiles are needed, including mats, blankets, floors, car seats, furniture, and clothing.

The analysis of the thermoelectric properties of the samples is also useful to map the distribution of the conductive particles in the coating and provide an image of the electrical network obtained. This technique allows to easily observe the GNP clusters that have been detected using microscopic techniques, as well as defects produced by rubbing fastness. Hence, this non-destructive test can be established as a method to monitor defects of the coating, providing better results with high voltage and low exposure time.

Based on the findings of this study, the following steps will involve the optimization of the dispersion of the conductive particles in the coating paste to examine its influence on the homogeneity of the electrical sheet resistance measurements obtained and the reduction of the voltage necessary to reach a specific temperature. In addition, future works will also focus on analyzing samples with larger areas to determine parameters such as the dependence of reached temperature with the distance and area between electrodes, and the electrical voltage and current necessary for their use in larger industrial applications.

References

- [1] Shim E. Coating and laminating processes and techniques for textiles. In: Smart textile coatings and laminates. 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019, pp.11-45.
- [2] Billah SMR. Textile Coatings. In: Jafar Mazumder MA, Sheardown H and Al-Ahmed A (eds) Functional Polymers. Cham: Springer International Publishing, 2019, p.825.
- [3] Wang L, Wang X, Lin T. Conductive coatings for textiles. In: Smart textile coatings and laminates. 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019, pp.155-188
- [4] Wang F, Gao C, Kuklane K, Holmér I. A review of technology of personal heating garments. *Int J Occup Saf Ergonomics* 2010; 16(3): 387-404.
- [5] Lee JA, Aliev AE, Bykova JS, de Andrade MJ, Kim D, Sim HJ, Lepró X, Zakhidov AA, Lee JB, Spinks GM, Roth S. Woven-yarn thermoelectric textiles. *Adv Mater* 2016; 28(25): 5038-44.
- [6] Kim Y, Lund A, Noh H, Hofmann AI, Craighero M, Darabi S, Zokaei S, Park JI, Yoon MH, Müller C. Robust PEDOT: PSS wet-spun fibers for thermoelectric textiles *Macromol Mater Eng* 2020; 305(3): 1900749.
- [7] Luo W, Li X, Chen JY. All-fabric flexible supercapacitor for energy storage. *J Ind Text* 2020; 49(8): 1061-77.
- [8] Falzon BG, Robinson P, Frenz S, Gilbert B. Development and evaluation of a novel integrated anti-icing/de-icing technology for carbon fibre composite aerostructures using an electro-conductive textile. *Compos Pt A Appl Sci Manuf* 2015; 68: 323-35.
- [9] Karim N, Zhang M, Afroj S, Koncherry V, Potluri P, Novoselov KS. Graphene-based surface heater for de-icing applications. *RSC Adv* 2018; 8(30): 16815-23.

- [10] Runesson K, Skyttebol A and Lindgren LE. Nonlinear Finite Element Analysis and Applications to Welded Structures. In: Milne I, Ritchie RO and Karihaloo B (eds) *Comprehensive Structural Integrity*. Oxford: Pergamon, 2003, p.255.
- [11] Van Langenhove L. Smart textiles for protection: an overview. In: Chapman RA (ed) *Smart Textiles for Protection*: Woodhead Publishing, 2013, p.22.
- [12] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004; 306(5696): 666-9.
- [13] Dubey M, Nambaru R, Ulrich M, Ervin M, Nichols B, Zakar E, Nayfeh OM, Chin M, Birdwell G, O'Regan T. *Graphene-based Nanoelectronics (FY11)*. Army Research Lab Adelphi Md; 2012.
- [14] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008; 8(3): 902-7.
- [15] Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q, Yan Q, Boey F, Zhang H. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small* 2011; 7(14): 1876-902.
- [16] Balandin AA. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater* 2011; 10(8): 569-81.
- [17] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008; 321(5887): 385-8.
- [18] Scarpa F, Adhikari S, Phani AS. Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets. *Nanotechnology* 2009; 20(6): 065709.
- [19] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner RD, Colombo L, Ruoff RS. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett* 2009; 9(12): 4359-63.
- [20] Falkovsky LA. Optical properties of graphene. In: *Journal of Physics: conference series*. 2008 Oct 1 (Vol. 129, No. 1, p. 012004). IOP Publishing.
- [21] Kim SW, Kwon SN, Na SI. Stretchable and electrically conductive polyurethane-silver/graphene composite fibers prepared by wet-spinning process. *Compos B: Eng* 2019; 167:573-81.
- [22] Souri H, Bhattacharyya D. Highly stretchable multifunctional wearable devices based on conductive cotton and wool fabrics. *ACS appl mater interfaces* 2018; 10(24): 20845-53.
- [23] Marra F, Minuttillo S, Tamburrano A, Sarto MS. Production and characterization of Graphene Nanoplatelet-based ink for smart textile strain sensors via screen printing technique. *Mater Des* 2021; 15; 198:109306.
- [24] Montazerian H, Rashidi A, Dalili A, Najjaran H, Milani AS, Hoorfar M. Graphene-coated spandex sensors embedded into silicone sheath for composites health monitoring and wearable applications. *Small* 2019; 15(17): 1804991.
- [25] Zahid M, Papadopoulou EL, Athanassiou A, Bayer IS. Strain-responsive mercerized conductive cotton fabrics based on PEDOT: PSS/graphene. *Mater Des* 2017; 135: 213-22.
- [26] Mohan VB, Santhana Krishnan S, Bhattacharyya D. Manufacturing and characterization of novel silicone/natural fabric/graphene-based functional composites for human body motion sensing. *Polym Compos* 2021.
- [27] Sun L, Wang F, Jiang J, Liu H, Du B, Li M, Liu Y, Li M. A wearable fabric strain sensor assembled by graphene with dual sensing performance approach to practice application assisted by wireless Bluetooth. *Cellulose* 2020; 27(15): 8923-35.
- [28] Wang P, Liu S, Zhang M, Wu G, Wang K, Li H, Li F, Wang H. Preparation and properties of graphene aerogel/cotton composite flexible fabric with electromagnetic interference (EMI) shielding function. *J Ind Text* 2021; 1528083721989272.
- [29] Cataldi P, Papageorgiou DG, Pinter G, Kretinin AV, Sampson WW, Young RJ, Bissett M, Kinloch IA. Graphene–Polyurethane Coatings for Deformable Conductors and Electromagnetic Interference Shielding. *Adv Electron Mater* 2020; 6(9): 2000429.

- [30] Gupta S, Chang C, Anbalagan AK, Lee CH, Tai NH. Reduced graphene oxide/zinc oxide coated wearable electrically conductive cotton textile for high microwave absorption. *Compos Sci Technol* 2020; 188: 107994.
- [31] Khoso NA, Xu G, Xie J, Sun T, Wang J. The fabrication of a graphene and conductive polymer nanocomposite-coated highly flexible and washable woven thermoelectric nanogenerator. *Mater Adv* 2021; 2(11): 3695-704.
- [32] Khoso NA, Jiao X, GuangYu X, Tian S, Wang J. Enhanced thermoelectric performance of graphene based nanocomposite coated self-powered wearable e-textiles for energy harvesting from human body heat. *RSC Adv* 2021; 11(27): 16675-87.
- [33] Afroj S, Tan S, Abdelkader AM, Novoselov KS, Karim N. Highly conductive, scalable, and machine washable graphene-based E-textiles for multifunctional wearable electronic applications. *Adv Func Mater* 2020; 30(23): 2000293.
- [34] Xu L, Liu Z, Zhai H, Chen X, Sun R, Lyu S, Fan Y, Yi Y, Chen Z, Jin L, Zhang J. Moisture-Resilient Graphene-Dyed Wool Fabric for Strain Sensing. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020; 12(11): 13265-74.
- [35] Karim N, Afroj S, Tan S, He P, Fernando A, Carr C, Novoselov KS. Scalable production of graphene-based wearable e-textiles. *ACS Nano* 2017; 11(12): 12266-75.
- [36] Shathi MA, Chen M, Khoso NA, Rahman MT, Bhattacharjee B. Graphene coated textile based highly flexible and washable sports bra for human health monitoring. *Mater Des* 2020; 193: 108792.
- [37] Ren J, Wang C, Zhang X, Carey T, Chen K, Yin Y, Torrisi F. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide. *Carbon* 2017; 111: 622-30.
- [38] Samad YA, Komatsu K, Yamashita D, Li Y, Zheng L, Alhassan SM, Nakano Y, Liao K. From sewing thread to sensor: Nylon® fiber strain and pressure sensors. *Sens Actuators B Chem* 2017; 240: 1083-90.
- [39] Babaahmadi V, Montazer M, Gao W. Surface modification of PET fabric through in-situ reduction and cross-linking of graphene oxide: Towards developing durable conductive fabric coatings. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp* 2018; 545: 16-25.
- [40] Kim H, Lee S. Characterization of electrical heating textile coated by graphene nanoplatelets/PVDF-HFP composite with various high graphene nanoplatelet contents. *Polymers* 2019; 11(5): 928.
- [41] Kim H, Lee S. Characteristics of electrical heating elements coated with graphene nanocomposite on polyester fabric: effect of different graphene contents and annealing temperatures. *Fibers Polym* 2018; 19(5): 965-76.
- [42] Munz M, Giusca CE, Myers-Ward RL, Gaskill DK, Kazakova O. Thickness-dependent hydrophobicity of epitaxial graphene. *Acs Nano* 2015; 9(8): 8401-11.
- [43] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 2001; 39(4): 507-14.
- [44] Galashev AE, Rakhmanova OR. Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials. *Physics-Uspekhi* 2014; 57(10): 970.
- [45] Wu ZS, Ren W, Gao L, Zhao J, Chen Z, Liu B, Tang D, Yu B, Jiang C, Cheng HM. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano* 2009; 3(2): 411-7.

3.4. Adaptación del artículo: Incorporación de grafeno en tejidos de algodón mediante estampación

Artículo publicado en: Ruiz-Calleja, T., Bonet-Aracil, M., Gisbert Paya, J., & Bou-Belda, E. (2018). Incorporación de grafeno en tejidos de algodón mediante estampación. *Revista de Química e Industria Textil*, 226, 13-18.

Resumen

La obtención de textiles con nuevas propiedades es una realidad. En la actualidad el grafeno es uno de los productos que está teniendo una gran incidencia por las propiedades que aporta. El objeto de este trabajo es realizar un estudio preliminar sobre la influencia del grafeno en las formulaciones de las pastas de estampación y la variación de propiedades que experimenta el tejido de algodón una vez estampado. En este trabajo se ha incorporado grafeno como parte de la pasta de estampación en diferentes concentraciones y se ha evaluado el cambio de color y si existen diferencias en el comportamiento térmico.

3.4.1. Introducción

Grafeno es el nombre que recibe una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente agrupados en una estructura de panal de abejas bidimensional (2D) [1]. El estudio del grafeno por Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004 condujo a la concesión del Premio Nobel de Física 2010 [2]. Desde entonces, las propiedades

de este revolucionario material han suscitado un tremendo interés en la investigación académica y la industria [3-5].

Su incorporación a los tejidos puede llevarse a cabo a través de varios procedimientos, que se pueden clasificar en: recubrimiento de los tejidos, habitualmente en forma de óxido de grafeno mediante impregnación en solución acuosa que posteriormente es tratado para conseguir su reducción; deposición química de vapor sobre una malla metálica, habitualmente cobre, que posteriormente se elimina para dejar únicamente el grafeno y, por último, también pueden fabricarse fibras de grafeno [6].

En cuanto a sus aplicaciones, son tan variadas como prometedoras: se emplea en dispositivos de almacenamiento y generación de energía, sensores, funcionalización de textiles, dispositivos para generar calor, materiales compuestos, acabados técnicos e incluso en equipos de protección individual [1, 6-8].

3.4.2. Experimental

3.4.2.1. Materiales

Para la investigación se emplea un sustrato textil de algodón 100% con un gramaje de 210 g/m² y blanqueado químicamente en un proceso industrial. El grafeno fue suministrado por Innovatec SC, S.L. Para realizar la pasta de estampación se utilizaron los siguientes productos:

- Lutexal CSN y Fijador Luprintol SE, suministrados por Archroma
- Resina Center BC, suministrado por Color-Center S.A.
- Amoniaco al 28%, suministrado por Prolabo

3.4.2.2. Métodos

Obtención de la pasta de estampación

Se preparó una pasta madre de estampación compuesta por los productos indicados en la tabla 3.4.1. Las referencias de cada muestra, así como la concentración de grafeno empleada se aportan en la Tabla 3.4.2.

Tabla 3.4.1. Composición pasta madre estampación (PME)

Producto	Cantidad (g)
Lutexal CSN	20
Resina Center BC	10
Luprintol SE	10
Amoniaco	10
Agua destilada	1450

Tabla 3.4.2. Características sustratos objeto de estudio

Muestra	Grafeno (g/ Kg)
EG0-1500	0
EG6-1500	4
EG15-1500	10
EG25-1500	16,6

No se probaron concentraciones superiores porque se podía observar que la reología de la pasta se modificaba considerablemente y no permitiría ser estampada con facilidad. En trabajos futuros se procederá a la medición y caracterización del comportamiento reológico de las pastas preparadas.

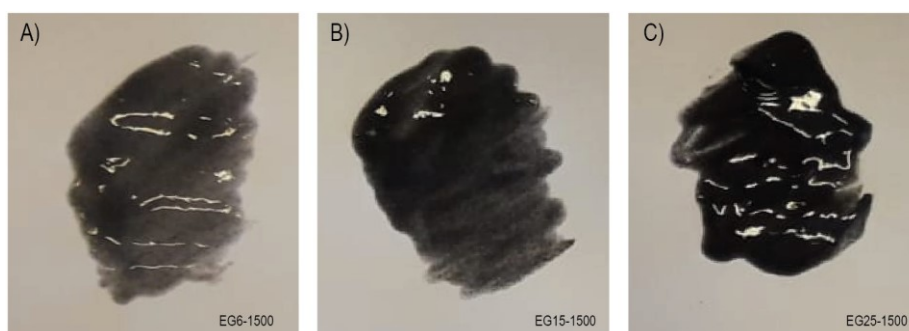


Figura 3.4.1. Imágenes de la pasta de estampación a) EG6-1500 b) EG15-1500 y c) EG25-1500

Las pastas de estampación se aplicaron mediante estampación manual en el laboratorio con la ayuda de un marco de estampación sin motivos ni diseños grabados, por lo que se trataba de una malla de estampación uniforme para todo el tejido.

Los tejidos tratados fueron secados a 100°C y, posteriormente, se les aplicó un tratamiento térmico de 150°C durante 3 minutos.

Caracterización de las superficies

Para la caracterización morfológica, se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM (ULTRA 55, ZEISS), empleando un voltaje de aceleración de 2kV en las superficies a analizar de cada una de las muestras. Las muestras, con el fin de obtener la conductividad necesaria habían sido recubiertas previamente por una capa de oro.

Evaluación de las coordenadas cromáticas

Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) del espacio de color CIELAB de las muestras tintadas fueron obtenidas con el espectrofotómetro de reflectancia MINOLTA S.A modelo CM-3600d con el observador estándar 10° y el iluminante D65.

El estudio de color está basado según la norma UNE EN ISO 105 J01:2000 – Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies (ISO 105-J01:1997).

La diferencia de color de las muestras tintadas respecto a la muestra de tejido sin estampar (Blanco) fue obtenida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3.4.1})$$

Donde $\Delta L = L^*$ sin tinter – L^* tintada; $\Delta a^* = a^*$ sin tinter – a^* tintada; $\Delta b^* = b^*$ sin tinter – b^* tintada; “ L^* ” describe la luminosidad, “ a^* ” medida de matices rojo-verde, “ b^* ” medida de matices azul-amarillo.

Evaluación del comportamiento térmico

Para la evaluación del comportamiento térmico de las muestras tratadas, cada una de las muestras fue sometida a la acción de una fuente de calor convectivo, durante diez minutos, dentro de un recinto a temperatura constante. Se tomaron medidas cada dos minutos. A los diez minutos, se retiró la fuente de calor y se volvieron a tomar medidas cada dos minutos hasta un total de tiempo de ensayo por muestra de veinte minutos.

Las variaciones en la temperatura experimentadas por los tejidos ensayados se registraron mediante una cámara termográfica modelo Testo 865.

