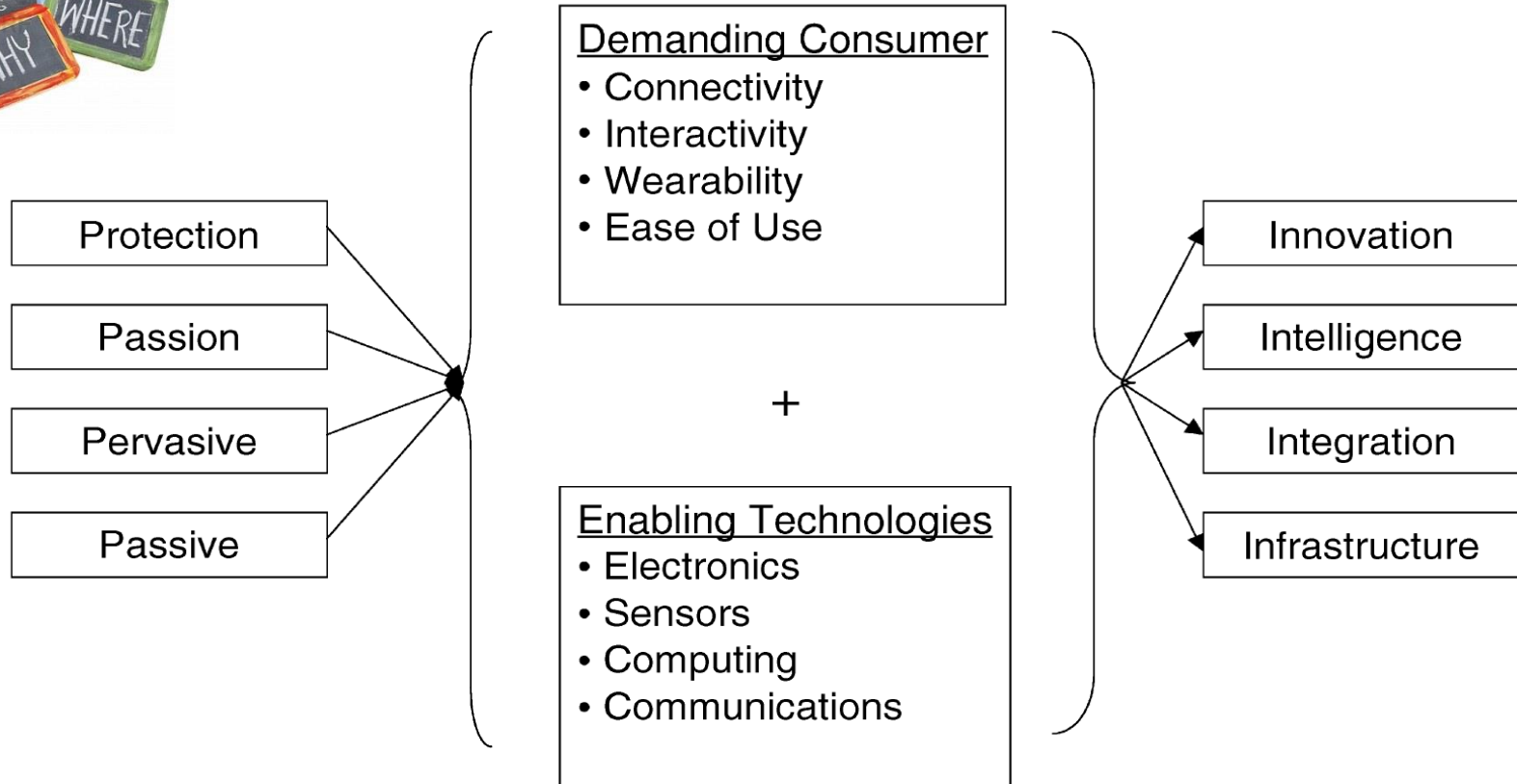


# **Le nanotecnologie e l'industria tessile:** *dallo smart wearable alla sensoristica integrata*

Francesca A. Scaramuzzo – Sapienza Università di Roma  
17/09/2020

# Smart Textiles



- Prodotti che estendono la funzione e l'utilità di tessuti comuni
- Fibre e filati che possono interagire con l'ambiente e l'utente
- Smart textiles passivi: sensibili ad analiti/stimoli esterni
- Smart textiles attivi: sensibili e capaci di reagire a stimoli esterni
- Smart textiles attivi di ultima generazione: sensibili, capaci di reagire e adattare il proprio comportamento in base a stimoli esterni

# Smart Textiles

## i-Textiles

*“the fabric is the computer”*

- Fabbricazione
  - Facilità di fabbricazione
  - Possibilità di dare al prodotto finale la forma desiderata
  - Compatibilità con i macchinari di fabbricazione standard
- Funzionalità
  - Scheda madre flessibile
  - Sensibilità, capacità di monitoraggio e processamento
- Fruibilità
  - Privacy
  - Sicurezza
  - Decadimento della carica elettrostatica
  - Resistenza alle interferenze elettromagnetiche
  - Protezione
- Durata
  - Alta resistenza meccanica
  - Resistenza ad abrasione, corrosione, calore
- Manutenzione
  - Facilità di individuazione dei problemi, di riparazione, di lavaggio
- Connettività
  - Facilità di integrazione con sensori, processori, alimentatori
- Sostenibilità
  - Costo di materiali, manifattura e manutenzione contenuti

# Smart Textiles

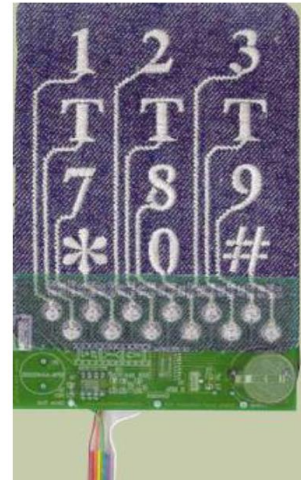
## Un po' di storia...



- Georgia Tech Wearable Motherboard (Smart Shirt), U.S. Defense Advanced Research Projects Agency, U.S. Department of the Navy, 1996
- Singola fibra ottica di materiale plastico avvolta a spirale sul tessuto per eliminare discontinuità sulle cuciture

**Giacca Musicale:** sviluppata al Massachusetts Institute of Technology da una giacca Levi's, è costituita da una tastiera in tessuto con fibre conduttive, altoparlanti commerciali e un sintetizzatore MIDI.

**Lettore MP3 in tessuto:** sviluppato da Infineon nel 2002. Consiste in chip, batteria e memory card rimovibili, tastiera flessibile, cuffie.



# Smart Textiles

## La Tecnologia della Smart Shirt

*“the fabric is the computer”*

- Tessuti comuni, scelti in base all’applicazione finale
- Monitoraggio di segnali vitali (battito cardiaco, frequenza respiratoria...)
- Possibilità di registrazione voce (presa microfono)
- I segnali possono essere trasmessi al controller che li invia a destinazione con tecnologia wireless
- Tecnologia «plug and play» per integrare vari sensori nella struttura

**Soldier on Battlefield**



**Smart Shirt:**

Collects and moves data  
Comfortable, lightweight  
washable, durable

**Smart Shirt Controller:**

Stores and/or transmits data  
Selects best transmission method  
(Bluetooth, 802.11b, etc.)