3.4.3. Resultados

3.4.3.1. Caracterización de las superficies

Una vez realizadas las imágenes mediante la técnica de FESEM se ha procedido a su análisis, comparando las muestras con diferentes concentraciones. En la figura 3.4.2 se muestran las imágenes de la presencia de grafeno en las muestras:

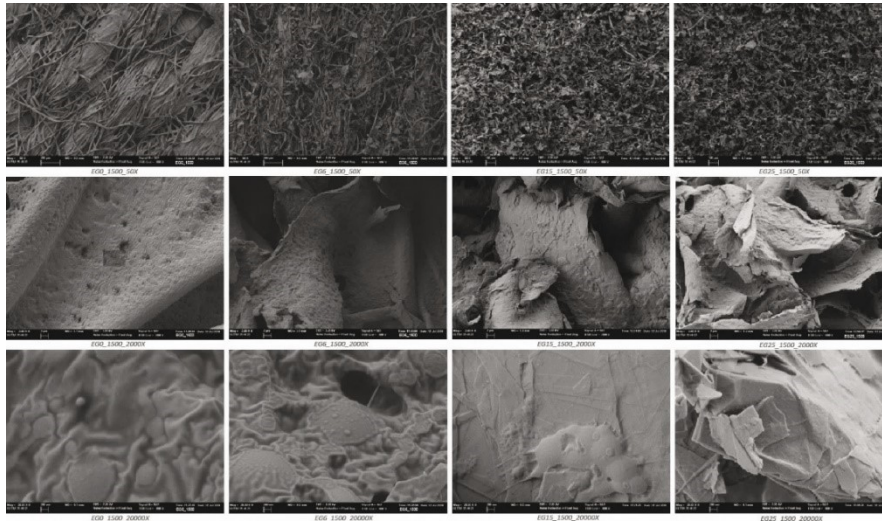


Figura 3.4.2. Imágenes FE-SEM de las muestras analizadas a 50x, 2000x y 20000x aumentos. Muestras con diferentes concentraciones en la pasta de estampación. a) 0 g/Kg; b) 4 g/Kg; c) 10 g/Kg y d) 16,6 g/Kg

En las imágenes de la figura 3.4.2 se observa perfectamente que el grafeno se caracteriza por estar formado por láminas, que se han dispuesto de forma desordenada o aleatoria entre la pasta de estampación. Tal y como era de esperar, se puede observar una mayor presencia del grafeno en las muestras de la columna b (10 g/ Kg) respecto de las muestras de la columna a (4 g/Kg), al igual que la que mayor cantidad presentan son las correspondientes a una concentración de 16,6 g/Kg. La cantidad de partículas en forma de lámina se evidencia más fácilmente, a medida que se incrementa la concentración de grafeno en la formulación de la pasta de estampación.

3.4.3.2. Evaluación de las coordenadas cromáticas.

En la tabla siguiente se aportan las coordenadas cromáticas obtenidas para cada una de las muestras y las diferencias de color.

Tabla 3.4.3. Coordenadas cromáticas de las muestras analizadas

Muestra	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Blanco	89,0469	-0,1854	1,548				
EG6-1500-A	47,3394	0,1443	0,8297	-41,7075	0,3297	-0,7184	41,715
EG6-1500-B	46,0164	0,1908	0,5016	-43,0306	0,3762	-1,0464	43,0449
EG6-1500-C	49,9842	0,048	1,3916	-39,0627	0,2334	-0,1564	39,0638
EG15-1500-A	32,8126	0,4352	0,7609	-56,2343	0,6206	-0,7871	56,2433
EG15-1500-B	34,7512	0,3731	0,8241	-54,2957	0,5585	-0,7239	54,3034
EG15-1500-C	30,2281	0,4116	0,5712	-58,8188	0,597	-0,9769	58,8299
EG25-1500-A	30,2416	0,6346	0,9596	-58,8053	0,82	-0,5884	58,814
EG25-1500-B	30,0358	0,5192	0,709	-59,0111	0,7046	-0,839	59,0213
EG25-1500-C	30,925	0,4593	0,8674	-58,1219	0,6447	-0,6806	58,1294

Al analizar los valores obtenidos para las coordenadas cromáticas, se observa que los cambios más importantes se han producido en la variable que refleja la luminosidad de la muestra, la L*. Sin embargo, esto no se parecía en cuanto las variables a* y b*, de manera que resulta apropiado indicar que la incorporación del grafeno a la pasta de estampación se refleja en una variación en cuanto a la luminosidad de las muestras, por lo que el grafeno aporta modificaciones básicamente en L*, es decir se desplaza hacia colores más negros en el espacio de color sin modificaciones sustanciales en el resto de coordenadas (rojizo, azulado, verdoso o amarillento).

3.4.3.3. Evaluación del comportamiento térmico.

En la Tabla 3.4.4, se presentan las temperaturas alcanzadas por cada uno de los sustratos estudiados durante el ensayo para determinar su comportamiento térmico, así como las imágenes obtenidas con la cámara termocrómica, correspondientes a los minutos 0, 2, 10 y 12 de ensayo en la Figura 3.4.3.

En cuanto al comportamiento térmico, en la Tabla 3.4.5 se puede observar que las muestras con mayor concentración de grafeno presentan un aumento de temperatura ligeramente inferior a la muestra con menor cantidad de grafeno.

Tabla 3.4.4. Temperaturas registradas durante el ensayo de comportamiento térmico

Muestra	EG0-1500	EG6-1500	EG15-1500	EG25-1500
t (min)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
0	28,6	29,8	30,3	25,3
2	79,5	75,2	79,3	70
4	82,4	82,9	82,5	73,4
6	84,1	85,4	84,2	76,6
8	84,7	86,4	85,5	77,7
10	84,9	86,6	84,6	79,5
12	38,3	40,4	40,1	36,8
14	34,8	36,8	36,6	35,8
16	33,4	34	35,3	34,3
18	33,6	33,2	32,6	33,1
20	32,2	32	31,8	31,4

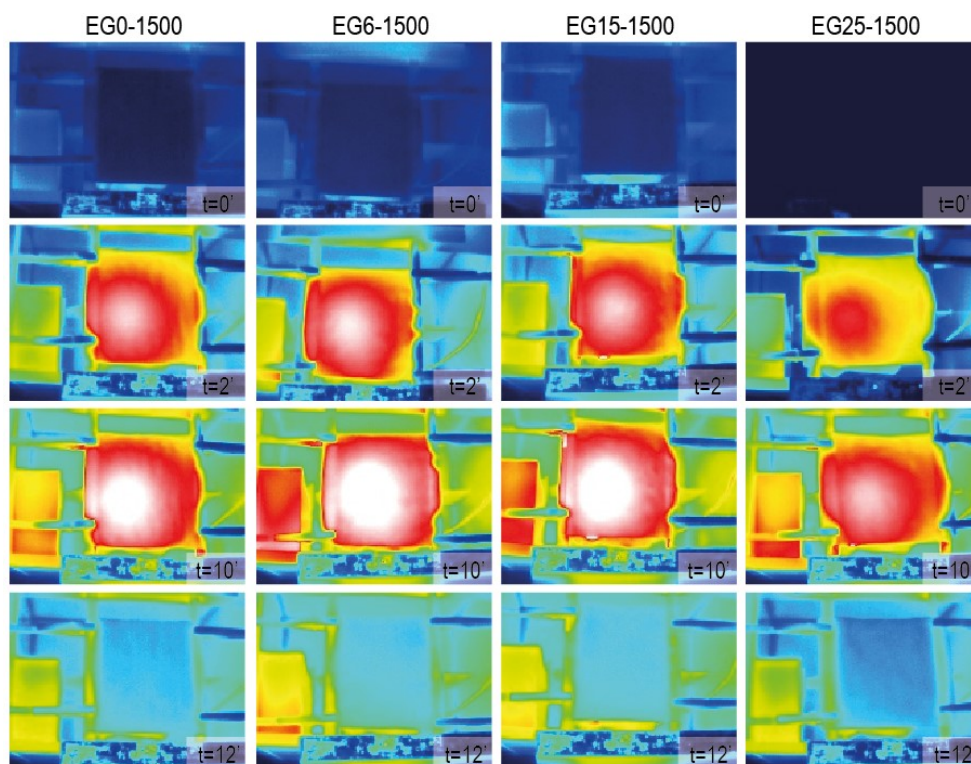


Figura 3.4.3. Imágenes termográficas de los tejidos estudiados

Tabla 3.4.5. Variación de temperatura de las muestras durante la exposición a la fuente de calor

Muestra	$\Delta T_{10'}$ (°C)
EG0-1500	56,3
EG6-1500	56,8
EG15-1500	54,3
EG25-1500	54,2

3.4.4. Conclusiones

La adición de grafeno en las pastas de estampación supone una modificación en la superficie de las muestras incrementando el nivel de rugosidad ya que se trata de partículas en forma de láminas.

Tras el análisis de los resultados se puede concluir que la concentración del grafeno produce modificaciones en el color de la muestra estampada, modificaciones que se han producido fundamentalmente en cuanto a la luminosidad (L^*) sin prácticamente modificar el resto de coordenadas cromáticas (a^* , b^*) de forma sustancial.

En cuanto al comportamiento térmico, se puede observar que las muestras con mayor concentración de grafeno presentan un aumento de temperatura ligeramente inferior a las muestras con menor o nula cantidad de grafeno, con lo cual se pone de manifiesto la influencia del grafeno en la disipación de calor de los tejidos.

Ante estas conclusiones se puede afirmar que el presente trabajo deja abiertas acciones futuras en esta línea de investigación que se centrarán en estudiar la reología de las pastas de estampación, así como la conductividad eléctrica y otras caracterizaciones que permitan definir nuevas aplicaciones para los tejidos de algodón.

Referencias

- [1] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In P. Rodgers (Ed.), *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). World Scientific.
- [2] Nobel de Física para dos científicos rusos por sus trabajos sobre el grafeno. El país. [En línea] https://elpais.com/sociedad/2010/10/05/actualidad/1286229601_850215.html [Citado el 18 de julio de 2018]
- [3] Phiri, J., Gane, P. & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9-28.

- [4] Koratkar, N. A. (2013). *Graphene in composite materials: synthesis, characterization and applications*. DEStech Publications, Inc.
- [5] Ioniță, M., Vlăsceanu, G. M., Watzlawek, A. A., Voicu, S. I., Burns, J. S. & Iovu, H. (2017). Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. *Composites Part B: Engineering*, 121, 34-57.
- [6] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC advances*, 6, 68261-68291.
- [7] Ye, M., Zhang, Z., Zhao, Y. & Qu, L. (2018). Graphene platforms for smart energy generation and storage. *Joule*, 2, 245-268.
- [8] Yang, Q., Xu, Z. & Gao, C. (2018). Graphene fiber based supercapacitors: Strategies and perspective toward high performances. *Journal of energy chemistry*, 27, 6-11.

3.5. Adaptación del artículo: Influencia de la variación de la humedad sobre la conductividad de un tejido celulósico recubierto con grafeno

Artículo publicado en: Ruiz-Calleja, T., Bonet-Aracil, M., Gisbert Paya, J., & Bou-Belda, E. (2020). Influencia de la variación de la humedad sobre la conductividad de un tejido celulósico recubierto con grafeno. *Revista de Química e Industria Textil*, 234, 24-27.

Resumen

La funcionalización de tejidos mediante la adición de nuevos materiales es un ámbito con enorme potencial que permite dotar a los tejidos de nuevas capacidades para permitir su uso en nuevas aplicaciones como los textiles inteligentes. Uno de estos materiales es el grafeno, que ha suscitado un gran interés en los últimos años gracias a las propiedades tan interesantes que presenta en cuanto a conductividad, tanto térmica como eléctrica. En este artículo se presenta un estudio realizado sobre un tejido celulósico recubierto con una pasta que contiene grafeno, para analizar su conductividad eléctrica y la influencia que tiene sobre esta la humedad.

3.5.1. Introducción

La popularización del grafeno desde su descubrimiento en 2004, alentada por el reconocimiento con el premio Nobel a los responsables de dicho hallazgo [1], ha propiciado su incursión en numerosos campos de investigación como son la electrónica [2], la producción y almacenamiento de energía [3] y, en menor medida, el ámbito de los textiles, con el objetivo de permitir su funcionalización mediante la adición de este novedoso producto, descrito como un panal de abejas de átomos de carbono dispuestos en dos dimensiones [4].

Entre sus propiedades más interesantes destacan su excelente conductividad, tanto térmica como eléctrica, así como su elevada resistencia [5-7]. Por otro lado, se han descrito comportamientos hidrofóbicos que pueden afectar al rendimiento de los productos desarrollados mediante la incorporación de este material [8].

En este estudio se investiga la influencia que presenta la variación de la humedad del ambiente en las propiedades eléctricas de un tejido celulósico recubierto con una pasta que contiene grafeno en su formulación.

3.5.2. Experimental

3.5.2.1. Materiales

Para esta investigación, se utilizó un tejido 100% de algodón con un gramaje de 210 g/m² y blanqueado químicamente en un proceso industrial. El grafeno fue suministrado por Innovatec SC, S.L. La pasta de recubrimiento se obtuvo utilizando los siguientes productos, todos ellos suministrados por Archroma:

- Resina de poliuretano Lurapret N-DPS,
- Espesante Lutexal CSN y
- Agente antiespumante Antimussol HT2S.

3.5.2.2. Métodos

La deposición de la pasta de recubrimiento sobre el textil se realizó usando una rasqueta ajustable fijada en 1 mm y un marco metálico que permite fijar el tejido.

Tras el recubrimiento, el tejido se secó en un horno a 60° C seguido de un tratamiento térmico realizado durante 3 minutos a una temperatura de 145° C para garantizar el curado de la resina.

Obtención de la pasta de recubrimiento

Se preparó una pasta de recubrimiento compuesta por:

Tabla 3.5.1. Composición pasta recubrimiento

Producto	Cantidad (g/Kg)
Lurapret N-DPS	400
Lutexal CSN	15
Antimussol HT2S	1,5
Grafeno	25
Agua destilada	558,5

Caracterización de las superficies

Para la caracterización morfológica, se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM (ULTRA 55, ZEISS), empleando un voltaje de aceleración de 2kV en las superficies a analizar de cada una de las muestras. Las muestras, con el fin de obtener la conductividad necesaria habían sido recubiertas previamente por una capa de oro.

Evaluación de la conductividad eléctrica e influencia de la humedad

Para la evaluación de la conductividad eléctrica de la muestra analizada se ha empleado un multímetro digital - 600V ac, 10A ac, CAT III, fabricado por RS Pro.

Para analizar la influencia de la humedad se ha empleado un desecador de vidrio con desecante de cloruro cálcico.

3.5.3. Resultados

3.5.3.1. Caracterización de las superficies

Con el objetivo de visualizar la superficie del sustrato textil recubierto, en la figura 3.5.1 se muestra una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido FESEM.

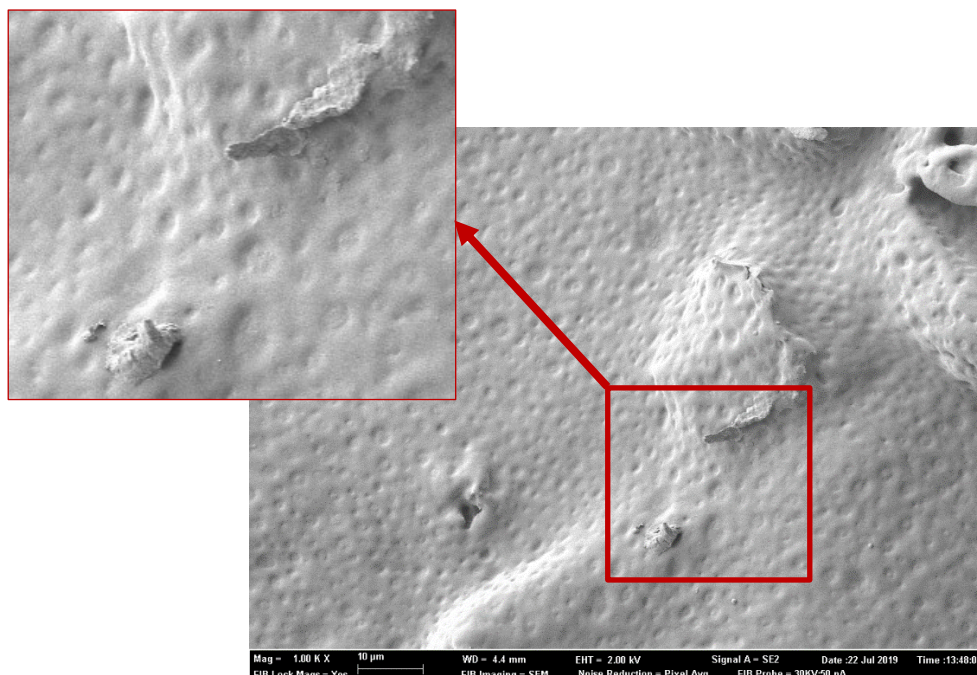


Figura 3.5.1. Imágenes FE-SEM de la muestra analizada a 500x

En la Figura 3.5.1 se puede observar que la superficie obtenida mediante el recubrimiento con la pasta de poliuretano presenta cierta porosidad.

También se perciben láminas de grafeno (aplicadas en un 0,25 %spf) En ciertas zonas que no están recubiertas por completo por la resina.

3.5.3.2. Evaluación de la conductividad eléctrica e influencia de la humedad

Antes de introducir el tejido recubierto en el desecador, este presentaba una resistencia de 506Ω con una oscilación de $\pm 10 \Omega$.

Una vez introducido el tejido en el desecador (con una humedad inferior al 3%), la medida de resistencia comenzó a descender paulatinamente hasta llegar a estabilizarse en 393Ω pasadas aproximadamente dos horas desde el inicio del experimento. Durante las veintidós horas siguientes, la medida apenas sufrió variaciones, hasta completar un total de veinticuatro horas dentro del desecador.

En el momento en que el desecador se abrió, la medida de resistencia volvió a incrementarse y a presentar, de nuevo, la inestabilidad registrada antes de introducir la muestra en el desecador.

3.5.4. Conclusiones

A la vista del comportamiento experimentado por el tejido recubierto con grafeno relativo a la modificación de la resistencia registrada por el multímetro, antes, durante y después de su paso por el desecador, resulta pertinente afirmar que el incremento de la humedad en el ambiente reduce la conductividad eléctrica de las muestras estudiadas.

Por un lado, la presencia de agua normalmente incrementa la conductividad debido a las sales que contiene, sin embargo, en este caso, el comportamiento obtenido es completamente opuesto al que cabría esperar, debido a la naturaleza hidrófoba del grafeno.

Por otro lado, el tejido celulósico es capaz de retener la humedad por lo que esto también afectará al rendimiento del grafeno y hace fundamental tener en cuenta las propiedades de los sustratos textiles que se van a funcionalizar.

Asimismo, se estima que la porosidad de la superficie del recubrimiento, observada en la figura 3.5.1, puede facilitar la retención de humedad en la muestra e incrementar así su influencia sobre la conductividad del grafeno.

En definitiva, las propiedades que aporta el grafeno a los tejidos son sumamente interesantes, pero resulta imprescindible tener en cuenta que estas pueden verse afectadas por diversos factores, como la humedad en este caso.

Referencias

- [1] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In P. Rodgers (Ed.), *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). World Scientific.
- [2] Sun, Z. K. (2020). The Potential of Graphene in Electronic Applications. *Materials Science Forum* (121-130).
- [3] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8, 3498-3502.
- [4] Dubey, M., Nambaru, R., Ulrich, M., Ervin, M., Nichols, B., Zakar, E., Nayfeh, O. M., Chin, M., Birdwell, G. & O'Regan, T. (2012). Graphene-based Nanoelectronics (FY11). *ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD*, 1-76.
- [5] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, 109-162.
- [6] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10, 569-581.
- [7] Ovid'Ko, I. A. (2013). Mechanical properties of graphene. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 34, 1-11.

- [8] Smith, A. D., Elgammal, K., Niklaus, F., Delin, A., Fischer, A. C., Vaziri, S., Forsberg, F., Råsander, M., Hugosson, H. & Bergqvist, L. (2015). Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7, 19099-19109.

3.6. Adaptación de la comunicación: Evaluation of graphene washing fastness on cellulose fabric and method to improve it

Comunicación publicada en: Ruiz-Calleja, T., Bonet-Aracil, M., Gisbert Paya, J., & Bou-Belda, E. (2019). Evaluation of graphene washing fastness on cellulose fabric and method to improve it. *Annals of the University of Oradea. Fascicle of Textiles, Leatherwork*

Abstract

Graphene is a recently discovered material that has attracted a great deal of attention in numerous fields, from electronics to textiles, including medicine and energy harvesting. Its use confers interesting properties to conventional textile substrates, providing them with great versatility and the opportunity to explore new areas and applications beyond their common uses. Despite the many properties it shows, it also faces some challenges regarding critical issues such as its stability throughout the procedures the textile is subjected to, such as rubbing, ironing or washing. In this study, the washing fastness of a cellulosic textile substrate to which a stamping paste containing graphene had previously been applied was evaluated. After evaluating the behaviour of the samples after the washings by means of chromatic coordinates and the ISO 105:C06 Color fastness to domestic and commercial laundering, it came to our attention the deficient behaviour of the

graphene regarding washing fastness. In order to improve it, a heat treatment was applied, which led to a significant increase of washing fastness behaviour of the samples with graphene printing, compared to non-treated samples. In this research, an efficient and affordable method to improve graphene's stability onto cellulosic textile substrates that can be carried out with common laboratory equipment is provided.

3.6.1. Introduction

Graphene is the name given to a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two-dimensional (2-D) honeycomb lattice, first isolated in 2004. Graphene exhibits high electron and hole mobility, high thermal conductivity, as well as other features such as extremely high tensile strength, flexibility, stretchability and superior radiation hardness [1-3].

Possible applications of graphene materials include: flexible electronics, photonics and optoelectronics, spintronics, composite materials, energy generation and storage, biomedical applications, sensors, etc. [4-11].

There are four basic methods used for graphene synthesis: chemical vapor deposition; epitaxial growth of graphene on electrically insulating substrates; mechanical exfoliation of graphene from bulk graphite and reduction of graphene derivatives such as graphene oxide [12].

Mainly, three methods have been developed to produce graphene-based fabrics/yarns. The first one is the coating of fabrics/yarns with graphene materials such as graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, etc. The second one consists in the chemical vapor deposition process of graphene on a metallic mesh (Cu normally) that is later removed by an acid treatment, remaining the graphene-fabric structure, these types of fabrics are named graphene woven fabrics. And the third one, includes the production of graphene fibers and its application on fabrics [4].

In the past few years, graphene applications within textile industry have gained researchers' attention and keep growing in number each year. Some examples of its usefulness comprise cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide [13], graphene nanoribbon coated flexible and conductive cotton

fabric [14] and hydrophobic cotton textile surfaces using an amphiphilic graphene oxide coating [15] amongst others [16-21].

Nevertheless, it needs to be taken into consideration that textiles need to be able to undergo intense procedures such as washing or drying and keep their properties reasonably intact in order to last all their service life with a proper performance. Even though this is a critical issue to ensure graphene’s industrial usage expansion, few researches have been focused on improving graphene’s stability onto textile substrates so the lack of investigation within this area led us to develop an easily reproducible method to improve washing fastness on cellulose fabric.

3.6.2. Materials and methods

3.6.2.1. Fabric

For this research, a 100% cotton fabric with a grammage of 210 g/m² and chemically bleached in an industrial process was used.

3.6.2.2. Chemicals

Graphene was supplied by Innovatec SC, S.L. To obtain the printing paste, the following products were used:

- Lutexal CSN and Luprintol SE, supplied by Archroma
- Resin Center BC, supplied by Color-Center S.A.
- Ammonia 28%, supplied by Prolabo.

3.6.2.3. Procedure for graphene deposition onto fabric

Table 3.6.1. Printing paste composition

Product	Quantity (g)
Lutexal CSN	20
Resin Center BC	10
Luprintol SE	10
Ammonia	10
Distilled water	950
Graphene	12

Graphene deposition onto fabric was carried out by means of hand printing using the recipe in Table 3.6.1.

3.6.2.4. Washing test materials and procedure

Washing fastness was evaluated by a laundry according to the standard ISO 105:C06 for 30 minutes at 40° C. Treated sample was conveniently covered by a multifibre fabric.

3.6.2.5. Thermal treatment

Graphene-printed fabric samples were oven-dried at 100°C until completely dried. In order to improve washing fastness of graphene, a thermal treatment was applied to certain fabric samples for 3 minutes at 150°C.

3.6.2.6. Color coordinate evaluation

In order to objectively compare color difference measurements, the chromatic coordinates (CIE L *, a *, b *) of the CIELAB color space of the dyed samples were obtained using a MINOLITA CM-3600d reflection spectrophotometer. UV energy was included. The measurements were made with the standard observer CIE-Lab 10° and the standard illuminant D65. According to ISO 105 J01:2000 Textiles -- Tests for color fastness -- Part J01: General principles for measurement of surface color

On the other hand, the color difference of the samples was obtained according to the following equation:

$$\text{Color difference } (\Delta E^*) = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (\text{Equation 3.6.1})$$

Where $\Delta L^* = L^* \text{ non treated fabric} - L^* \text{ treated fabric}$; $\Delta a^* = a^* \text{ non treated fabric} - a^* \text{ treated fabric}$; $\Delta b^* = b^* \text{ non treated fabric} - b^* \text{ treated fabric}$; "L *" describes the luminosity, "a *" measure of red-green hues, "b *" measure of blue-yellow shades. It should be noted that three measurements were made for each sample and the mean value was calculated.

3.6.3. Results and discussions

3.6.3.1. Visual comparison

Samples obtained after printing showed a considerable change in color as they were completely black.

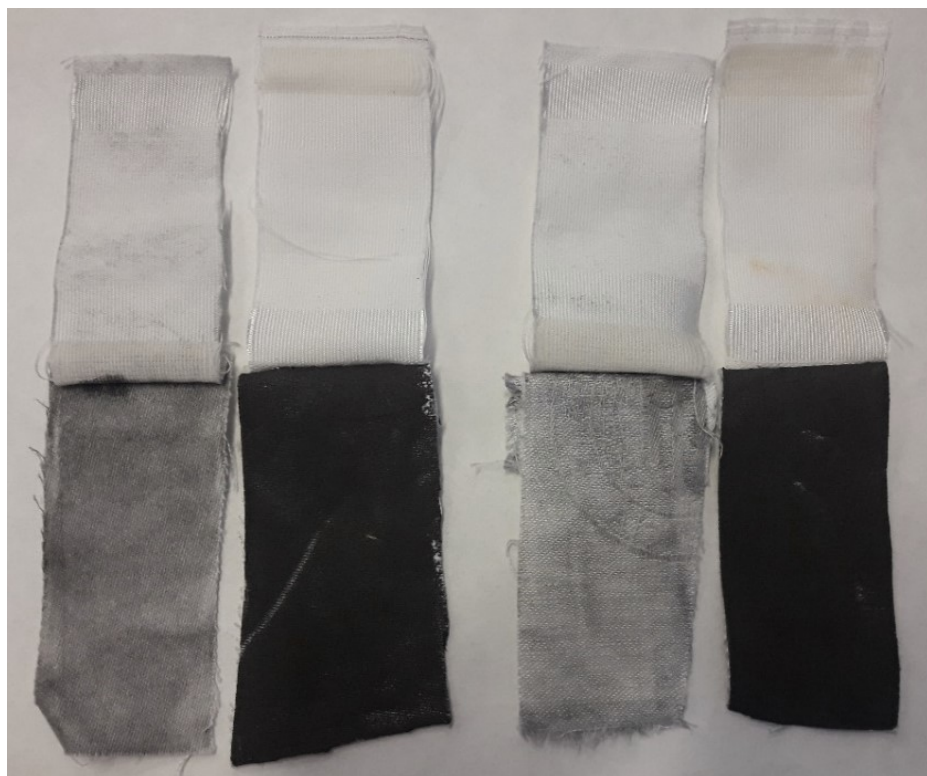


Figure 3.6.1. (From left to right) EG12-1-1000 without thermal treatment washed, EG12-1-1000 with thermal treatment washed, EG12-2-1000 without thermal treatment washed, EG12-2-1000 with thermal treatment washed

At a glance, the contrast between treated and non-treated samples is quite noticeable, as it can be observed in Figure 3.6.1, where it seems quite evident that color of thermal treated samples remains almost intact, while non-treated samples lose a large amount of the stamping paste, thus reducing efficiency of graphene properties.

Not only have the non-treated samples lost more graphene than the treated ones, but also an important difference in the discharge towards the control tissue has been detected between them, with non-treated samples staining the control tissue slightly more than thermal treated samples.

3.6.3.2. Color coordinates

The chromatic coordinates obtained for each of the samples and the color differences are given in the following chart, where the abbreviation TT stands for thermal treatment and W for washed.

Table 3.6.2. Chromatic coordinates for examined samples

Sample	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Original fabric	93,228	-0,1247	4,406				
EG12-1-1000	29,6818	0,082	0,0536	-63,5462	0,2067	-4,3524	63,6954
EG12-1-1000-W	54,4692	-0,3646	-0,0455	-38,7588	-0,2399	-4,4515	39,0143
EG12-1-1000-TT-W	30,2406	0,0408	0,0188	-62,9873	0,1654	-4,3872	63,1402
EG12-2-1000	30,5858	0,0087	0,1039	-62,6422	0,1334	-4,302	62,7899
EG12-2-1000-W	67,5212	-0,5945	1,4332	-25,7067	-0,4698	-2,9728	25,8823
EG12-2-1000-TT-W	30,5086	0,0291	-0,1562	-62,7194	0,1538	-4,5621	62,8853

Checking the results obtained in the measurement of color, an important variation in the value of the luminosity is observed. Thermal-treated samples hardly show a difference in luminosity after washing, while in untreated samples this value increases remarkably, which indicates they are close to the value of the original tissue without stamping, having lost much of the deposited graphene.

3.6.3.3. Washing fastness evaluation

Once the samples had been washed and dried, it was compulsory to evaluate them considering both the color degradation (fade) and the stain on multifibre fabric.

Table 3.6.3. Color fastness to washing for tested samples

Sample		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
EG12-1	Stain	4	4	4-5	4	4	4
	Fade			1-2			
EG12-1 TT	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade			4-5			
EG12-2	Stain	4	4	4-5	4	4	4
	Fade			1-2			
EG12-1 TT	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade			4-5			

According to the color fastness values, it is clearly observed the thermal treatment practically does not allow to miss graphene particles during the laundry, so a better performance of graphene is expected in this case; whereas samples without thermal treatment have missed a wide quantity of the printed graphene, consequently reducing the efficiency of properties given to the textile substrate by the graphene.

Moreover, as there is no affinity between graphene and the fibres, the stain on the multifibre fabric is not far away from the 5 value in non-treated samples but it is better in thermal treated samples, given the fact that there is almost no graphene miss that could stain the control tissue.

3.6.4. Conclusions

The main conclusion deduced from this research is that, when the proper amount of heat is applied, the printing paste cures, thus binding the graphene to the textile substrate. This leads to an outstanding improvement of washing fastness of the thermal treated samples.

Furthermore, being able to preserve almost all of the graphene applied to the textile substrate implies a better conservation of the properties provided by graphene deposition, such as its influence on thermal and electrical conductivity.

This research article demonstrates a fast, affordable and easily reproducible method to improve washing fastness of cellulose textiles with graphene, using common laboratory equipment, so it can be used at an industrial level, increasing graphene suitability for textile applications and its commercial worthiness.

In summary, it can be said that this study will expand the scope of graphene and open new research lines about its applications on cellulose fabrics.

References

- [1] Dubey, M., Nambaru, R., Ulrich, M., Ervin, M., Nichols, B., Zakar, E., ... & O'Regan, T. (2012). Graphene-based Nanoelectronics (FY11) (No. ARL-TR-5873). ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD.
- [2] Ioniță, M., Vlăsceanu, G. M., Watzlawek, A. A., Voicu, S. I., Burns, J. S., & Iovu, H. (2017). Graphene and functionalized graphene: extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. *Composites Part B: Engineering*, 121, 34-57.
- [3] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 11-19).
- [4] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC Advances*, 6(72), 68261-68291.

- [5] Shateri-Khalilabad, M., & Yazdanshenas, M. E. (2013). Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene. *Carbohydrate polymers*, 96(1), 190-195.
- [6] Kim, H., & Ahn, J. H. (2017). Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon*, 120, 244-257.
- [7] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.
- [8] Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H. (2013). Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224.
- [9] Ghosh, D., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., ... & Lau, C. N. (2008). Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15), 151911.
- [10] Brownson, D. A., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11), 4873-4885.
- [11] Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 116(9), 5464-5519.
- [12] Koratkar, N. A. (2013). *Graphene in composite materials: Synthesis, characterization and applications*. DEStech Publications, Inc
- [13] Ren, J., Wang, C., Zhang, X., Carey, T., Chen, K., Yin, Y., & Torrisi, F. (2017). Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide. *Carbon*, 111, 622-630.
- [14] Gan, L., Shang, S., Yuen, C. W. M., & Jiang, S. X. (2015). Graphene nanoribbon coated flexible and conductive cotton fabric. *Composites science and technology*, 117, 208-214.
- [15] Tissera, N. D., Wijesena, R. N., Perera, J. R., de Silva, K. N., & Amaratunge, G. A. (2015). Hydrophobic cotton textile surfaces using an amphiphilic graphene oxide (GO) coating. *Applied Surface Science*, 324, 455-463.
- [16] Sahito, I. A., Sun, K. C., Arbab, A. A., Qadir, M. B., & Jeong, S. H. (2015). Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC. *Electrochimica Acta*, 173, 164-171.
- [17] Shateri-Khalilabad, M., & Yazdanshenas, M. E. (2013). Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene. *Carbohydrate polymers*, 96(1), 190-195.
- [18] Zhou, Q., Ye, X., Wan, Z., & Jia, C. (2015). A three-dimensional flexible supercapacitor with enhanced performance based on lightweight, conductive graphene-cotton fabric electrode. *Journal of Power Sources*, 296, 186-196.
- [19] Shateri-Khalilabad, M., & Yazdanshenas, M. E. (2013). Preparation of superhydrophobic electroconductive graphene-coated cotton cellulose. *Cellulose*, 20(2), 963-972.
- [20] Xu, L. L., Guo, M. X., Liu, S., & Bian, S. W. (2015). Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors. *RSC Advances*, 5(32), 25244-25249.
- [21] Zhao, J., Deng, B., Lv, M., Li, J., Zhang, Y., Jiang, H., ... & Fan, C. (2013). Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics. *Advanced healthcare materials*, 2(9), 1259-1266.

3.7. Adaptación de la comunicación: Optimización del proceso de impregnación para la aplicación de grafeno sobre tejidos de algodón

Comunicación publicada en: Gisbert Paya, J., Ruiz-Calleja, T., Bou-Belda, E. & Díaz-García P. (2019). Optimización del proceso de impregnación para la aplicación de grafeno sobre tejidos de algodón. En *VII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias*.

Resumen

El grafeno es uno de los materiales más polifacéticos de los últimos años, destacando en aplicaciones como el almacenamiento y generación de energía o dispositivos electrónicos. Su incorporación en los textiles es un campo de estudio sumamente prometedor, ya que permite conferir a los tejidos diversas propiedades, tales como conductividad eléctrica o térmica. Para la presente investigación, se han propuesto cuatro dispersiones con formulaciones diferentes para determinar cuáles son las características más convenientes a la hora de realizar una impregnación con grafeno de manera que se obtenga una deposición uniforme del mismo. Para mayor referencia, se ha realizado una comparativa entre el comportamiento de textiles celulósicos y de poliéster, en los que se ha evaluado el porcentaje de absorción, conocido como pick up, y las coordenadas cromáticas.