Data transport through field  
communications infrastructure



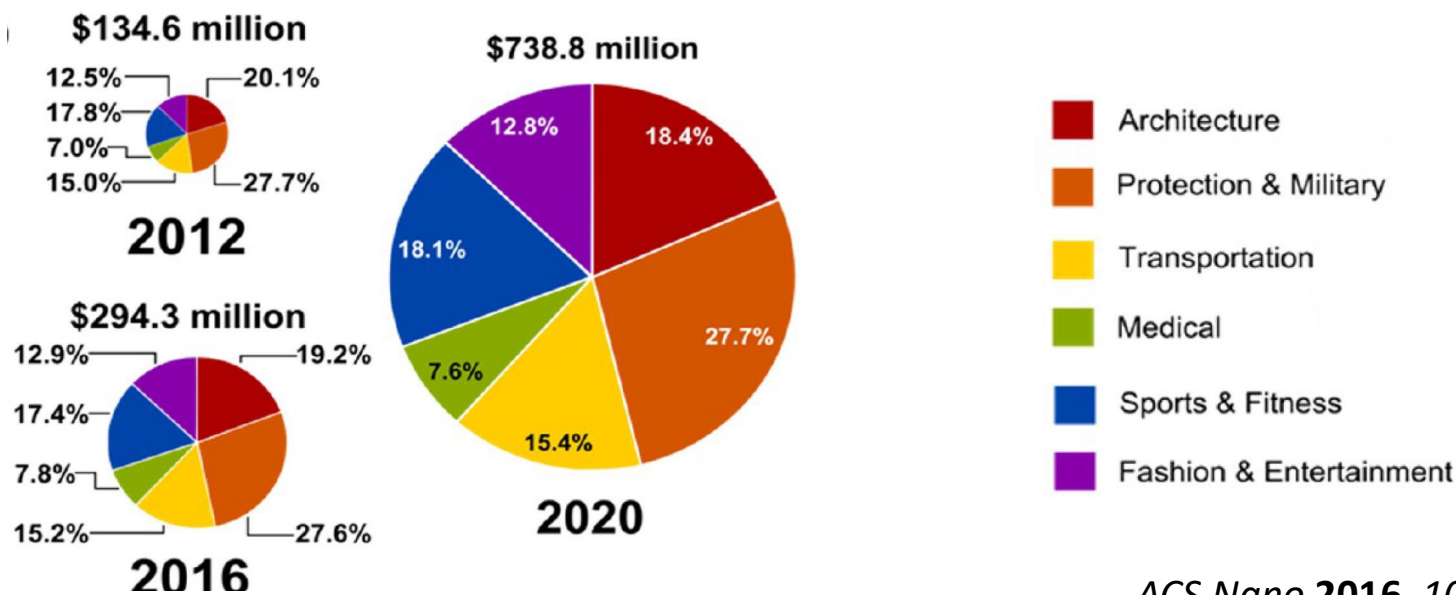
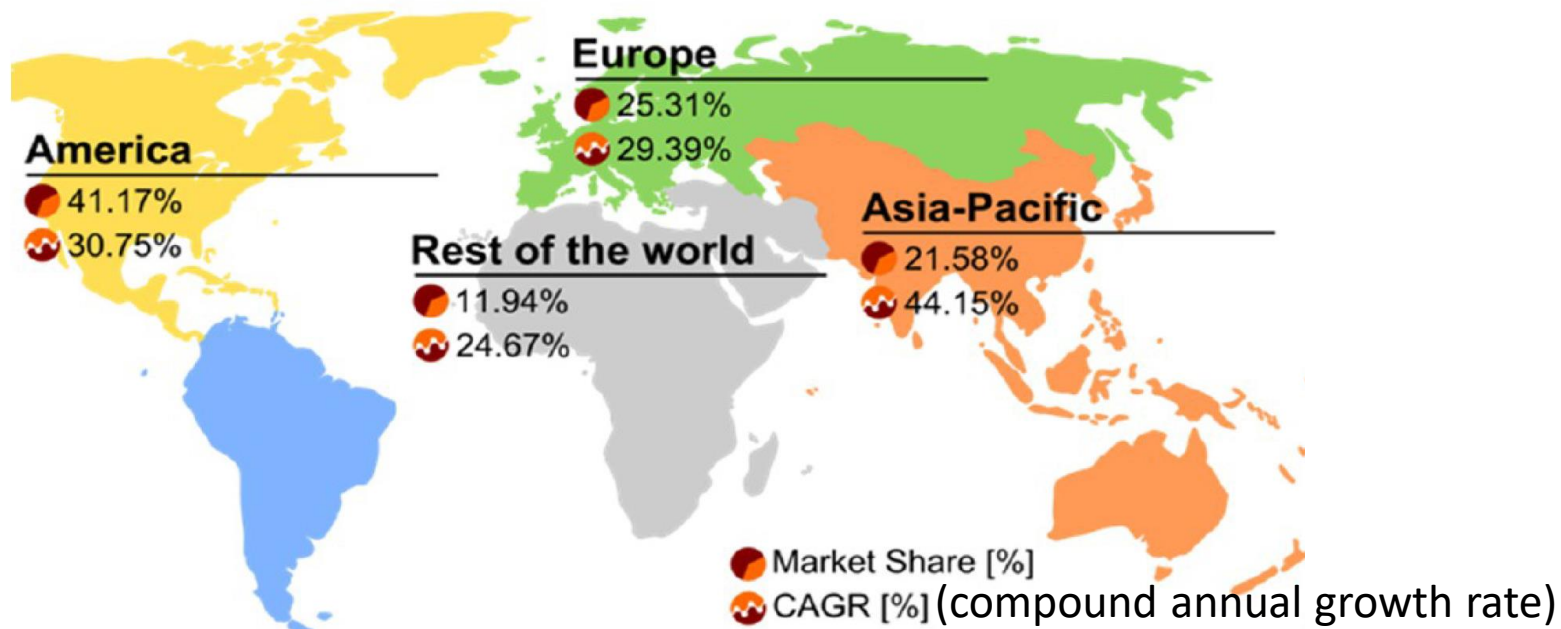
**Off-Site Remote Monitoring  
and Triage Station**