3.7.1. Introducción

Se denomina grafeno a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente agrupados en una estructura de panal de abejas bidimensional, aislada por primera vez en 2004 por Geim y Novoselov [1].

Entre las propiedades que se le atribuyen, destacan su elevada movilidad de electrones, alta conductividad térmica, propiedades mecánicas excepcionales [2] así como un comportamiento hidrófobo [3].

En cuanto a la aplicación del grafeno en ámbito textil, su incorporación a los tejidos se puede realizar de diversas formas. Los procedimientos más habituales son: recubrimiento de los tejidos, deposición química de vapor sobre una malla metálica, que posteriormente se elimina para dejar únicamente el grafeno y, por último, también pueden fabricarse fibras de grafeno [4].

3.7.2. Experimental

3.7.2.1. Materiales

Para esta investigación se emplean dos sustratos textiles de distintas características:

- Tejido celulósico 100% con un gramaje de 210 g/m², compuesto por algodón y lino, blanqueado químicamente en un proceso industrial.
- Tejido 100% poliéster con un gramaje de 150 g/m²

Se utiliza el grafeno suministrado por Innovatec SC, S.L. Para la humectación previa de los sustratos textiles se emplea Proindeter MRL. En dos de las dispersiones elaboradas se ha utilizado Resina Center BC, suministrada por Color-Center S.A.

3.7.2.2. Obtención de las dispersiones

Tabla 3.7.1. Composición de las dispersiones empleadas

	Grafeno (g/L)	Resina (g/L)
Dispersión 1	5	0
Dispersión 2	10	0
Dispersión 3	5	10
Dispersión 4	10	10

Para la impregnación de los tejidos, se realizan cuatro formulaciones con las proporciones indicadas en la tabla 3.7.1.

3.7.2.3. Impregnación de los tejidos

Como paso previo a la impregnación, los tejidos se sumergen durante 5 minutos en una disolución de 2 g/L de humectante.

Las muestras son impregnadas mediante fulardado y posteriormente secadas en estufa durante 3 minutos a 150°C.

3.7.2.4. Determinación del pick up

Para determinar el pick up o porcentaje de producto que han absorbido las muestras, se emplea la siguiente fórmula:

$$Pick\ up = \frac{Peso\ humedo - Peso\ seco}{Peso\ seco} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.7.1})$$

Mediante esta ecuación, y conociendo el porcentaje de grafeno presente en cada dispersión, se podrá estimar la cantidad teórica de grafeno depositada en cada muestra.

3.7.2.5. Evaluación de las coordenadas cromáticas

Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) del espacio de color CIELAB de las muestras tintadas fueron obtenidas con el espectrofotómetro de reflectancia MINOLTA S.A modelo CM-3600d con el observador estándar 10° y el iluminante D65.

El estudio de color está basado según la norma UNE EN ISO 105 J01:2000 – Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies (ISO 105-J01:1997).

La diferencia de color de las muestras tintadas respecto a la muestra de tejido sin estampar (Blanco) fue obtenida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3.7.2})$$

Donde $\Delta L = L^* \text{ sin tintar} - L^* \text{ tintada}$; $\Delta a^* = a^* \text{ sin tintar} - a^* \text{ tintada}$; $\Delta b^* = b^* \text{ sin tintar} - b^* \text{ tintada}$; “L*” describe la luminosidad, “a*” medida de matices rojo-verde, “b*” medida de matices azul-amarillo.

3.7.2.6. Evaluación de las solideces al lavado

La solidez al lavado se evaluó de acuerdo con la norma ISO 105:C06, lavando durante 30 minutos a 40° C utilizando tejido testigo SDC Multifibre DW, según norma BS EN ISO 105 F10, suministrado por SDC Enterprises Limited.

3.7.3. Resultados y discusión

3.7.3.1. Determinación del pick up

En la siguiente tabla se presentan los valores de pick up así como la estimación de la cantidad de grafeno presente en cada muestra.

Tabla 3.7.2. Resultados del pick up

Sustrato	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Pick Up (%)	Cantidad Grafeno (g)
Poliéster				
Dispersión 1	6,20	11,05	78,23	0,24
Dispersión 2	6,03	10,64	76,45	0,46
Dispersión 3	5,83	10,32	77,02	0,22
Dispersión 4	6,19	10,93	76,58	0,47
Celulósico				
Dispersión 1	7,83	14,58	86,21	0,34
Dispersión 2	7,55	14,25	88,74	0,67
Dispersión 3	7,31	13,57	85,64	0,31
Dispersión 4	7,62	14,20	86,35	0,66

Se observa una clara diferencia entre el porcentaje de absorción del sustrato de poliéster y del sustrato celulósico, dada la diferente hidrofiliidad de ambas composiciones. Por otro lado, las diferencias de absorción entre las dispersiones con resina y sin ella no resultan significativas en cuanto a cantidades, pero, en el apartado de conclusiones, veremos que hay un efecto que influye en la dispersión y posterior absorción de grafeno por parte de las muestras con resina de manera que la estimación de la proporción de grafeno no se corresponde con la cantidad real.

3.7.3.2. Evaluación de las coordenadas cromáticas

A continuación, se presentan los valores obtenidos para las coordenadas cromáticas de las muestras estudiadas, tanto poliéster, como algodón, tras la aplicación de las diferentes dispersiones, así como después de un ciclo de lavado.

Tabla 3.7.3. Coordenadas cromáticas de las muestras de poliéster

Muestra	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
PES Blanco	83,4135	-0,7349	0,4854				
Disp. 1	67,541	-0,3506	-0,5502	-15,8725	0,3843	-1,0356	15,9109
Disp. 2	61,6593	-0,5113	-0,5063	-21,7541	0,2237	-0,9917	21,7779
Disp. 3	71,597	-0,509	-0,1288	-11,8164	0,2259	-0,6142	11,8345
Disp. 4	71,0137	-0,598	-0,7585	-12,3997	0,137	-1,244	12,4627

Tabla 3.7.4. Coordenadas cromáticas de las muestras de algodón

Muestra	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*ab
Co. Blanco	81,3508	-0,7679	1,6568				
Disp. 1	73,9309	-0,6655	0,4123	-7,42	0,1024	-1,2445	7,5243
Disp. 2	69,6074	-0,7873	0,9085	-11,7434	-0,0193	-0,7484	11,7673
Disp. 3	74,7372	-0,9475	2,0312	-6,6137	-0,1796	0,3744	6,6267
Disp. 4	72,241	-0,6512	0,8165	-9,1098	0,1168	-0,8403	9,1492

Al analizar las coordenadas cromáticas obtenidas para cada muestra, se observa que los cambios más importantes se han producido en la variable que refleja la luminosidad de la muestra, la L*. Sin embargo, en las dispersiones 3 y 4, donde se esperaba que la dispersión 4 presentase un valor de luminosidad inferior a la dispersión 3, debido a que contenía mayor porcentaje de grafeno, encontramos que los valores resultan similares e, incluso, opuestos a lo previsto en algunos casos.

3.7.4. Conclusiones

En primer lugar, cabe destacar la complejidad que presenta la elaboración de dispersiones con grafeno, dada su elevada hidrofobicidad y su tendencia a precipitar.

Por otro lado, también es interesante señalar la considerable diferencia de absorción manifestada entre ambos sustratos, lo que implica que la cantidad de grafeno absorbida por el tejido más hidrófilo sea notablemente superior.

Sin embargo, el hallazgo más interesante de esta investigación es el que suponen las muestras realizadas con las dispersiones que incluyen resina, ya que presentan una luminosidad mayor a la esperada, es decir, han absorbido menor cantidad de grafeno de la que se estimaba con el pick up, siendo este efecto mucho más intenso en la dispersión 4, que en la 3, y esto es debido a que, por efecto de la presencia de la resina, se forman cúmulos de grafeno, que hacen que su deposición sobre el tejido se realice de una forma sumamente heterogénea.

En definitiva, para el proceso de impregnación de tejidos con grafeno, es conveniente humectar los textiles previamente, así como evitar el uso de productos que puedan reducir la dispersión del grafeno en el medio acuoso.

Como futuras líneas de investigación se plantea la incorporación de productos dispersantes que mejoren la homogeneidad de las dispersiones y, por ende, la deposición del grafeno sobre los sustratos textiles.

Referencias

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- [2] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In P. Rodgers (Ed.), *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19). World Scientific.
- [3] Leenaerts, O., Partoens, B. & Peeters, F. M. (2009). Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Physical Review B*, 79, 235440.
- [4] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC advances*, 6, 68261-68291.

3.8. Adaptación de la comunicación: Estudio comparativo de la disipación de calor de los tejidos de algodón tratados con grafeno o con PCM

Comunicación publicada en: Gisbert Paya, J., Ruiz-Calleja, T., Bou-Belda, E. & Díaz-García P. (2019). Estudio comparativo de la disipación de calor de los tejidos de algodón tratados con grafeno o con PCM. En *VII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias*.

Resumen

En la presente investigación se realiza un estudio comparativo sobre el comportamiento térmico de tejidos 100% celulósicos a los que se les han aplicado distintos recubrimientos mediante pastas que contienen grafeno o materiales de cambio de fase en su formulación. Para el estudio de las propiedades térmicas de las muestras analizadas se ha empleado una cámara termográfica que ha permitido registrar, tanto la temperatura alcanzada por las mismas, como imágenes de la radiación calorífica emitida durante los ensayos realizados. Finalmente, se verifica la diferencia de comportamiento térmico de los tejidos tratados entre sí, así como frente a los tejidos sin tratar.

3.8.1. Introducción

Los materiales de cambio de fase, también conocidos como PCM, son sustancias que absorben o liberan grandes cantidades de calor latente cuando pasan por un cambio en su estado físico, es decir, de sólido a líquido y viceversa. En un proceso de calentamiento o enfriamiento, este cambio de fase tiene lugar tan pronto como el material alcanza su temperatura de cambio de fase específica. Durante la absorción de calor latente o la liberación de calor latente, la temperatura del PCM permanece constante.

La tecnología para incorporar PCM en estructuras textiles se desarrolló a principios de la década de 1980 por parte de la NASA con el objetivo de mejorar el rendimiento térmico de los trajes espaciales. Hoy en día, los textiles con tratamiento PCM son ampliamente utilizados en prendas y productos para el hogar.

Para incorporar PCM en un producto textil específico, primero se microencapsula o macroencapsula. El PCM microencapsulado se agrega luego a un aglutinante y se aplica a un sustrato textil en forma de recubrimiento. El PCM macroencapsulado se aplica directamente a un sustrato textil mediante recubrimiento o se forma en una fina película que podría laminarse a un sustrato textil [1].

Por su parte, el grafeno es una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente agrupados en una estructura de panal de abejas bidimensional, aislada por primera vez en 2004 [2].

El valor extremadamente alto de conductividad térmica que presenta el grafeno lo sitúa como un excelente material para aplicaciones de almacenamiento de calor, así como para aplicaciones electrónicas que requieran una gestión de la temperatura [3].

La incorporación del grafeno sobre sustratos textiles es bastante más reciente y, actualmente, los métodos más empleados para ello incluyen: recubrimiento de tejidos, deposición química de vapor sobre una malla metálica, habitualmente cobre, que posteriormente se elimina para dejar únicamente el grafeno y fabricación de fibras de grafeno [4].

3.8.2. Experimental

3.8.2.1. Materiales

Para esta investigación se emplea un sustrato textil de material celulósico 100% con un gramaje de 210 g/m² y blanqueado químicamente en un proceso industrial.

Se utiliza el grafeno suministrado por Innovatec SC, S.L. y las microcápsulas de PCM proporcionados por Color-Center S.A.

Para la elaboración de la pasta se utilizan los siguientes productos:

- Lutexal CSN, suministrado por Archroma.
- Resina STK/100, suministrado por Color-Center S.A.

3.8.2.2. Obtención de la pasta

Para la presente investigación, se elabora una pasta cuya formulación se presenta a continuación:

Tabla 3.8.1. Composición de la pasta de recubrimiento

Producto	Cantidad (g/Kg)
Lutexal CSN	30
Resina STK/100	10
Agua destilada	960

Las referencias de cada muestra, así como la concentración de grafeno y PCM empleada se aporta en la Tabla 3.8.2.

Tabla 3.8.2. Formulación de las muestras analizadas

Muestra	Grafeno (g/ Kg)	PCM (g/Kg)
Co-1	0	0
Co-2	10	0
Co-3	25	0
Co-4	0	10
Co-5	0	25

3.8.2.3. Recubrimiento de los tejidos

Las pastas de estampación se aplicaron mediante recubrimiento manual en el laboratorio con la ayuda de una rasqueta y base metálica, de manera uniforme para todo el tejido. Posteriormente, las muestras se introdujeron en la estufa hasta estar completamente secas.

3.8.2.4. Evaluación de la disipación de calor

Para la evaluación del comportamiento térmico de las muestras tratadas, cada una de las muestras fue sometida a la acción de una fuente de calor a 100°C, durante dos minutos, dentro de un recinto a temperatura constante. Se tomaron medidas cada quince segundos. A los dos minutos, se retiró la fuente de calor y se volvieron a tomar medidas cada quince segundos hasta un total de tiempo de ensayo por muestra de cuatro minutos.

Las variaciones en la temperatura experimentadas por los tejidos ensayados se registraron mediante una cámara termográfica modelo Testo 865.

3.8.3. Resultados y discusión

3.8.3.1. Evaluación de la disipación de calor

En la Tabla 3.8.3, se presentan los resultados obtenidos en el ensayo térmico realizado sobre las 5 muestras, así como en una muestra de referencia con el tejido sin tratar, denominada Blanco.

En la Figura 3.8.1 se reflejan las temperaturas registradas de manera comparativa, se observa que el tejido sin recubrir y la muestra recubierta sin carga de PCM ni grafeno, sufren drásticas subidas y bajas de temperatura.

Por otro lado, se distingue con claridad que las muestras que contienen mayor concentración de PCM y grafeno disipan mejor el calor que el resto de las muestras durante la fase de calentamiento a la vez que mantienen durante más tiempo la temperatura al enfriar.

Tabla 3.8.3. Temperaturas alcanzadas por las muestras analizadas

Temperatura (°C)						
t (s)	Blanco	Co-1	Co-2	Co-3	Co-4	Co-5
Calentamiento						
0	24,2	24,0	24,1	24,6	24,6	24,5
15	31,9	30,4	29,8	31,0	31,4	29,7
30	34,7	34,0	32,7	32,5	34,6	33,6
45	36,3	35,8	34,8	33,8	36,2	36,1
60	37,9	37,3	35,8	34,5	37,1	36,4
75	38,2	37,6	36,7	35,7	37,9	36,6
90	38,2	38,1	36,8	36,4	38,5	36,9
105	37,7	38,1	37,9	36,3	38,5	37,1
120	36,6	38,6	37,4	37,2	39,5	37,9
Enfriamiento						
135	29,8	31,8	31,2	31,7	33,0	32,4
150	27,1	28,1	27,9	28,5	29,3	28,9
165	26,5	26,4	26,5	27,0	27,6	27,7
180	25,7	25,3	25,9	26,2	26,7	26,9
195	25,8	25,0	25,5	25,8	26,3	26,5
210	25,5	24,8	24,9	25,5	25,7	26,0
225	24,9	24,9	25,0	25,3	25,6	25,9
240	25,1	24,4	25,2	24,9	25,3	25,5

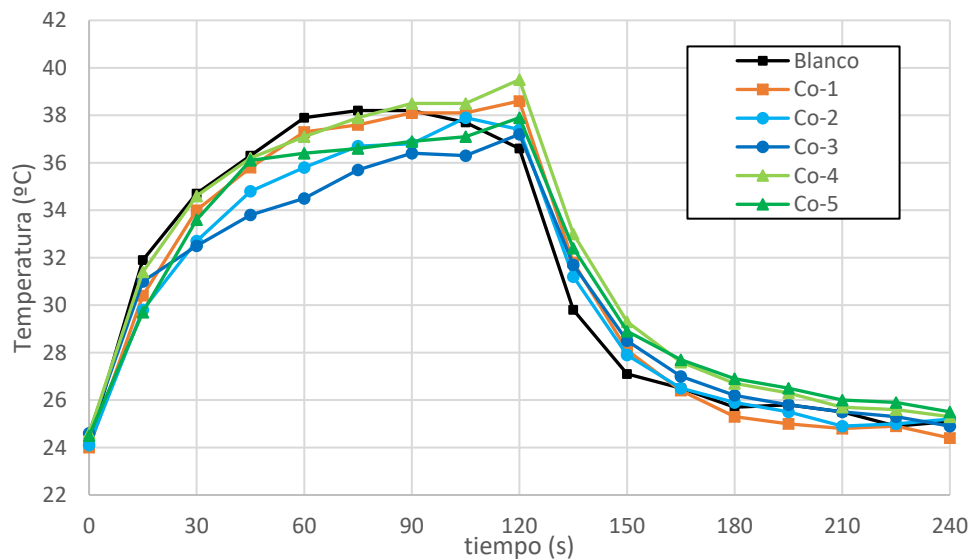


Figura 3.8.1. Comparativa de temperaturas alcanzadas por las muestras analizadas

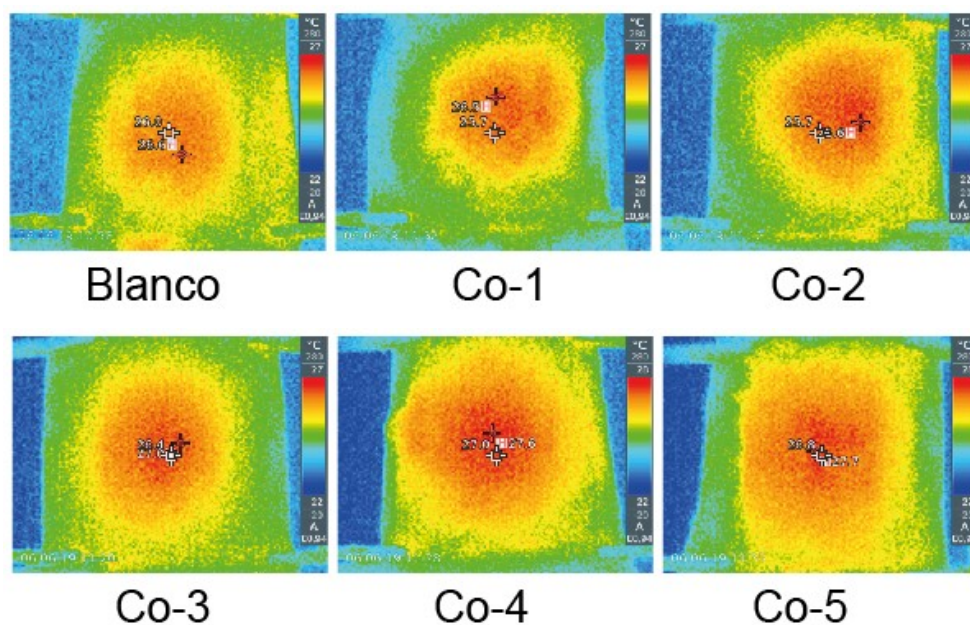


Figura 3.8.2. Imágenes termográficas de las muestras en el segundo 120

Asimismo, a raíz de la observación de las imágenes de la radiación calorífica emitida por cada una de las muestras, se puede extraer una característica muy significativa del comportamiento de los tejidos tratados con PCM, destacando la tendencia a homogeneizar la temperatura en toda la superficie del tejido que presentan, frente a la localización de radiación térmica que se puede ver en el resto de los sustratos analizados, incluyendo los que contienen grafeno.