# Oltre la *Smart Shirt*

**Progetti  
finanziati  
dalla  
Commissione  
Europea**

<b>Project Title</b>	<b>Description</b>
WEALTHY Sept 2002–Feb 2005 <a href="http://www.wealthy-ist.com/">http://www.wealthy-ist.com/</a>	Pioneering research to develop and test comfortable smart fabrics for biological monitoring–ECG and respiration.
MyHeart Jan 2004–Oct 2007 <a href="http://www.hitech-projects.com/euprojects/myheart/">http://www.hitech-projects.com/euprojects/myheart/</a>	Development of Intelligent Biomedical Garments for monitoring, diagnosing and treatment of medical conditions
BIOTEX Oct 2005–Feb 2008 <a href="http://www.biotex-eu.com/">http://www.biotex-eu.com/</a>	Sought to develop biochemical-sensing techniques that could integrate into textiles. Project aimed to develop textile sensing patches to target bodily fluid sensing.
PROETEX Feb 2006–Jan 2010 <a href="http://www.proetex.org/">http://www.proetex.org/</a>	Developed smart wearable garments for emergency disaster intervention personnel to improve safety, coordination, and efficiency.
STELLA Feb 2006–Jan 2010 <a href="http://www.stella-project.de/">http://www.stella-project.de/</a>	Sought to develop flexible and stretchable textile substrates with electrical interconnects.
OFSETH Mar 2003–Jun 2009 <a href="http://www.ofseth.org/">http://www.ofseth.org/</a>	Focused on how silica and polymer optical fibers can be used for sensing vital parameters while being compatible with a textile manufacturing process.
CONTEXT Jan 2006–Jun 2008 <a href="http://www.context-project.org/">http://www.context-project.org/</a>	Focused on development of contactless sensors in textiles for monitoring ECG and EMG.
WearIT@Work Jun 2004–Nov 2008 <a href="http://www.wearitatwork.com/">http://www.wearitatwork.com/</a>	Aimed to prove the applicability of computer systems integrated to clothes, creating wearable interfaces for various industrial environments.
MICROFLEX May 2008–May 2012 <a href="http://microflex.ecs.soton.ac.uk/">http://microflex.ecs.soton.ac.uk/</a>	Development of flexible materials in the form of high added value smart fabrics/textiles which are able to sense stimuli and react or adapt to them in a predetermined way.
DEPHOTEX Nov 2008–Oct 2011 <a href="http://www.dephotex.com/">http://www.dephotex.com/</a>	Research and development of flexible photovoltaic textiles based on novel fibers
PLACE-it Feb 2010–Jun 2013 <a href="http://www.place-it-project.eu/">http://www.place-it-project.eu/</a>	Development of a technology platform for lightweight, thin and conformable opto-electronic systems interconnect technology

# Il mercato degli *Smart Textiles*





# Le Nanotecnologie

Nano  $\approx 10^{-9}$  m

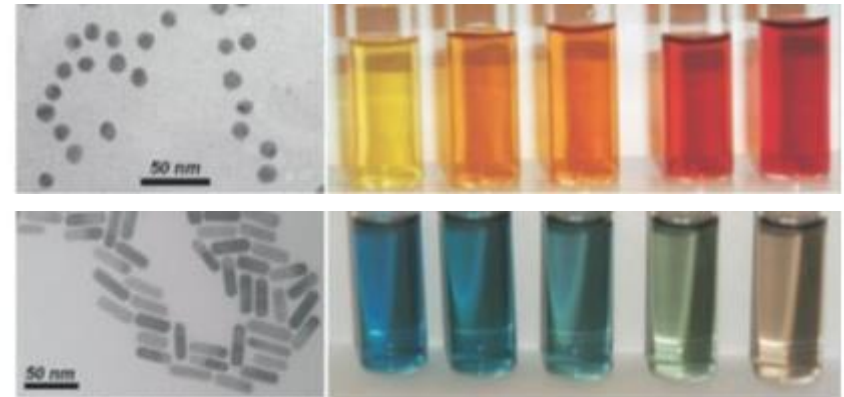
Legami chimici circa  $10^{-10}$  m (Å)

“...la creazione e l’uso di materiali con caratteristiche strutturali intermedie tra quelle degli atomi (e delle molecole) e quelle del materiale massivo, con almeno una dimensione inferiore ai 100 nanometri...”

## I Vantaggi della Scala Nanometrica

(B) Spheres

Diameter	1 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$
Surface area $4 \pi r^2$	3.14 $\mu\text{m}^2$	12.56 $\mu\text{m}^2$	28.26 $\mu\text{m}^2$
Volume $\frac{4}{3} \pi r^3$	0.52 $\mu\text{m}^3$	4.19 $\mu\text{m}^3$	14.18 $\mu\text{m}^3$
Surface area- to-volume ratio	6:1	3:1	2:1



*Diverse nanostrutture di Au a diverse concentrazioni*

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

- Rapporto superficie/volume
- Proprietà ottiche
- Proprietà elettriche
- Proprietà magnetiche

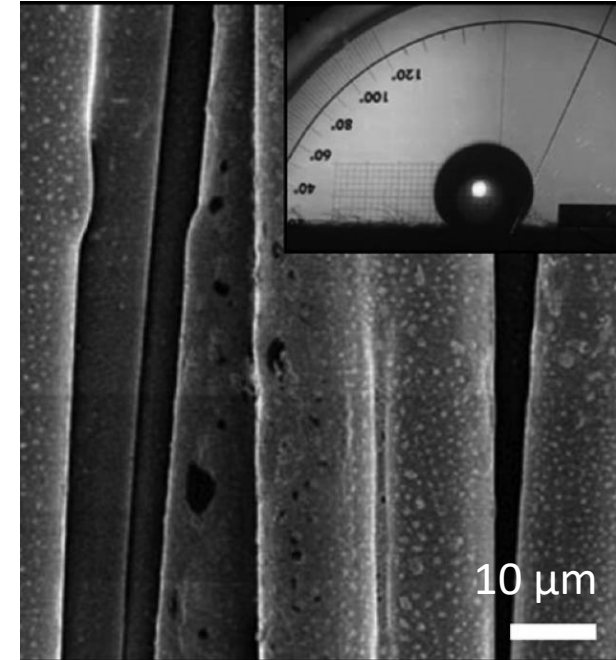


# Le Nanotecnologie e gli *Smart Textiles*



# Tessuti nanoingegnerizzati acqua e olio repellenti

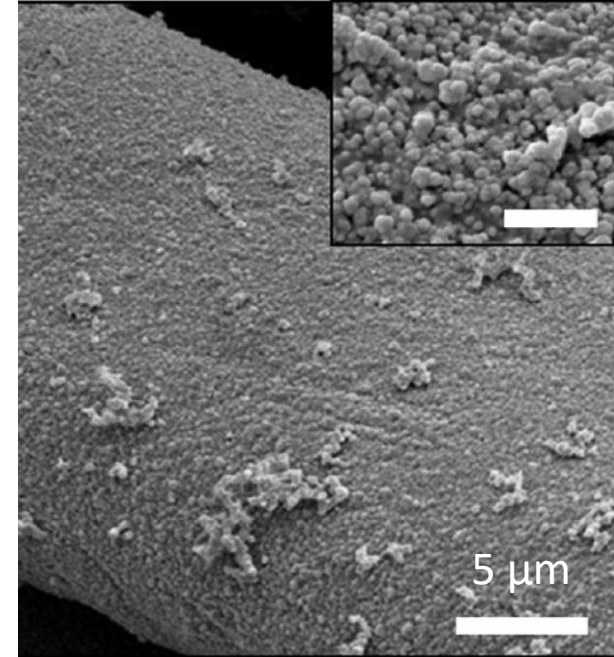
- Ingegnerizzazione con materiali superidrofobici (angolo di contatto  $>90^\circ$ ) o superidrofilici
- Effetto loto: lo spazio tra le particelle è minore della grandezza di una goccia, ma più grande della grandezza di una molecola d'acqua/olio
- L'alta tensione superficiale permette alla goccia di restare in superficie
- Le nanostrutture mantengono l'indumento traspirante perché sono permeabili ai gas
- Esempi : Idrocarburi a catena lunga anche fluorurati, strutture gelificanti 3D, film sottili di nanoparticelle,, nanotubi di carbonio,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ )



- Proprietà idrofobiche e oleofobiche possono essere ottenute contemporaneamente ( $\text{SiO}_2$  NPs funzionalizzate con PDMS o catene alchiliche perfluorate)

# Tessuti nanoingegnerizzati antibatterici

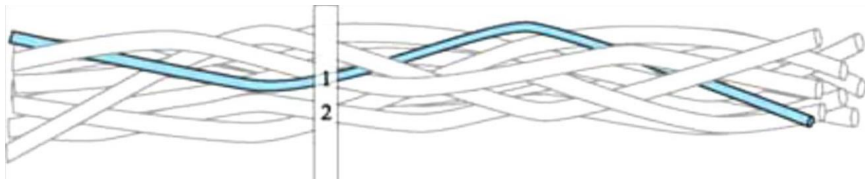
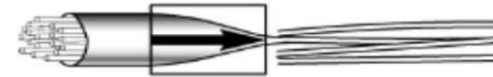
- Ag, TiO<sub>2</sub> e ZnO NPs hanno proprietà antibatteriche e fungicide
- L'adesione alla parete cellulare è favorita dall'elevata area superficiale
- Ag si ossida in presenza di umidità
- Ag<sup>+</sup> diffonde attraverso la membrana cellulare nel citoplasma e interagisce con le proteine batteriche, inibendo la crescita cellulare
- TiO<sub>2</sub>, sotto illuminazione UV-Vis agisce come fotocatalizzatore, ossidando sostanze organiche a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O
- Nanocompositi TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> drogato con Au mostrano aumentata attività fotocatalitica e sono stati fissati su cotone
- ZnO NPs su tessuto hanno attività contro E. Coli e Staphylococcus aureus



# Tessuti conduttivi

## Fibre metalliche

- Diametro iniziale del filo metallico variabile
- Stampo: supporto in acciaio con un nucleo in ceramica, carburo o diamante
- Annealing a 600-900 °C
- Tessitura all'interno delle normali fibre

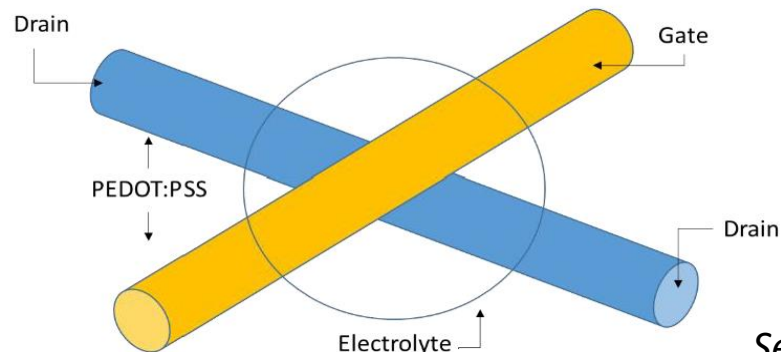
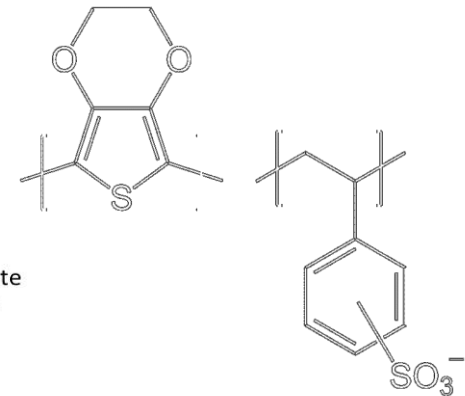


1 Spun-in metallic filament

2 Base material – e.g. cotton, polyester etc.

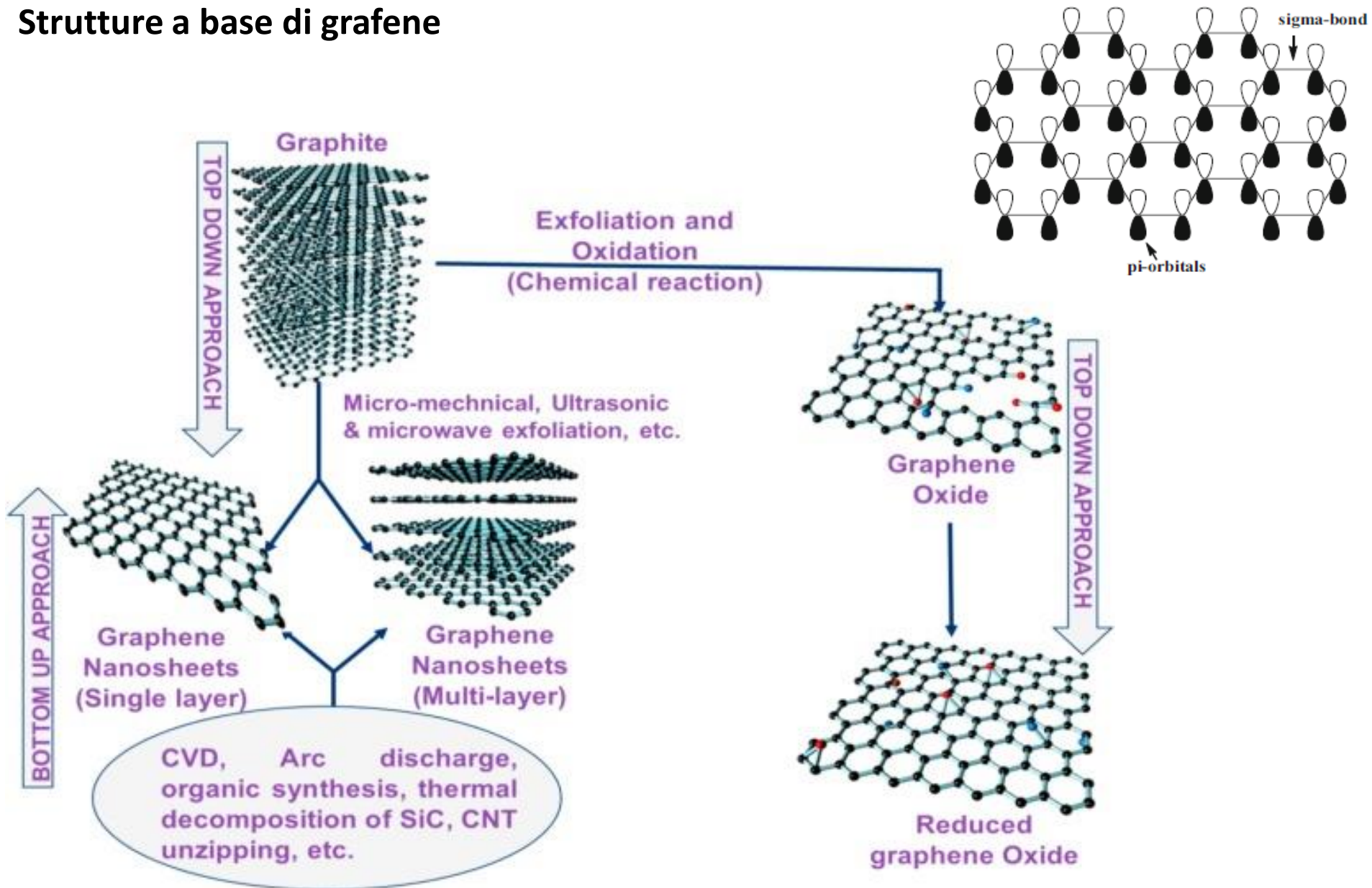
## Fibre trattate chimicamente

- Filati ricoperti con PEDOT:PSS
- Elettrolita all'intersezione tra i fili
- Processo redox all'interfase tra elettrolita e polimero



# Tessuti nanoingegnerizzati conduttivi

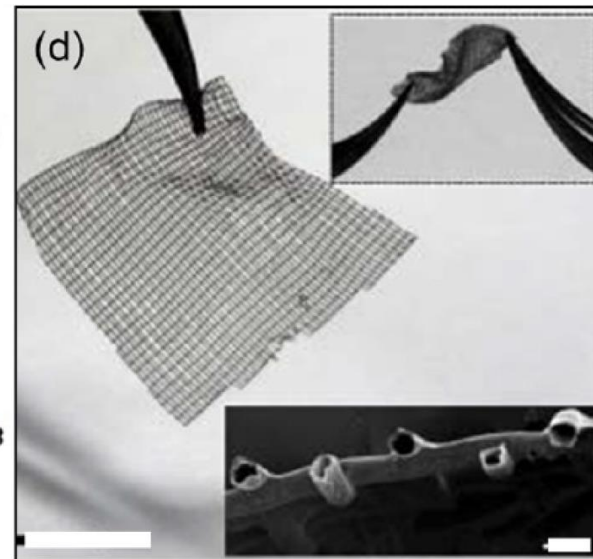
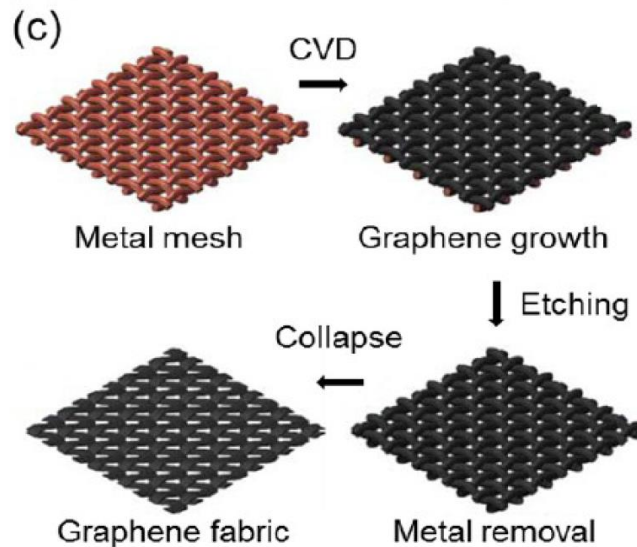
## Strutture a base di grafene



# Tessuti nanoingegnerizzati conduttivi

## Strutture a base di grafene

- Tessuto a base di microribbons di grafene intrecciati
  - Tessuto stabile sia nella trama che nell'ordito
  - Grafene sintetizzato tramite chemical vapor deposition
  - Substrato: trama di Cu con fili di  $\sim 60 \mu\text{m}$  di diametro
  - Prodotto finale: doppio strato di microribbons
  - Il grafene si può integrare in polimero (PDMS o PET)
- 
- Grafene immobilizzabile su cotone tramite riduzione di grafene ossido
  - Conduttività triplicata con 20 cicli di ricopertura
  - Resistività ottenuta:  $10^3\text{-}10^6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$



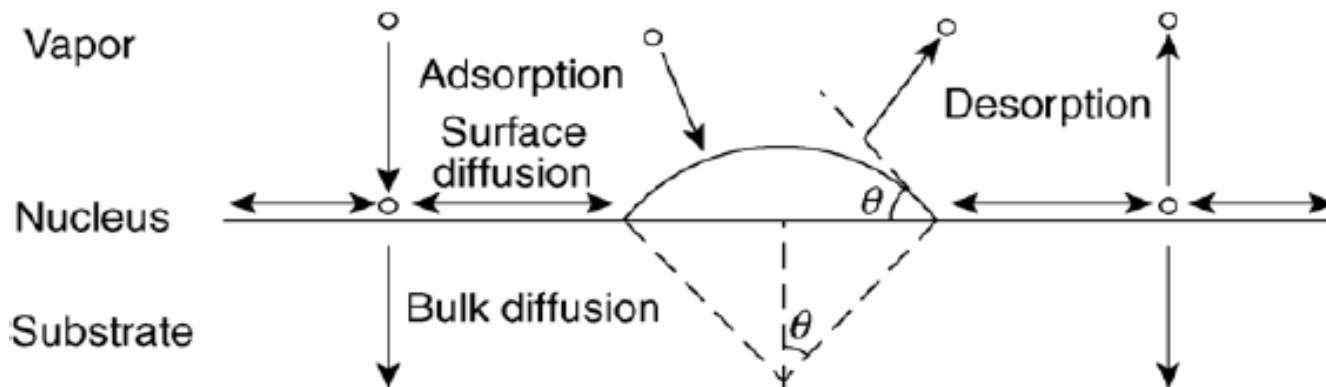
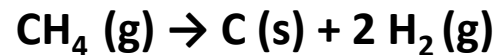
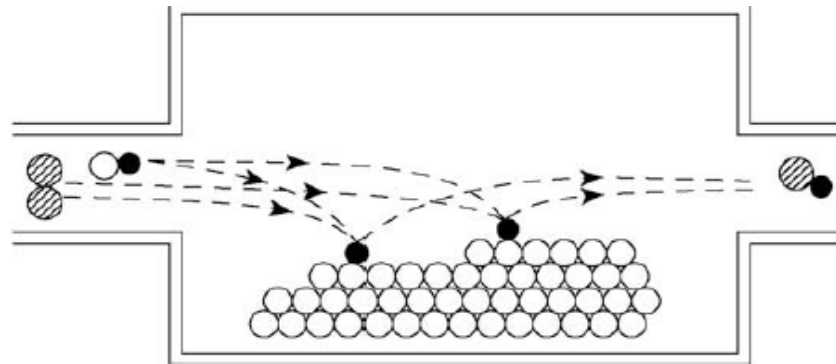


# Chemical Vapor Deposition

## *Caratteristiche generali*

- Reagenti gassosi flussati nel reattore
- Reazione chimica in prossimità o su superficie riscaldata, in presenza di catalizzatori:

**Reagenti gassosi (g) → Materiale solido (s) + Sottoprodotti Gassosi (g)**





# Sensori Chimici

*“un sistema in grado di trasformare un'informazione chimica, che va dalla concentrazione di un singolo componente specifico del campione in analisi alla concentrazione di tutti i componenti l'intera matrice, in un segnale analiticamente utile”*

## I sensori chimici differiscono per:

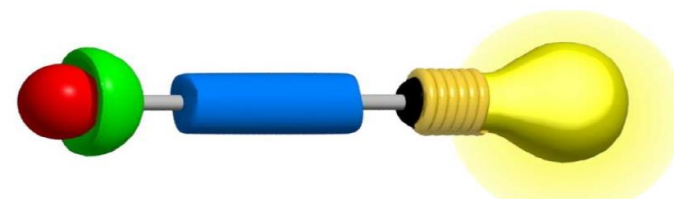
- Natura strato sensibile
- Immobilizzazione strato sensibile sul trasduttore
- Tipologia di analita determinabile
- Struttura globale
- Modalità di elaborazione del segnale