3.8.4. Conclusiones

En la presente investigación se ha comprobado que la incorporación de PCM y grafeno en textiles resulta un método eficaz para la regulación de la temperatura.

A igualdad de peso, debido a la densidad tan baja que presenta el grafeno, el volumen de grafeno incorporado a la pasta es mayor que el de PCM de manera que su influencia sobre el comportamiento térmico de los tejidos es ligeramente mayor durante el período de calentamiento, mientras que, en la fase de enfriamiento, el poco volumen de PCM incorporado tiene mucho mejor rendimiento.

Por otro lado, se concluye que el efecto de disipación térmica del grafeno se encuentra más localizado en la fuente de calor, mientras que el de los PCM se extiende a toda la superficie.

Como futuras líneas de investigación, se propone estudiar la influencia sobre el comportamiento térmico de los tejidos recubiertos con pasta de recubrimiento que incluya tanto PCM como grafeno en su formulación.

Referencias

- [1] Pause, B. (2010). Phase change materials and their application in coatings and laminates for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (1st ed., pp. 236-250). Woodhead Publishing.
- [2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- [3] Molina, J. (2016). Graphene-based fabrics and their applications: a review. *RSC advances*, 6, 68261-68291.
- [4] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8, 902-907.

Capítulo 4

Discusión de los resultados

Esta tesis tiene como objetivo principal evaluar los procesos de aplicación de grafeno sobre sustratos textiles para potenciar su rendimiento y otorgarles nuevas funcionalidades, como la conductividad eléctrica, analizando los parámetros y técnicas involucradas en el recubrimiento de los tejidos para optimizar el procedimiento.

A lo largo de este capítulo se analizarán los resultados obtenidos al evaluar las muestras desarrolladas, tanto desde la perspectiva del estudio del recubrimiento aplicado, como la variación de propiedades experimentada por los tejidos, con el fin de discernir los métodos más adecuados para la funcionalización de tejidos mediante la aplicación de grafeno.

4.1. Análisis del recubrimiento

Con el objetivo de valorar los parámetros y técnicas más eficaces a la hora de funcionalizar tejidos mediante la aplicación de grafeno, en este apartado se abordan las distintas características que presenta el recubrimiento en función de los materiales y métodos empleados a lo largo de esta investigación.

4.1.1. Métodos de incorporación del grafeno

En el apartado 1.3 de esta memoria se analizan los diferentes métodos que se emplean a la hora de funcionalizar tejidos, que se clasifican en función de la naturaleza del recubrimiento a aplicar [1]. Las partículas de grafeno empleadas para el desarrollo de las muestras se encuentran en estado sólido, constituyendo una masa de polvo sumamente volátil. Además, este polvo no presenta afinidad por las fibras empleadas, por lo que se necesita un agente ligante que permita fijar las partículas conductoras a los tejidos utilizados como sustrato. Es por ello que resulta más conveniente utilizar un recubrimiento fluido que contenga este ligante al que añadir el grafeno y, por lo tanto, se contemplan los métodos que permiten aplicar una pasta o solución al textil. En concreto, la investigación se centra en el recubrimiento por impregnación [2] y el recubrimiento con rasqueta [1, 3], que son dos de las técnicas más empleadas para la funcionalización de tejidos dados su bajo coste, facilidad de procesamiento y capacidad para tratar grandes superficies de tejido, lo que permite su uso a gran escala en aplicaciones comerciales.

Para el recubrimiento de los tejidos por impregnación se emplea la técnica de *pad-coating*, en la que el tejido pasa por un baño que contiene la solución a aplicar y, posteriormente, atraviesa un par de cilindros que elimina el exceso de solución. Al incorporar el grafeno en el baño de impregnación, que ha de presentar baja viscosidad [4], se observa la aparición de aglomerados de nanopartículas y la precipitación del material al fondo del baño, de manera que las muestras obtenidas no presentan un recubrimiento uniforme por lo que se descarta esta técnica para la aplicación del grafeno.

En el caso del recubrimiento mediante rasqueta, se emplea el equipamiento indicado en la Figura 4.1.1, que consiste en una superficie plana con una sujeción a

presión y una rasqueta metálica a 90°, cuya altura puede regularse mediante tornillos micrométricos para controlar la cantidad de material depositado. En este tipo de recubrimientos, la solución a aplicar debe presentar cierta viscosidad (como referencia, el valor de viscosidad para la pasta de recubrimiento de resina acrílica sin incorporar el grafeno se sitúa en 12.51 Pa·s), lo que permite distribuir el grafeno en la solución sin que se produzca la precipitación de las nanopartículas durante el proceso de recubrimiento.

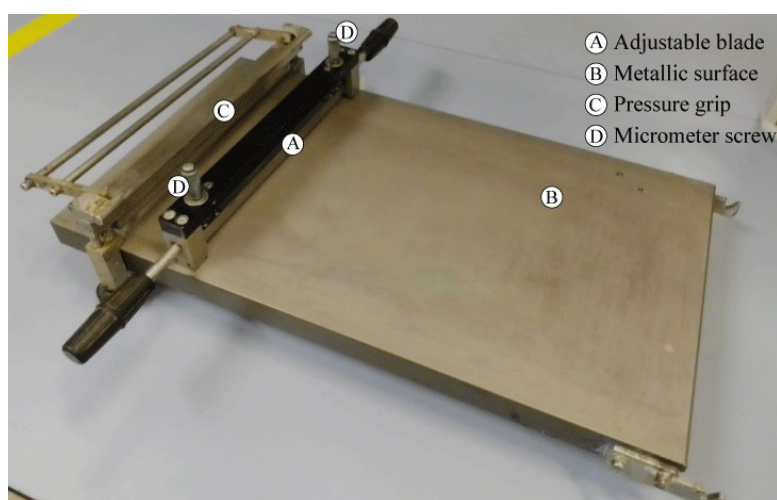


Figura 4.1.1. Equipo para recubrimiento por rasqueta (adaptada de Figure 3.1.3)

Además, la técnica de recubrimiento mediante rasqueta resulta conveniente en aplicaciones donde no se requiere que ambas caras del tejido estén recubiertas, como es el caso de los circuitos eléctricos y la mayoría de los sensores. De esta forma, se reduce el consumo y se controla con mayor precisión la cantidad de material depositado, por lo que la técnica de recubrimiento mediante rasqueta resulta idónea para la funcionalización de tejidos mediante la aplicación de grafeno.

4.1.2. Tipos de resinas empleadas

Para el desarrollo de las muestras estudiadas a lo largo de esta tesis se han empleado dos tipos de resina a la hora de elaborar los recubrimientos: resina acrílica y resina de poliuretano. Ambos materiales presentan propiedades muy diferenciadas, por lo que generan resultados significativamente distintos entre sí cuando se emplean para recubrir los tejidos agregando el grafeno.

En primer lugar, cabe destacar que, al preparar los primeros recubrimientos, se

opta por una formulación basada en las pastas de estampación, utilizando resina acrílica en cantidades sumamente reducidas (un 1% en el conjunto de la pasta) para conseguir adherir las partículas de grafeno al sustrato tratando de minimizar, en la medida de lo posible, los cambios producidos en el tejido como consecuencia de la aplicación de la resina. Las muestras desarrolladas con esta formulación presentan un aspecto áspero y cierta fragilidad al flexionarlas. Por ello, se opta en segundo lugar por una formulación de recubrimiento utilizando resina blanda de poliuretano, que se emplea al 40% siguiendo las instrucciones del fabricante, consiguiendo un tacto mucho más agradable y muy buena flexibilidad y elasticidad.

La repercusión que tienen estas distintas formulaciones en el recubrimiento va más allá del consumo de material e implica un cambio drástico en la estructura de la matriz del recubrimiento en el que se han de dispersar las partículas de grafeno. Mientras que en las muestras con resina acrílica las partículas tienen cierta facilidad para ubicarse de manera que se consigan puntos de contacto entre ellas y la resina prácticamente no interfiere más que como vehículo para aplicar el grafeno sobre el tejido, en las muestras con resina de poliuretano, debido al gran volumen presente, esta recubre las partículas y, en algunos casos, las aísla, de manera que resulta más complejo encontrar puntos de conexión y eso reduce significativamente la conductividad en las muestras de resina de poliuretano frente a las de resina acrílica en igualdad de contenido de grafeno.

Con relación a lo anterior, también se ha detectado que las muestras con resina de poliuretano son un buen punto de partida para desarrollar sensores de presión puesto que su elasticidad permite una rápida recuperación al ejercer una fuerza determinada.

4.1.3. Dispersión del grafeno

Una de las grandes ventajas a la hora de emplear materiales nanométricos compuestos por carbono es la reducida densidad que presentan [5], lo que implica la presencia de un elevado número de nanopartículas incluso con pequeñas cantidades de material. A pesar de la utilidad que esto posee, especialmente en cuanto a que permite la disposición de numerosas partículas formando redes conductoras que facilitan el transporte de la energía, lo cierto es que la presencia de un elevado volumen de grafeno implica cierta complejidad a la hora de dispersar el material en

la solución de recubrimiento. Asimismo, la hidrofobicidad que exhibe el grafeno [6] dificulta su correcta distribución y tiende a generar aglomeraciones de nanopartículas, que repercuten significativamente en la calidad y propiedades del recubrimiento.

A lo largo de esta tesis se han empleado diversos métodos, tanto para conseguir una correcta dispersión del grafeno, como para evaluar la disposición de las partículas y la calidad del recubrimiento obtenido. Los métodos de dispersión empleados incluyen:

- Sonicación mediante ultrasonidos: resulta un procedimiento útil para la dispersión del grafeno en agua, pero pierde eficacia cuando se emplea en la pasta de recubrimiento por su elevada viscosidad.
- Agitación magnética: proporciona buenos resultados al dispersar el nanomaterial cuando la solución tiene baja viscosidad, no obstante, de forma similar a la sonicación mediante ultrasonidos, no es una técnica adecuada para mezclar los componentes del recubrimiento debido a su viscosidad.
- Calandra: debido a la fuerza de cizalla que producen los rodillos se genera una separación de fases en la pasta de recubrimiento que ocasiona resultados indeseados en las muestras.
- Batidora de mano: es una técnica sencilla que permite obtener resultados aceptables, sin embargo, no se consigue una distribución uniforme de las partículas de grafeno en todo el volumen del recubrimiento.
- Agitador toroidal: esta técnica resulta la más idónea de todas las exploradas para una correcta homogeneización de los componentes que forman el recubrimiento.

Para monitorizar la distribución de las partículas conductoras en el recubrimiento se han empleado, por un lado, técnicas de microscopía electrónica y, por otro lado, se ha propuesto como innovación el análisis de las imágenes termográficas obtenidas al calentar los tejidos mediante efecto Joule. En el primero de los casos, se han tomado imágenes SEM y TEM, como las que se muestran en la Figura 4.1.2, que permiten observar ciertas aglomeraciones de grafeno presentes en el recubrimiento.

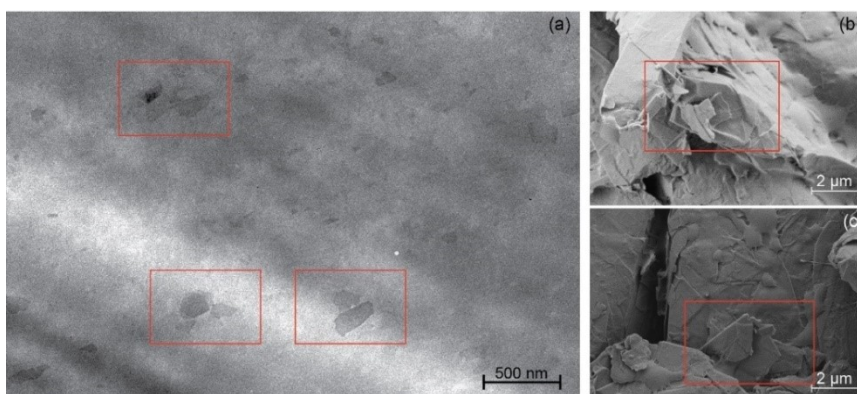


Figura 4.1.2. (a) Imagen TEM y (b), (c) imágenes FE-SEM a 10000X aumentos, marcado en rojo aglomeraciones de partículas de grafeno (adaptada de Figure 3.3.4 y Figure 3.3.6)

Sin embargo, a pesar del elevado nivel de detalle que puede observarse mediante las técnicas instrumentales mencionadas anteriormente, estas no permiten obtener información sobre la distribución de grafeno en todo el recubrimiento. Por este motivo, se propone hacer uso de la capacidad de calentamiento por efecto Joule [7] que presentan las muestras desarrolladas de manera que, al analizar las imágenes obtenidas mediante la cámara termográfica como las de la Figura 4.1.3, es posible conseguir un mapeado de la estructura del recubrimiento que aporta información relevante sobre la distribución de las partículas conductoras, así como posibles aglomerados o defectos, mediante un ensayo no destructivo. Además, tras los experimentos realizados, se concluye que este método de monitorización del recubrimiento proporciona mejores resultados con voltajes elevados y tiempos cortos de exposición ya que, con voltajes bajos o aplicaciones prolongadas de corriente, la propia naturaleza conductora del grafeno hace que el calor se extienda por la superficie, por lo que se torna más complejo identificar áreas con agregados de partículas.

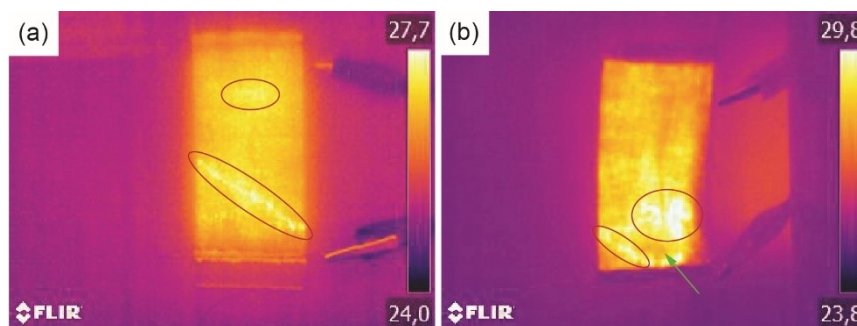


Figura 4.1.3. Imágenes termográficas de las muestras (a) G1.4 y (b) G1.6, en rojo las aglomeraciones y defectos del recubrimiento (adaptada de Figure 3.3.13)

4.1.4. Medición del color

El análisis de las coordenadas cromáticas de los tejidos desarrollados proporciona información, no solo sobre el aspecto visual del recubrimiento, sino que también aporta datos relevantes sobre la resistencia de las muestras ya que la concentración de grafeno no aporta color en cuanto a las coordenadas a^* y b^* , es por ello que influye directamente sobre la coordenada de luminosidad, dando lugar a una línea de tendencia exponencial al examinar la relación entre resistencia eléctrica y L^* , como se ilustra en la Figura 4.1.4. De este modo, estudiando las coordenadas cromáticas de una muestra, se puede estimar el valor de resistencia que presentaría, lo que permite emplear este método como un ensayo no destructivo para conocer el comportamiento eléctrico de los tejidos funcionalizados con grafeno.