## In base al segnale:

- Potenzimetrici
- Amperometrici-voltammetrici
- Conduttimetrici

## Caratteristiche del sensore ideale (che non esiste!)

- elevata sensibilità e bassi limiti di rivelabilità
- elevata selettività
- segnale proporzionale alla concentrazione di analita nel campione
- rapidi tempi di risposta
- assenza di effetti memoria (o effetti memoria facilmente rimovibili)
- possibilità di riutilizzo





# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

- 53.3% delle morti sul lavoro in ambienti confinati in Italia è causato da asfissia chimica
- Incidenti collettivi

*Industria chimica*



*Settore minerario*



*Cisterne*



*1986- Canarini come sensori di gas*



*Sensori di gas portatili*

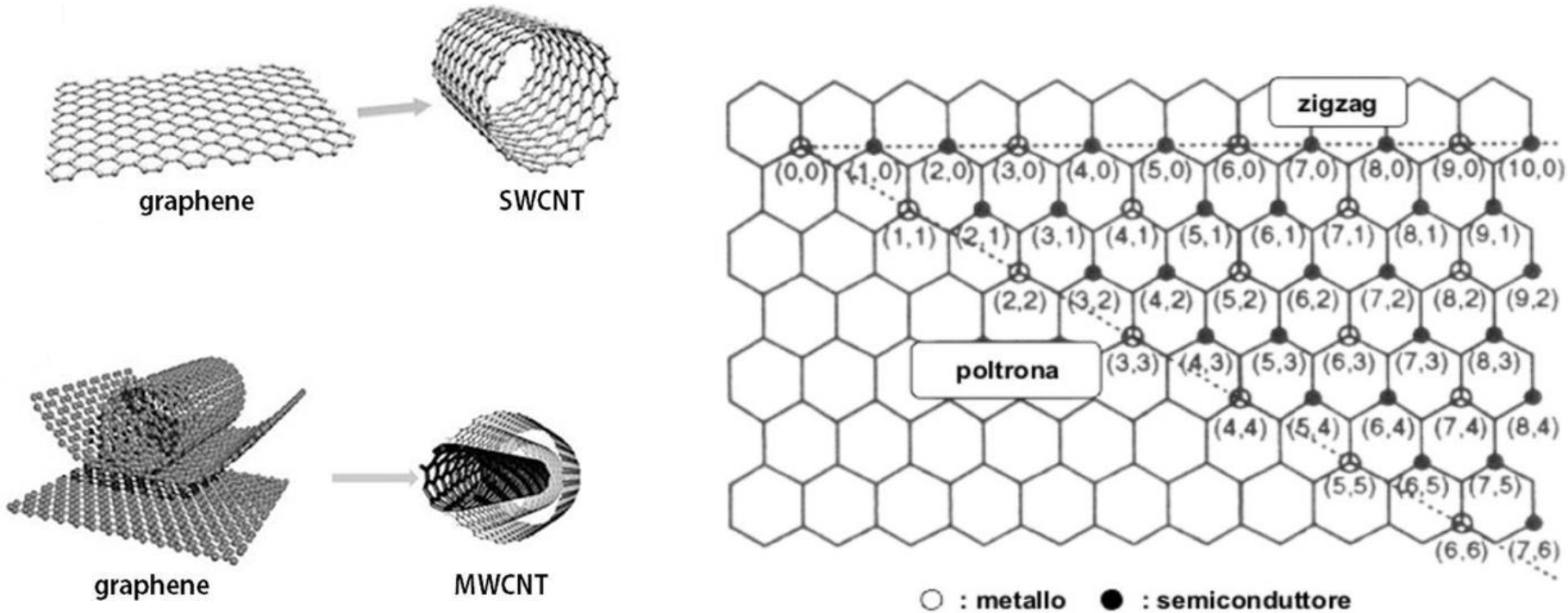


Necessità di:

- nuovi materiali altamente selettivi
- Interfaccia intuitiva
- Sensori integrati negli abiti da lavoro

# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

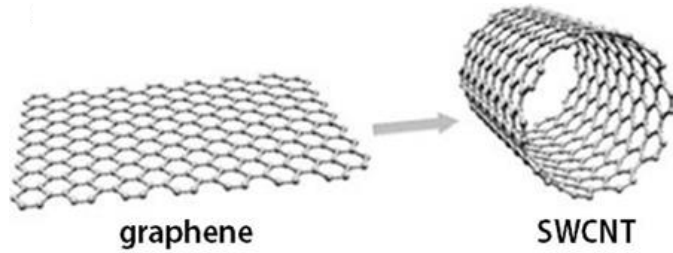
## Nanotubi di carbonio (CNTs)



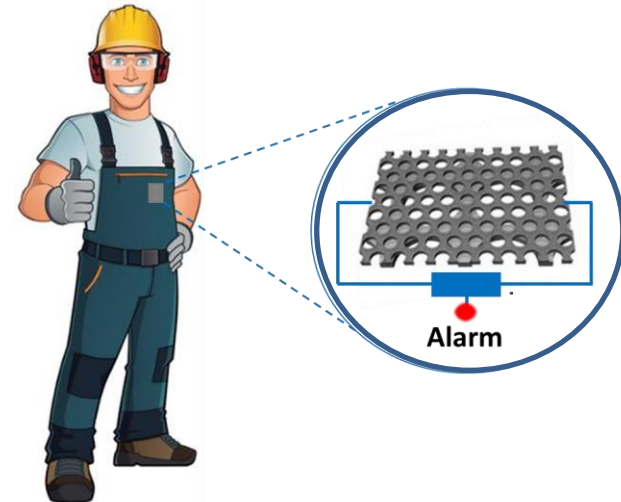
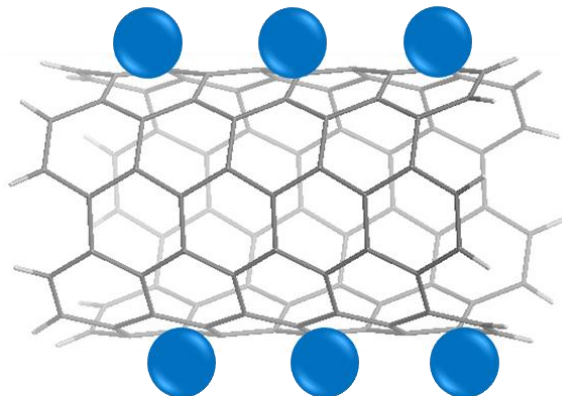
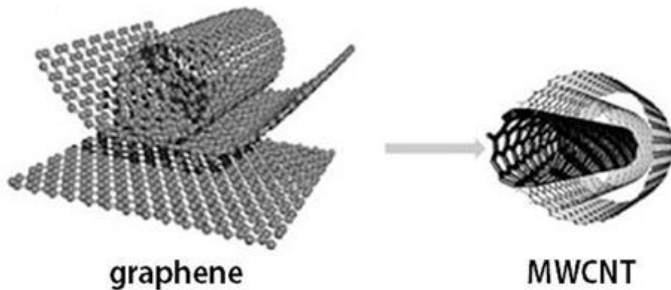
- Le proprietà di conducibilità dei CNTs dipendono dal modo in cui il foglio di graphene si “arrotola” per formare il cilindro
- Le caratteristiche elettriche dei CNTs dipendono dal diametro e dalla chiralità dei nanotubi
- **SWCNTs a poltrona:** metallico
- **SWCNTs Chirali e a Zig-Zag:** semiconduttori con un bandgap  $\propto 1/d$  ( $d$  = diametro)

# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

## Nanotubi di carbonio (CNTs)

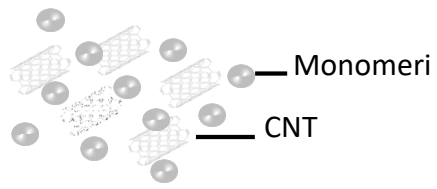
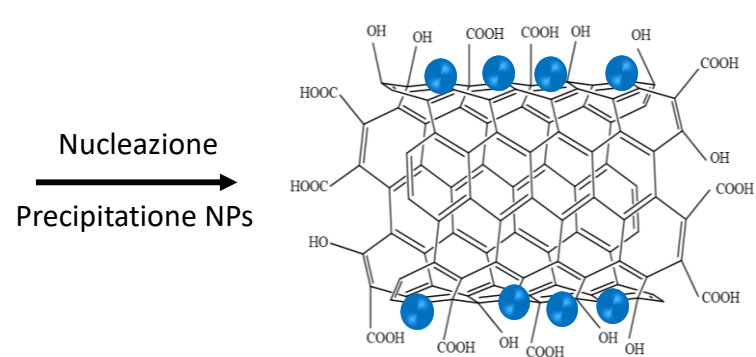
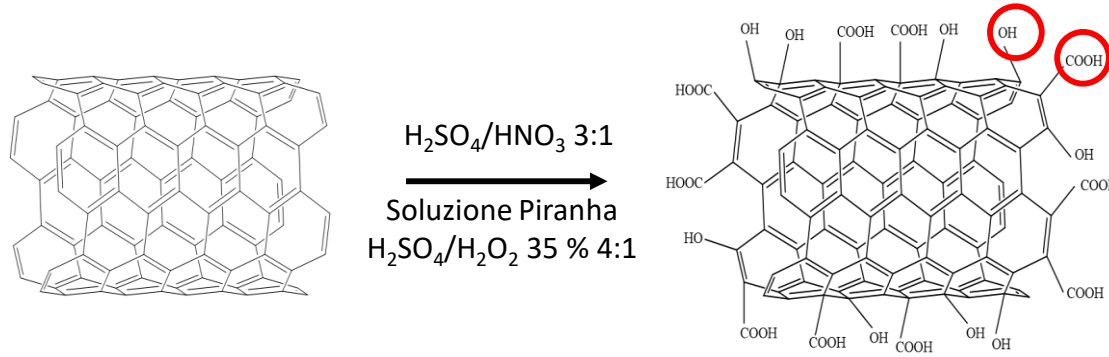


- Alta resistenza meccanica
- Elevata conducibilità termica ed elettrica (fino a  $10^6 - 10^7$  S/m)
- Funzionalizzazione per modulare la conducibilità e aumentare la sensibilità verso analiti specifici

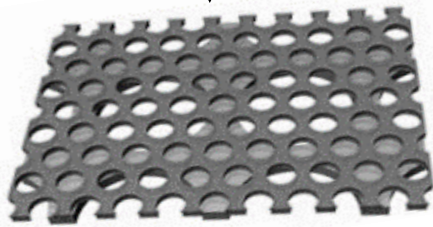


# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

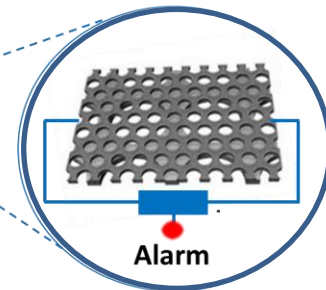
## Nanotubi di carbonio (CNTs)



Polimerizzazione *in situ*



Metallo / Ossido	Gas
Au	NH <sub>3</sub>
Ag	H <sub>2</sub> S
Co	NO <sub>2</sub> / CO
TiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>

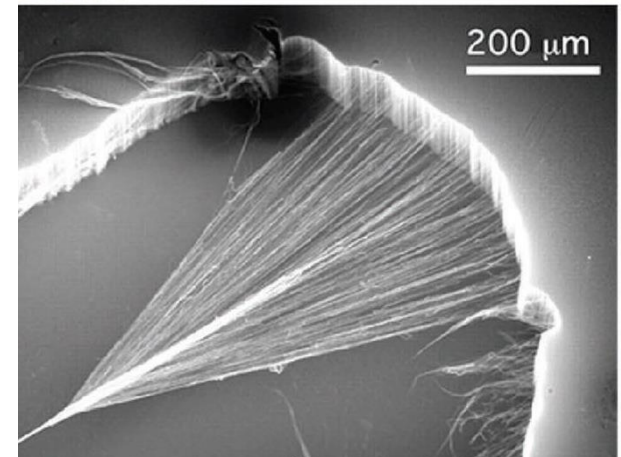
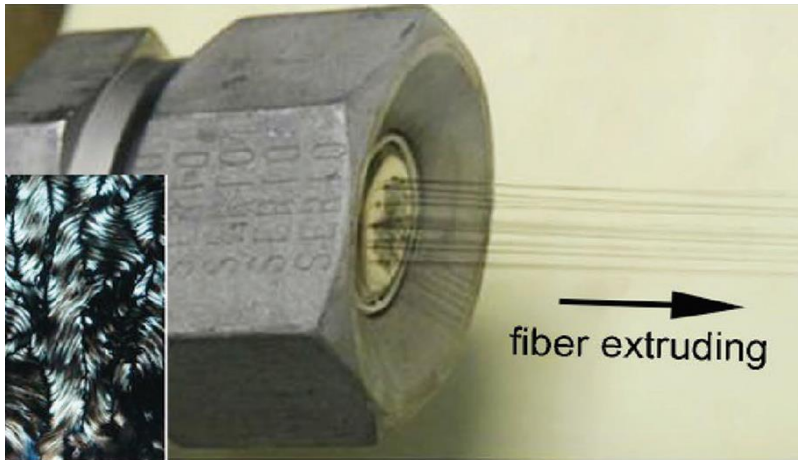
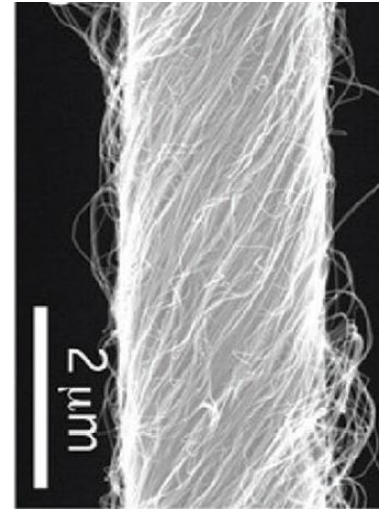


- Ricopertura con uno strato polimerico integrabile sul tessuto per garantire la resistenza ai lavaggi

# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

## Nanotubi di carbonio (CNTs) in fibre

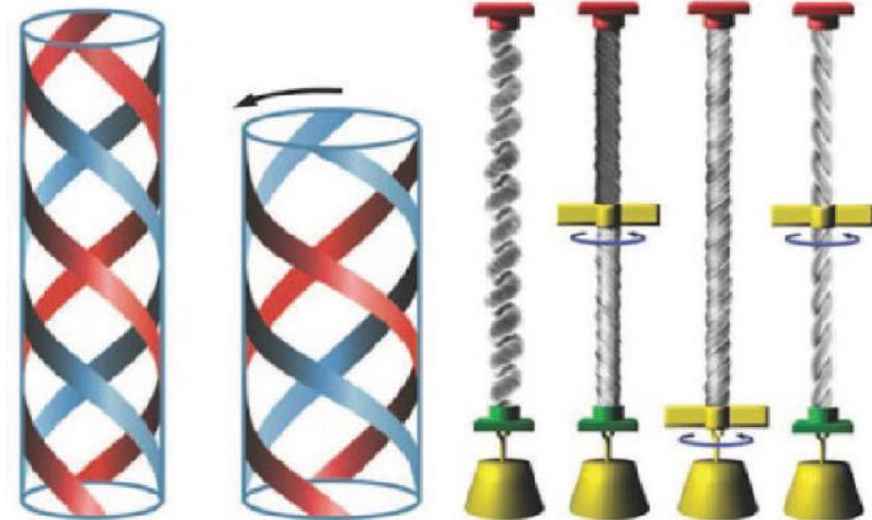
- Milioni di CNTs allineati in maniera quasi-parallela
- Elevata area di contatto tra i componenti
- Densità  $< 1,2 \text{ g/cm}^3$  (meno di cotone e poliestere)
  
- Chemical Vapor Deposition
- Spinning da array



# Tessuti nanoingegnerizzati per gas sensing

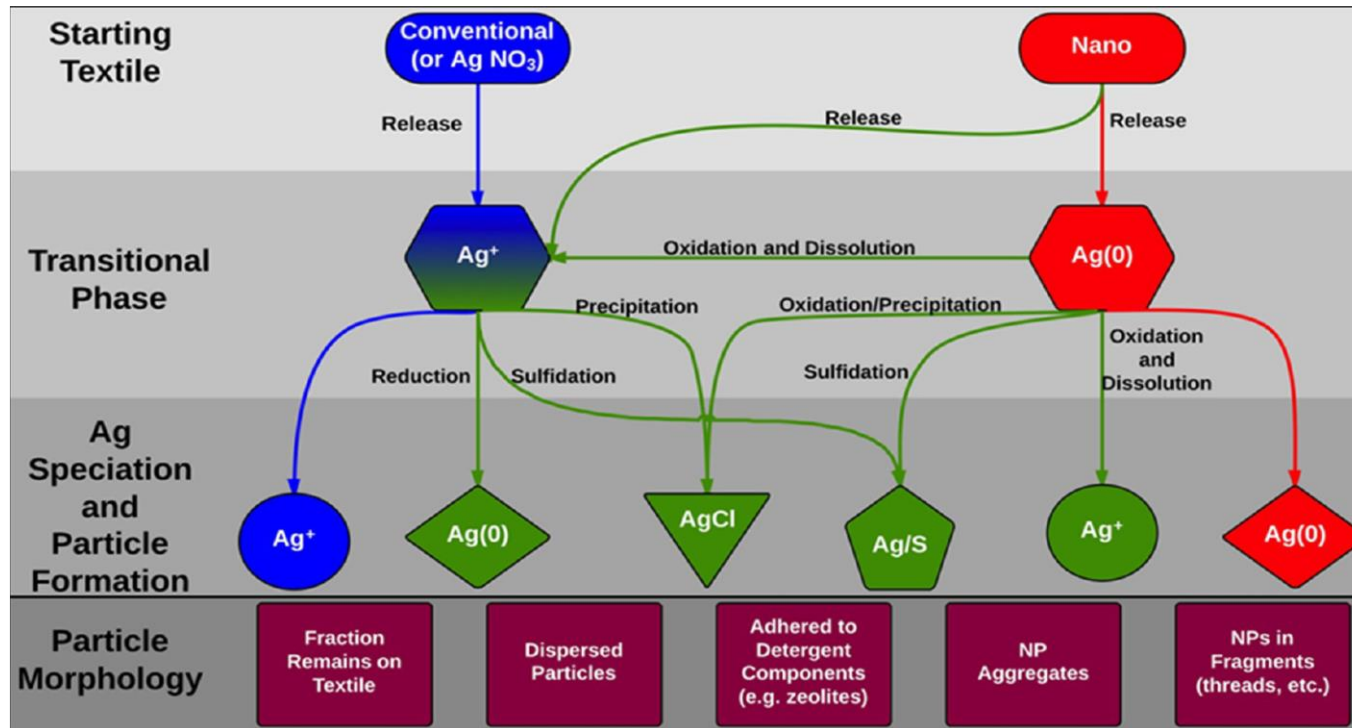
## Nanotubi di carbonio (CNTs) in fibre

- Le fibre di CNTs possono adsorbire ioni, gas, solventi
- Altri materiali possono essere combinati con le fibre di CNTs:
  - ↳ CNTs (bassa concentrazione) conferisce flessibilità e resistenza
  - ↳ Il guest (alta concentrazione) garantisce la funzionalità
- Adsorbimento e infiltrazione di guest/solventi/gas/, espansione termica, doping elettrochimico, determinano contrazione e rotazione delle fibre
- Per effetto della variazione di temperatura indotta da corrente le fibre superavvolte subiscono una torsione reversibile
- Tessuti contenenti fibre superavvolte modificano le dimensioni dei loro pori con la temperatura
- Abiti da lavoro protettivi per lavoratori in ambiente a rischio surriscaldamento



# Limiti dei nanomateriali nei tessuti

- Performances ancora non competitive rispetto ad analoghi strumenti non integrati in tessuti, presenza di liquidi, gel, componenti tossici
- Le nanostrutture possono essere rilasciate nell'ambiente, soprattutto con i lavaggi
- Forma e dimensioni delle NPs rilasciate dipendono da forma e dimensioni originarie, usura del capo e condizioni di lavaggio
- Le sostanze rilasciate possono essere intrinsecamente tossiche o subire trasformazioni chimiche che le rendono tossiche
- Life cycle assessments sono ancora carenti



# Conclusioni

- Come nella prima rivoluzione industriale, il campo tessile è protagonista nella rivoluzione dell'informazione e della comunicazione
- *Smart textile*: tessuto in cui sono integrati componenti funzionali (sensoristica, energia, ambiente)
- La *Smart Shirt* (Scheda madre indossabile), dispositivo flessibile per raccolta di informazioni e monitoraggio continuo e ubiquitario, capostipite di un'intera generazione di *smart wearables*
- I nanomateriali hanno dato nuovo impulso al settore
- Difficoltà di integrazione in tessuti (prestazioni dipendenti dalla morfologia)
- Limiti: performances ancora non competitive rispetto ad analoghi strumenti non integrati in tessuti, presenza di liquidi, gel, componenti tossici per uomo e ambiente
- Necessità stretta cooperazione tra la ricerca e l'industria

**GRAZIE PER L'ATTENZIONE!**