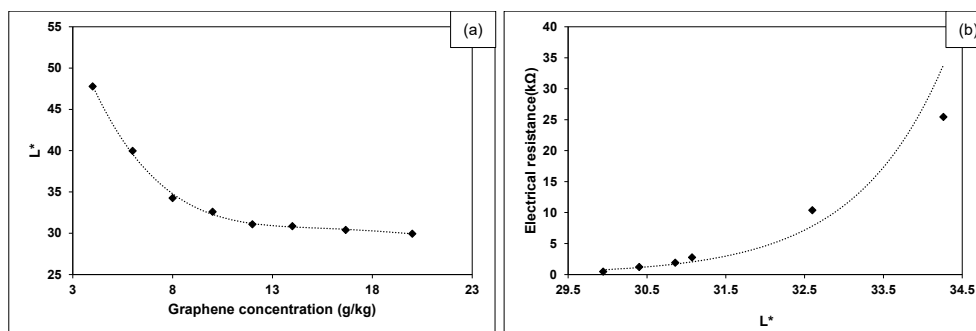


Figura 4.1.4. (a) Relación entre concentración de grafeno y luminosidad y (b) Relación entre luminosidad y resistencia eléctrica

4.1.5. Durabilidad

Para determinar la idoneidad del recubrimiento en aplicaciones más allá del laboratorio, es preciso evaluar la durabilidad de este. Si bien existen numerosos ensayos en el ámbito textil dirigidos a determinar la modificación de propiedades que experimenta un material a lo largo de su vida útil [8], en esta tesis se contemplan tres análisis fundamentales que son, por un lado, la solidez a los lavados y al frote y, por otro lado, la estabilidad térmica que presentan los productos que constituyen las muestras.

4.1.5.1. Solidez a los lavados

La evaluación de la solidez a los lavados determina la necesidad de un tratamiento

térmico para obtener el curado de la resina, tras el cual se obtienen excelentes resultados, como se recoge numéricamente en la Tabla 4.1.1 y gráficamente en la Figura 4.1.5, donde se comparan las muestras con y sin tratamiento térmico.

También se evalúa la resistencia eléctrica que presentan las muestras antes, durante y después de tres lavados siguiendo la norma ISO 105:C06, cuyos resultados se detallan en la Figura 4.1.6.

Tabla 4.1.1. Solidez a los lavados de las muestras analizadas

Sample		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
G0.4	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G0.6	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G0.8	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G1	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G1.2	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G1.4	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G1.6	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		
G2	Stain	5	5	5	5	5	5
	Fade				4-5		

Para la mayoría de las muestras, el aumento de la resistencia tras los lavados se sitúa entre el 23 y el 48% del valor sin lavar, y la mayor parte del incremento tiene lugar a raíz del primer ciclo. Por el contrario, los ciclos de lavado posteriores tienen un impacto mínimo en los valores de resistencia. En el caso de la muestra G2.0 se registra un incremento en la resistencia del 64%, que se asocia principalmente con el hecho de que el valor sin lavar fue significativamente bajo en comparación con el resto de las muestras.

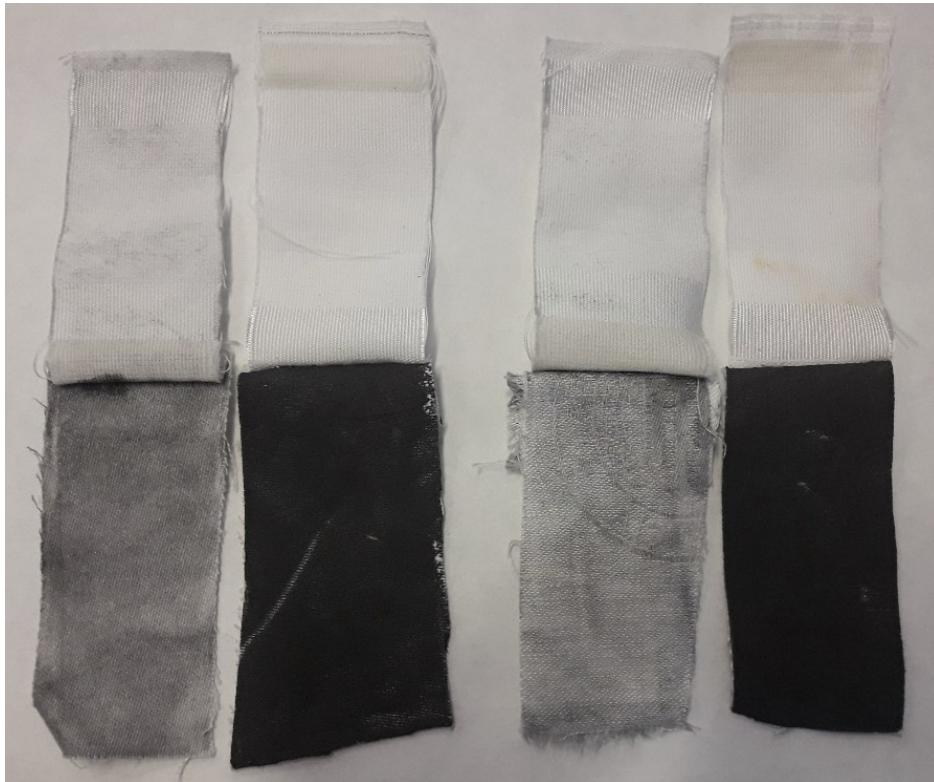


Figura 4.1.5. (De izquierda a derecha) Aspecto tras los lavados de las muestras EG12-1-1000 sin tratamiento térmico, EG12-1-1000 con tratamiento térmico, EG12-2-1000 sin tratamiento térmico, EG12-2-1000 con tratamiento térmico (adaptada de Figure 3.6.1)

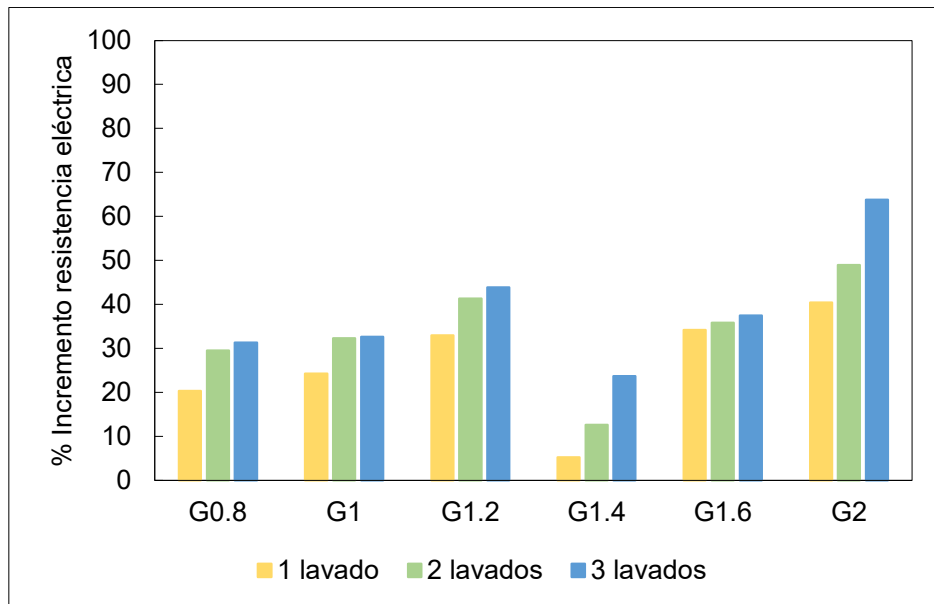


Figura 4.1.6. Porcentaje de incremento de resistencia eléctrica de las muestras tras los lavados comparado con la resistencia eléctrica sin lavar

4.1.5.2. Solidez al frote

La Tabla 4.1.2 recoge los resultados obtenidos para la solidez al frote de las muestras G0.4 a G2.

Tabla 4.1.2. Solidez al frote de muestras recubiertas de GNP (adaptada de Table 3.3.3)

Sample	Fading	Staining
G0.4	4	3/4
G0.6	4	3/4
G0.8	4	3/4
G1	4	3/4
G1.2	4	3/4
G1.4	4	3
G1.6	4	3/4
G2	4	2/3

Asimismo, la Figura 4.1.7 muestra el efecto que produce el ensayo de frote al calentar las muestras mediante efecto Joule y analizar las imágenes termográficas obtenidas, donde se aprecia claramente que las zonas por las que ha pasado el testigo han perdido partículas conductoras, de manera que la temperatura alcanzada por las muestras en esas zonas es significativamente menor a la del resto del recubrimiento.

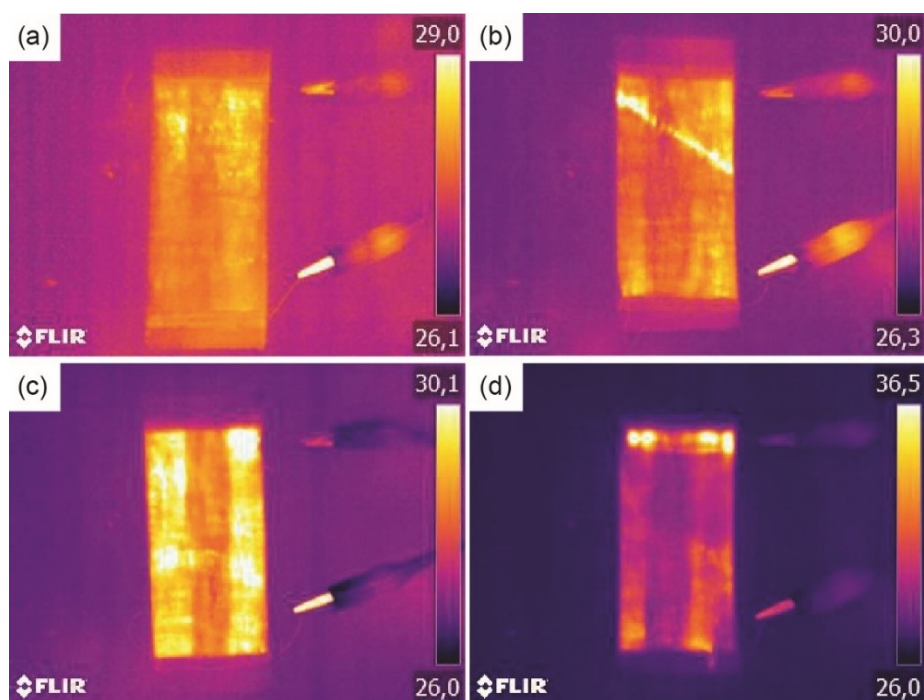


Figura 4.1.7. Imágenes termográficas de las muestras (a) G1.2; (b) G1.4; (c) G1.6; (d) G2; a 40V durante 0.5 segundos, tras solidez al frote (adaptada de Figure 3.3.14)

De estos datos se infiere que la solidez al frote de los tejidos evaluados no resultaría adecuada para una aplicación textil que estuviese sometida a cierta fricción. Para solventar esta problemática, se propone recubrir los tejidos con una capa de pasta de recubrimiento compuesta por poliuretano, que proteja las muestras frente a la degradación por frote y, a su vez, evite que entren en contacto las superficies conductoras con la piel del usuario para prevenir posibles descargas eléctricas, así como la aparición de cortocircuitos en el conjunto. En este caso, sería conveniente evaluar la influencia que puede tener dicho recubrimiento en el comportamiento térmico de los tejidos.

4.1.5.3. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de las muestras G0, G1, G2 y el tejido sin recubrir se evalúa mediante análisis termogravimétrico, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.1.8. A través de este ensayo se determina que las muestras, incluyendo los componentes del recubrimiento y el tejido, son térmicamente estables hasta alcanzar los 300 °C. A partir de ese punto, el conjunto se degrada, mientras que el grafeno permanece como residuo gracias a su elevada resistencia a altas temperaturas [9,10].

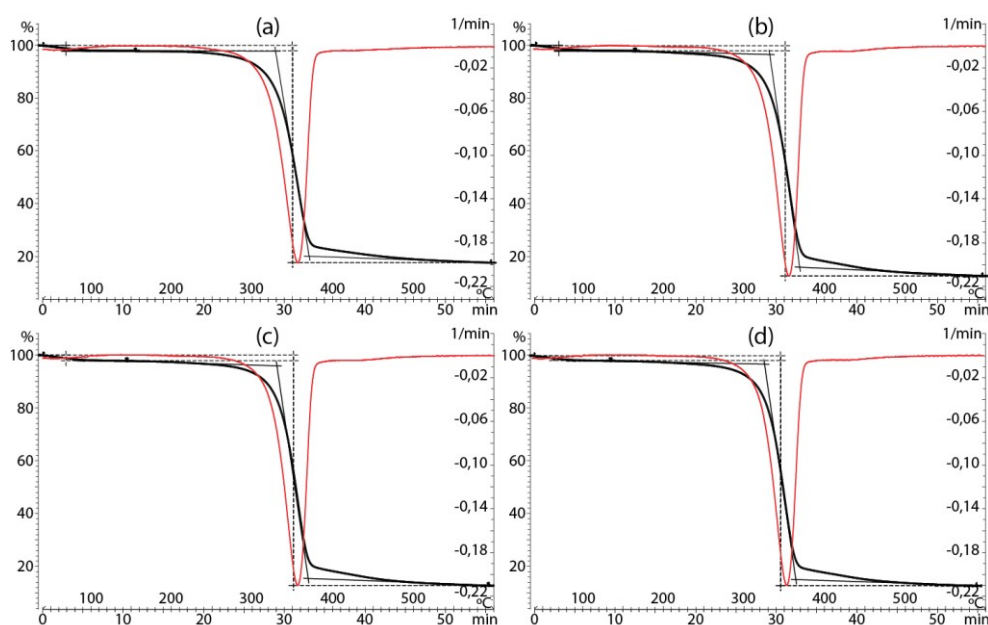


Figura 4.1.8. Gráficos TGA y DTA para (a) tejido sin recubrir; (b) G0; (c) G1; (d) G2 (adaptada de Figure 3.3.7)

4.2. Evaluación del comportamiento

Dado que el objetivo de esta tesis es mejorar el rendimiento de los textiles recubiertos, resulta fundamental evaluar el comportamiento de las muestras desarrolladas, para lo que se analizarán las propiedades térmicas y eléctricas obtenidas tras la aplicación del grafeno.

4.2.1. Térmico

Para el estudio del comportamiento térmico de los tejidos se han empleado tres tipos de fuentes energéticas, que han permitido entender el funcionamiento de las muestras desarrolladas bajo diferentes circunstancias.

4.2.1.1. Calor convectivo

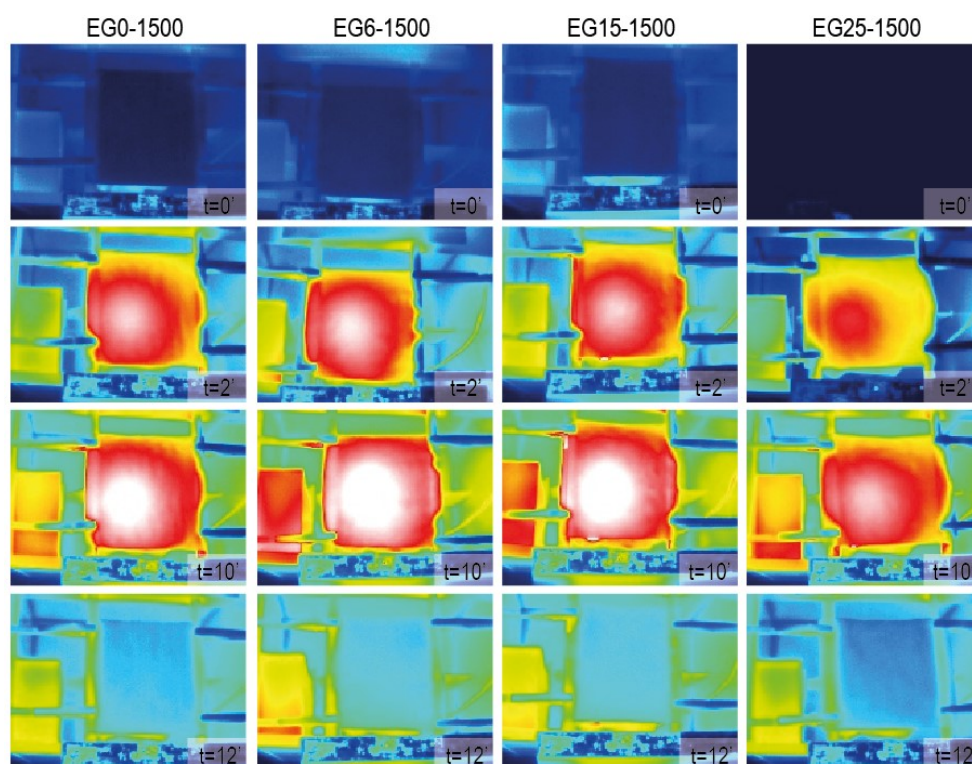


Figura 4.2.1. Imágenes termográficas de los tejidos estudiados (adaptada de Figura 3.4.3)

El primero de los ensayos desarrollados en esta línea emplea calor convectivo, manteniendo el tejido en un receptáculo cerrado donde se aplica una fuente de calor

por convección durante 10 minutos a 100 °C y 20 cm de las probetas, y se toman imágenes termográficas cada 120 segundos, durante el calentamiento y el enfriamiento. De este modo se consigue una primera aproximación para comprender la conductividad térmica que presentan las muestras, resultando en que aquellas con mayor concentración de grafeno son capaces de disipar mayor cantidad de energía calorífica [11-13], como se pone de manifiesto en la Figura 4.2.1.

4.2.1.2. Calor radiante

En segundo lugar, se utiliza una fuente de calor radiante. Con una configuración similar a la del experimento anterior, en este caso se toman imágenes cada 15 segundos y se lleva a cabo el calentamiento de las muestras durante dos minutos. Además, se incorporan materiales de cambio de fase en el recubrimiento para analizar cómo influyen en el comportamiento térmico del grafeno.

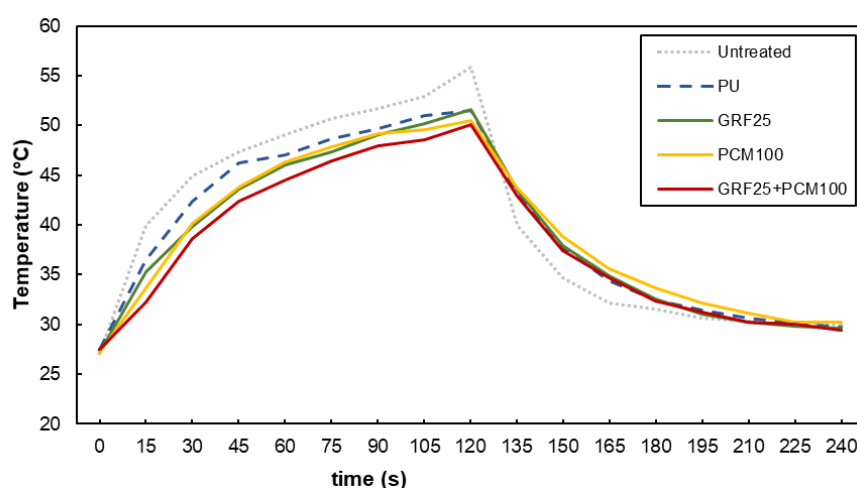


Figura 4.2.2. Comportamiento de las muestras durante ensayo térmico (adaptada de Figure 3.2.5)

En la Figura 4.2.2 se verifica que, tanto las muestras con grafeno como las muestras con PCMs, tienen un comportamiento similar en cuanto a su capacidad para disipar energía térmica cuando se someten a la acción de una fuente de calor. Este fenómeno ocurre en los materiales de cambio de fase debido a su capacidad para almacenar calor latente [14] y en el grafeno debido a su elevada conductividad térmica [15, 16]. Cuando se produce el enfriamiento, el grafeno continúa disipando energía térmica mientras que los materiales de cambio de fase liberan energía

previamente almacenada, por lo que su comportamiento en esta situación difiere. Además, esta investigación demuestra que el uso de ambos materiales en la misma pasta de recubrimiento da lugar a una mayor disipación de energía térmica durante la etapa de calentamiento.

4.2.1.3. Efecto Joule

Por último, se emplea la capacidad que tienen los materiales conductores para calentarse por acción del efecto Joule. Las muestras aumentan su temperatura empleando diferentes voltajes y se registra la variación producida mediante imágenes térmicas. A partir de este análisis, expuesto en la Figura 4.2.3, se determina que las muestras alcanzan incrementos de temperatura significativos entre 30 y 50 V para los recubrimientos que contienen entre un 1 y un 2% de grafeno y la muestra con una concentración del 2% de grafeno es capaz de alcanzar una variación de temperatura cercana a los 100 °C empleando 40 V.

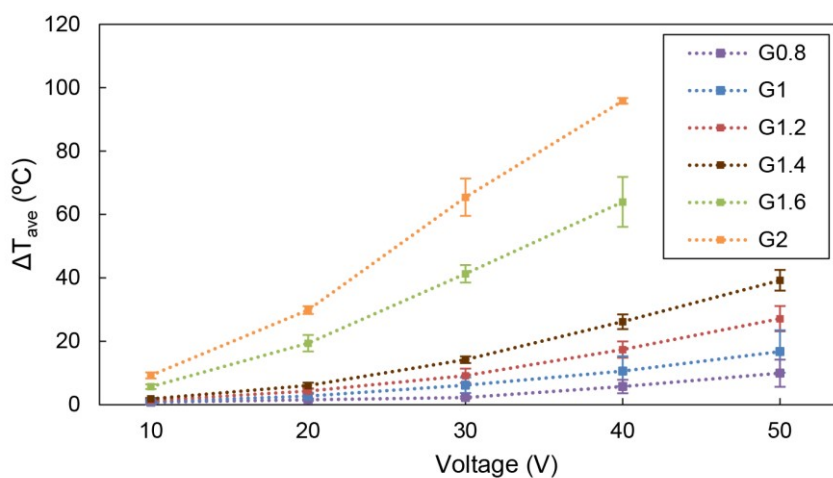


Figura 4.2.3. Variación de temperatura media de cada muestra tras 2 minutos (adaptada de Figure 3.3.9)

4.2.2. Eléctrico

La evaluación del comportamiento eléctrico del recubrimiento ha sido uno de los parámetros que mayor complejidad ha supuesto para el desarrollo de esta investigación. Cabe destacar el excelente comportamiento conductor del grafeno que, incluso en bajas concentraciones, permite obtener valores de resistencia

sumamente reducidos [17]. No obstante, dada la influencia que ejercen factores como la hidrofobicidad del grafeno, las condiciones ambientales o el tipo de resina [18-20], la obtención de medidas de resistencia eléctrica ha supuesto todo un reto.

4.2.2.1. Multímetro

El multímetro es una herramienta común en el ámbito de la electricidad y permite la toma de medidas de resistencia de una forma sencilla y rápida. Los primeros ensayos se llevaron a cabo con este aparato, constatando que se cumplía uno de los objetivos de esta tesis en la búsqueda de tejidos capaces de conducir la electricidad, tal como se recoge en la Figura 4.2.4. Sin embargo, la constante oscilación de los valores de resistencia, así como las variaciones producidas al ejercer cierta presión con los cabezales de medición, generaban ciertas dudas acerca de la eficacia de este método, por lo que la búsqueda de un sistema que permitiese medir con mayor fiabilidad ha sido una constante desde, prácticamente, el inicio de esta tesis.

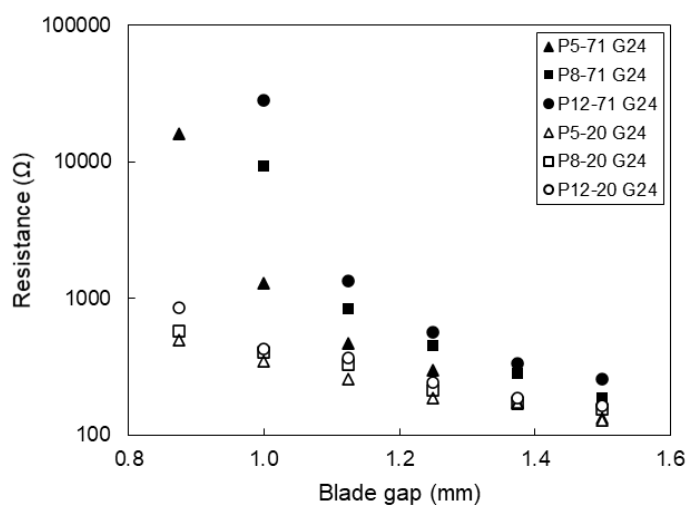


Figura 4.2.4. Resistencia eléctrica de las muestras recubiertas con G24 (adaptada de Figure 3.1.7)

4.2.2.2. Unidad de medida de fuente

Con una unidad de medida de fuente se aplica una rampa de voltajes, en este caso de 0 a 10 V, mientras se mide la intensidad de corriente que se produce en las muestras. Mediante un software de procesado de datos, la resistencia se calcula como la inversa de la pendiente de la curva I-V. Este equipo, ampliamente dominado por el laboratorio al que pertenece, permite obtener datos fiables de resistencia eléctrica.

Además, el cómputo de un mayor volumen de datos y el hecho de que la muestra permanece estática sin verse influida por factores como la presión de los cabezales de medición, permite recabar más información acerca de su comportamiento eléctrico.

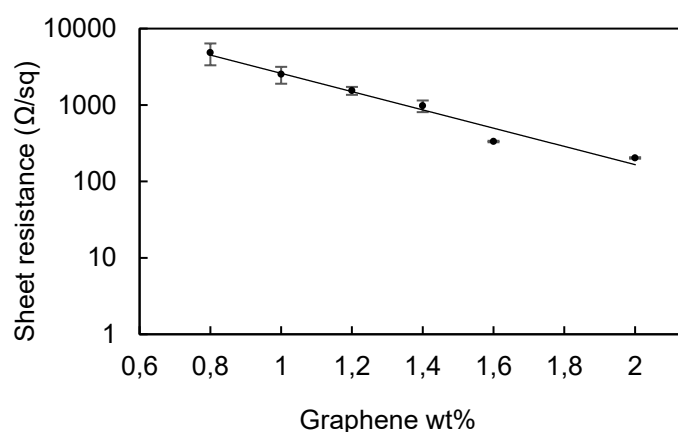


Figura 4.2.5. Resistencia eléctrica de las muestras recubiertas con GNP (adaptada de Figure 3.3.8)

De este modo, se adquieren los valores de resistencia que se adjuntan en la Figura 4.2.5, ciertamente en consonancia con los obtenidos empleando el multímetro, por lo que se confirma definitivamente la obtención de textiles funcionalizados con la capacidad de conducir la electricidad mediante la aplicación de grafeno.

4.2.3. Influencia de factores externos

El comportamiento de las muestras desarrolladas no solo se ve afectado por la disposición de las partículas y las acciones mecánicas que se producen sobre ellas, sino que también responde a estímulos externos como la humedad. A pesar de que un incremento en la humedad ambiente normalmente implica cierta reducción de la resistencia en el caso de elementos conductores, el efecto que se produce en el grafeno es completamente opuesto, debido a la hidrofobicidad que presenta el material. En este caso, para las muestras con resina de poliuretano y un contenido de grafeno del 2.5%, tras pasar 24 horas en un desecador de vidrio con sulfato de cobre se alcanza una reducción del valor de resistencia entre el 15 y el 25% del valor a humedad ambiente, para tejido de poliéster y celulósico respectivamente.

4.2.4. Influencia del sustrato

El sustrato juega un papel decisivo en el comportamiento del recubrimiento y la influencia que ejerce dicho factor comprende uno de los hallazgos más relevantes de esta tesis.

En primer lugar, se ha detectado que ligamentos con diferentes coeficientes de ligadura dan como resultado valores de conductividad distintos entre sí al recubrirse con una misma pasta. Esto se debe a que la estructura del tejido, formada por tomos y dejos, se traduce en crestas y valles, donde se deposita la pasta de recubrimiento, como se puede comprobar en la Figura 4.2.6.

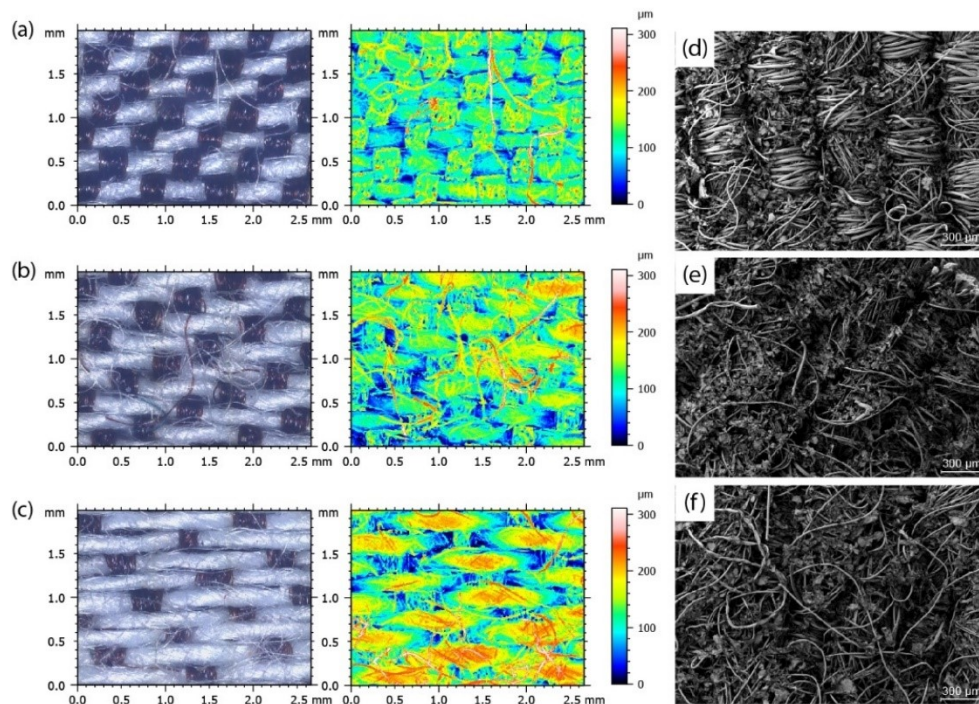


Figura 4.2.6. Imágenes topográficas de las muestras (a) P5-20, (b) P8-20 y (c) P12-20 e imágenes SEM de las muestras (d) P5-20-G180.750; (e) P8-20-G180.875; (f) P12-20-G180.875 a 50X aumentos (adaptada de Figure 3.1.10 y Figure 3.1.14)

Cuando la diferencia de altura entre cresta y valle es muy pronunciada, el recubrimiento tiende a depositarse en dichos intersticios, que quedan aislados entre sí por las crestas colindantes si el espesor de recubrimiento no supera la altura de dichas crestas. Así, para un mismo espesor de recubrimiento, los tejidos con mayor coeficiente de ligadura presentan valores menores de resistencia puesto que hay menores diferencias de altura entre tomo y deajo (Figura 4.2.6.a), en comparación con

aquellos tejidos con menor coeficiente de ligadura, donde crestas y valles son más pronunciados (Figuras 4.2.6.b y 4.2.6.c), como se contempla en la Figura 4.2.7.

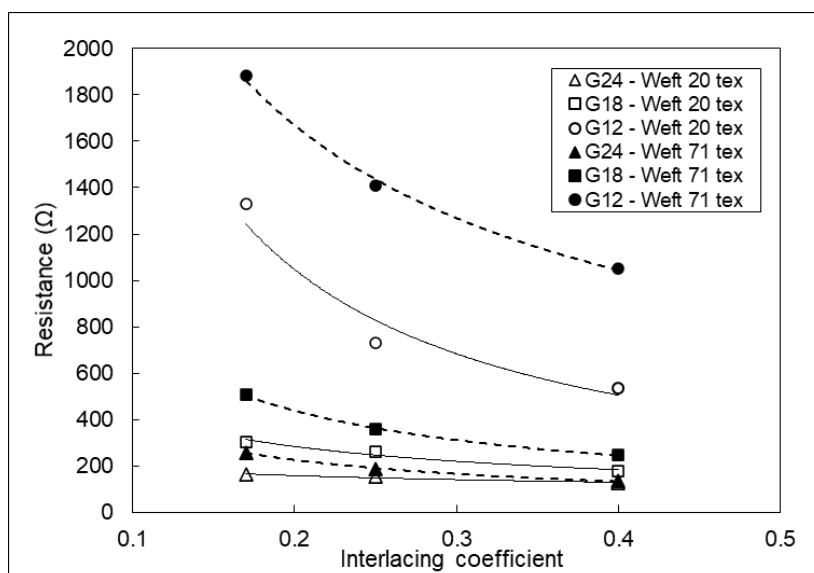


Figura 4.2.7. Resistencia de las muestras con un espesor de 1.500 mm (adaptada de Figure 3.1.9)

No solo la estructura del sustrato ejerce una notable influencia en el comportamiento del recubrimiento, sino que también es necesario considerar la composición del tejido por su capacidad para retener la humedad. Por lo comentado en el punto anterior, los tejidos con mayor capacidad para absorber humedad (hidrófilos), como es el caso de la composición celulósica, obtendrán valores más elevados de resistencia, que aquellos tejidos que retengan menos humedad (hidrófobos), como ocurre con el poliéster, de manera que es imprescindible tener en cuenta este fenómeno en la selección del sustrato.

Estos hallazgos son de extrema relevancia en el desarrollo de textiles funcionalizados, especialmente en el ámbito de los tejidos conductores, por lo que esta investigación aporta nuevos conocimientos que permitirán una selección más adecuada de sustratos para la investigación y desarrollo en este ámbito.

4.3. Aplicaciones de los textiles desarrollados

Las muestras generadas a lo largo de esta tesis albergan potencial para ser

aplicadas en numerosos campos, desde los textiles arquitectónicos y de hogar, pasando por equipos de protección individual y prendas técnicas, hasta sensores, dispositivos *wearables* y hápticos [21, 22]. La baja resistencia que presentan, junto con su flexibilidad y solidez a los lavados, así como la reproducibilidad a escala industrial del método de aplicación del grafeno y la posibilidad de controlar fácilmente la cantidad de recubrimiento depositado, confirman la idoneidad del procedimiento investigado.

4.3.1. Control térmico

La conductividad térmica del grafeno permite su uso en aplicaciones que requieren control térmico, como prendas técnicas, equipos de protección o textil hogar. De este modo, se proponen dos alternativas para el uso de los tejidos recubiertos por grafeno en esta aplicación.

4.3.1.1. Adición de materiales de cambio de fase

En primer lugar, la incorporación de materiales de cambio de fase en el recubrimiento que contiene grafeno se ha demostrado eficaz para conseguir una mayor disipación de la energía calorífica cuando el tejido se ve sometido a una fuente de temperatura. De este modo, ajustando la cantidad de grafeno y la cantidad y tipo de PCM en función de la aplicación requerida, se consigue una solución para el control térmico sin necesidad de elementos externos como baterías.

4.3.1.2. Tejidos calefactables por efecto Joule

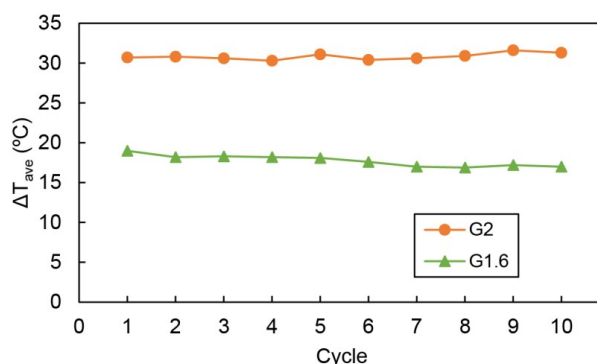


Figura 4.3.1. Análisis de las muestras G1.6 y G2 tras 10 ciclos de calentamiento a 20 V (adaptada de Figure 3.3.12)

Si, por el contrario, más allá de un control térmico pasivo, se pretende conseguir un incremento notable de temperatura, las muestras desarrolladas han demostrado su efectividad en el calentamiento por efecto Joule, lo que permite su calefactado mediante el uso de baterías, consiguiendo variaciones de temperatura que van desde los 2 hasta los 100 °C. Además, se ha demostrado que las probetas ensayadas presentan una buena respuesta incluso tras varios ciclos de calentamiento, como se puede comprobar en la Figura 4.3.1.

4.3.2. Circuitos y sensorización

La producción de circuitos y sensores de base textil presenta ciertas ventajas frente a las técnicas y materiales convencionales, principalmente por la flexibilidad que ofrecen y la posibilidad de generar diferentes componentes electrónicos con un volumen reducido, lo que facilita la incorporación de dispositivos como sensores y *wearables* en diferentes soportes textiles [23, 24].

4.3.2.1. Textiles inteligentes

Tal como se ha definido en el apartado 1.2.1.14, los textiles inteligentes son aquellos capaces de detectar algún cambio o estímulo y, en el caso de los tejidos desarrollados a lo largo de esta tesis, se ha comprobado que su conductividad eléctrica varía al verse expuestos a factores como la humedad, debido a la hidrofobicidad del grafeno, y a los cambios de presión, como consecuencia de la variación de la posición relativa de las partículas conductoras en el recubrimiento. De este modo, es posible incorporar estos desarrollos en la fabricación de sensores de diversa índole para generar textiles inteligentes.

4.3.2.2. Monitorización de defectos

Asimismo, se ha demostrado la viabilidad que presentan las muestras para la monitorización de defectos y salud estructural, bien mediante calentamiento por efecto Joule y análisis termográfico, o bien mediante el estudio de la variación de la resistencia eléctrica, que se ve modificada si se producen grietas o roturas que modifiquen la distribución de la red de partículas conductoras generadas en el recubrimiento mediante la aplicación de grafeno.

Referencias

- [1] Joshi, M. & Butola, B. S. (2013). Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. In M. L. Gulrajani (Ed.), *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles* (pp. 355-411). Elsevier.
- [2] Billah, S. M. R. (2019). Textile Coatings. In M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown & A. Al-Ahmed (Eds.), *Functional Polymers* (pp. 825-882). Cham: Springer International Publishing.
- [3] Bouasria, A., Nadi, A., Boukhriss, A., Hannache, H., Cherkaoui, O. & Gmouh, S. (2020). Advances in polymer coating for functional finishing of textiles. In M. Shabbir, S. Ahmed & J. N. Sheikh (Eds.), *Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques* (pp. 61-86). Wiley Online Library.
- [4] Shim, E. (2018). Coating and laminating processes and techniques for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart textile coatings and laminates* (2nd ed., pp. 11-45). Elsevier.
- [5] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. & Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39, 507-514.
- [6] Smith, A. D., Elgammal, K., Niklaus, F., Delin, A., Fischer, A. C., Vaziri, S., Forsberg, F., Rålander, M., Hugosson, H. & Bergqvist, L. (2015). Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7, 19099-19109.
- [7] Runesson, K., Skyttebol, A. & Lindgren, L. E. (2003). Nonlinear Finite Element Analysis and Applications to Welded Structures. In I. Milne, R. O. Ritchie & B. Karihaloo (Eds.), *Comprehensive Structural Integrity* (pp. 255-320). Oxford: Pergamon.
- [8] Bide, M. (2012). *Testing textile durability*. Woodhead Publishing: Oxford.
- [9] Khoso, N. A., Jiao, X., GuangYu, X., Tian, S. & Wang, J. (2021). Enhanced thermoelectric performance of graphene based nanocomposite coated self-powered wearable e-textiles for energy harvesting from human body heat. *RSC Advances*, 11, 16675-16687.
- [10] Afroj, S., Tan, S., Abdelkader, A. M., Novoselov, K. S. & Karim, N. (2020). Highly Conductive, Scalable, and Machine Washable Graphene-Based E-Textiles for Multifunctional Wearable Electronic Applications. *Advanced Functional Materials*, 30, 2000293.
- [11] Bonetti, L., Fiorati, A., Serafini, A., Masotti, G., Tana, F., D'Agostino, A., Draghi, L., Altomare, L., Chiesa, R. & Farè, S. (2021). Graphene nanoplatelets composite membranes for thermal comfort enhancement in performance textiles. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 49645.
- [12] Bhattacharjee, S., Joshi, R., Chughtai, A. A. & Macintyre, C. R. (2019). Graphene modified multifunctional personal protective clothing. *Advanced materials interfaces*, 6, 1900622.
- [13] Ba, H., Truong-Phuoc, L., Papaefthimiou, V., Sutter, C., Pronkin, S., Bahouka, A., Lafue, Y., Nguyen-Dinh, L., Giambastiani, G. & Pham-Huu, C. (2020). Cotton fabrics coated with few-layer graphene as highly responsive surface heaters and integrated lightweight electronic-textile circuits. *ACS Applied Nano Materials*, 3, 9771-9783.
- [14] Pause, B. (2010). Phase change materials and their application in coatings and laminates for textiles. In W. Smith (Ed.), *Smart Textile Coatings and Laminates* (1st ed., pp. 236-250). Woodhead Publishing.
- [15] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10, 569-581.
- [16] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8, 902-907.
- [17] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- [18] Korger, M., Bergschneider, J., Lutz, M., Mahltig, B., Finsterbusch, K. & Rabe, M. (2016). Possible applications of 3D printing technology on textile substrates. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (012011).

- [19] Afroj, S., Karim, N., Wang, Z., Tan, S., He, P., Holwill, M., Ghazaryan, D., Fernando, A. & Novoselov, K. S. (2019). Engineering graphene flakes for wearable textile sensors via highly scalable and ultrafast yarn dyeing technique. *Acs Nano*, 13, 3847-3857.
- [20] Jia, Y., Yue, X., Wang, Y., Yan, C., Zheng, G., Dai, K., Liu, C. & Shen, C. (2020). Multifunctional stretchable strain sensor based on polydopamine/ reduced graphene oxide/ electrospun thermoplastic polyurethane fibrous mats for human motion detection and environment monitoring. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107696.
- [21] Das, T., Sharma, B. K., Katiyar, A. K. & Ahn, J. (2018). Graphene-based flexible and wearable electronics. *Journal of Semiconductors*, 39, 011007.
- [22] Kim, H. & Ahn, J. (2017). Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon*, 120, 244-257.
- [23] Tao, X. (2015). *Handbook of smart textiles*. Springer.
- [24] Kirstein, T. (2013). *Multidisciplinary know-how for smart-textiles developers*. Elsevier.

Capítulo 5

Conclusiones

Esta tesis doctoral parte de la hipótesis de que es viable optimizar los procesos de aplicación del grafeno sobre tejidos para modificar ciertas características como la conductividad térmica y eléctrica, consiguiendo así optimizar el rendimiento de los textiles tratados. Para ello, se contempla como objetivo analizar los procesos de aplicación, así como los parámetros que permitan optimizar el procedimiento, para finalmente conseguir tejidos funcionalizados, evaluando sus propiedades y las posibles aplicaciones que tendrían. A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado mediante la elaboración de esta investigación.

En cuanto al desarrollo de textiles funcionalizados mediante la incorporación de grafeno y evaluación de las distintas técnicas de aplicación y parámetros más adecuados para optimizar el procedimiento de incorporación del grafeno sobre tejidos se deduce lo siguiente:

En primer lugar, cabe destacar que, tras el análisis de distintas técnicas de aplicación del grafeno, se llega a la conclusión de que el procedimiento más

adecuado en este caso es el recubrimiento mediante rasqueta. Esta técnica resulta sencilla, económica y escalable, lo que favorecería el desarrollo de estos tejidos a nivel industrial. Asimismo, permite un control preciso sobre la cantidad de material depositado y las zonas en las que se posiciona, destacando especialmente que el recubrimiento queda en una única cara del tejido, lo que evita el gasto innecesario de material y reduce significativamente las probabilidades de que se produzcan cortocircuitos o descargas eléctricas.

Por otro lado, se ha comprobado que la formulación de la pasta de recubrimiento que alberga al grafeno influye significativamente en su rendimiento. Así, al emplear un 1% de resina acrílica en una formulación de estampación, se favorece que existan numerosos puntos de contacto entre partículas de grafeno y se genere una red conductora que produce resistencias eléctricas sumamente bajas. Como contrapartida del uso de este tipo de resina, es preciso señalar que presenta un comportamiento frágil y un aspecto áspero. Cuando se utiliza resina blanda de poliuretano, es necesario añadir un 40% de este componente a la pasta de recubrimiento. Esto genera que las partículas de grafeno queden recubiertas y, en algunos casos, aisladas, por lo que la red que se produce es menos eficiente y la conductividad se reduce notablemente. Sin embargo, el acabado conseguido con este tipo de resina es mucho más flexible, el recubrimiento recupera rápidamente su estructura original tras ejercer presión y tiene un tacto similar al de la polipiel.

La homogeneidad de la dispersión del grafeno en la pasta de recubrimiento juega un papel fundamental en el comportamiento de los tejidos funcionalizados. Mediante técnicas instrumentales como TEM y SEM se han hallado ciertas aglomeraciones de partículas a nivel microscópico. A escala macroscópica, es posible obtener un mapeado de la distribución del grafeno en el recubrimiento calentando los tejidos por efecto Joule mientras se registra el comportamiento de las muestras mediante cámara termográfica. Dos de los factores más influyentes en la complejidad que presenta la correcta homogeneización del grafeno en la pasta son, por un lado, su reducida densidad, lo que supone un elevado volumen de partículas incluso en concentraciones muy bajas y, por otro lado, la hidrofobicidad que posee el material. De todas las técnicas de dispersión examinadas, el agitador toroidal resulta la más eficiente a la hora de conseguir una mezcla homogénea. Además, se constata que la

concentración de grafeno más adecuada para recubrimientos de este tipo es del 2% sobre el peso de la pasta de recubrimiento, puesto que en concentraciones superiores la reología se modifica considerablemente, dificultando una correcta aplicación del material sobre el tejido.

Al caracterizar los textiles funcionalizados mediante la incorporación de grafeno, respecto al comportamiento térmico y eléctrico de los mismos, se concluye que:

Se ha verificado que los tejidos recubiertos con grafeno son capaces de disipar el calor de forma más eficiente que los tejidos sin tratar. Por otro lado, es posible calefactar los tejidos recubiertos con grafeno gracias al efecto Joule hasta conseguir un incremento de temperatura de 100 °C respecto a la temperatura ambiente, empleando una fuente de alimentación externa a 40 V. Referente al comportamiento eléctrico de las muestras se obtiene que, tanto en el análisis con multímetro como en el análisis con unidad de medida de fuente, los valores de resistencia son significativamente bajos, llegando a alcanzar cifras cercanas a los 100 Ω /sq para concentraciones de grafeno del 2%.

Asimismo, se hallan datos relevantes sobre la influencia que ejerce el sustrato en el rendimiento de este tipo de tejidos funcionalizados. En primer lugar, la estructura del ligamento implica la existencia de ciertas crestas y valles que condicionan la deposición del recubrimiento. Esto implica que, si el espesor de recubrimiento no es capaz de salvar la diferencia de altura entre tomos y dejos, la pasta se deposita en los intersticios y quedan las partículas aisladas, dificultando la creación de puntos de contacto y, por tanto, la conductividad del conjunto. En tejidos con menor coeficiente de ligadura, la diferencia de altura entre tomos y dejos es más pronunciada, por lo que se necesita mayor espesor de recubrimiento para conseguir valores de resistencia similares a los que presenta un tejido con mayor coeficiente de ligadura y menor espesor de recubrimiento. Además, la composición del sustrato también influye en el rendimiento de las muestras ya que el porcentaje de humedad que absorben las fibras que lo componen interfiere en la resistencia eléctrica, resultando mayor en aquellas composiciones que absorben más cantidad de agua como las fibras celulósicas, en contraposición con fibras como el poliéster, donde se obtienen valores

de resistencia eléctrica menores.

Respecto a potenciar las cualidades de los tejidos funcionalizados con grafeno combinando su uso con otros materiales obtiene que:

Cuando se incorporan materiales de cambio de fase en el mismo recubrimiento que el grafeno, se produce una sinergia entre ambos compuestos que favorece la disipación de calor durante el calentamiento de forma más efectiva que la actuación de dichos materiales de forma individual.

Al analizar las potenciales aplicaciones de los textiles desarrollados en función de las prestaciones alcanzadas y la durabilidad de las muestras desarrolladas se desprende que:

En lo que respecta a las aplicaciones de las muestras desarrolladas se contemplan, por un lado, el control térmico y, por otro lado, su uso en circuitos y sensorización. En el primero de los casos, se plantea la posibilidad de utilizar un sistema de control pasivo, mediante grafeno y materiales de cambio de fase, que se ha demostrado eficaz para la disipación de calor. También se propone su uso como elemento calefactable gracias al calentamiento que se produce por efecto Joule y la estabilidad de los resultados obtenidos tras diferentes ciclos de calentamiento. Para el segundo caso, tras observar la variación de la resistencia que tiene lugar en el recubrimiento como respuesta a diferentes estímulos externos tales como temperatura o presión, se contempla su utilidad para el desarrollo de textiles inteligentes. Además, también tiene potencial para la monitorización de defectos en recubrimientos o el estudio de salud estructural, ya sea mediante análisis termográfico o mediante el estudio de la variación de la resistencia eléctrica.

En cuanto a la durabilidad de las muestras, se ha detectado que tienen una buena solidez a los lavados, con valores de degradación 4-5 y descarga entre 4 y 4-5, siempre y cuando se haya curado térmicamente el recubrimiento. Tras el primer lavado, la resistencia se incrementa entre el 23 y el 48% y permanece prácticamente constante en lavados posteriores. Respecto a la solidez al frote, los resultados para degradación serían aceptables (4), no así para descarga (entre 2-3 y 3-4), por lo que se propone estudiar el efecto que generaría recubrir las muestras con una capa de

resina de poliuretano que limite la descarga en caso de fricción y, además, proteja el recubrimiento para evitar descargas eléctricas y cortocircuitos. Asimismo, se evalúa el comportamiento termogravimétrico de las muestras y se halla que permanecen térmicamente estables hasta 300 °C, temperatura a partir de la cual se degradan los componentes que forman el conjunto excepto el grafeno, que presenta una elevada resistencia a altas temperaturas.

En definitiva, a tenor de estos hallazgos se puede confirmar que se han conseguido los objetivos propuestos inicialmente en estas tesis y, además, se han puesto en marcha nuevas técnicas para la monitorización de los recubrimientos conductores y se ha descubierto la influencia que ejerce el sustrato en este tipo de desarrollos, contribuyendo así al avance del conocimiento en el ámbito textil.

Capítulo 6

Futuras líneas de investigación

Sin duda alguna, el desarrollo de esta investigación ha abierto numerosos caminos en distintas direcciones que sería interesante recorrer a lo largo de los próximos años para poner en valor todo el conocimiento adquirido durante esta tesis. Entre los proyectos que se presentan como continuación natural de este estudio destacan:

- Examinar el rendimiento de las muestras con recubrimiento acrílico al aplicar una capa protectora de poliuretano para protegerlas frente al desgaste e incrementar su solidez al frote, con el fin de determinar de qué manera influye en su comportamiento térmico y eléctrico.
- Evaluar el comportamiento de los recubrimientos textiles con grafeno al combinarlos con otro tipo de partículas como nanopartículas de oro para verificar si se produce una mejora sustancial en su rendimiento térmico y/o eléctrico.
- Sensores funcionales: si bien se han analizado los patrones de comportamiento que permitirían transformar las muestras elaboradas en sensores de diversa

índole, queda pendiente la materialización de un sensor funcional para detectar estímulos y cambios en el entorno como presión, tracción, torsión o generación de desperfectos.

- Antihielo-Deshielo: la hidrofobicidad del grafeno y su capacidad de calentamiento por efecto Joule hacen viable su aplicación para tecnologías antihielo y deshielo.
- Autorreparación: empleando resinas autorreparables en la composición de la pasta de recubrimiento, sería interesante aprovechar la conductividad térmica del grafeno para obtener acabados autorreparables más eficaces.
- Memoria de forma: de forma similar al apartado anterior, se puede hacer uso de la capacidad que ha manifestado el grafeno para la transferencia de energía térmica, de manera que se maximice el rendimiento en recubrimientos con memoria de forma.

