

## Optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata obrađenih optičkim bjelilima

**Kristina Šimić<sup>1</sup>, Tanja Pušić<sup>1</sup>, Ivo Soljačić<sup>1</sup>, Tihana Dekanić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska

**Sažetak:** Optička bjelila su organski spojevi, najčešće derivati stilbena, kumarina, pirazolina ili benzoksazola, koji se primjenjuju u procesima oplemenjivanja i njege s ciljem povećanja stupnja bjeline tekstilija. Osim što doprinose bjelini tekstilija, optička bjelila povećavaju stupanj njihove zaštite od štetnog ultraljubičastog (UV) zračenja, koje tijekom duljeg izlaganja može izazvati alergije i potencijalno maligna oboljenja kože. Određeni tekstilni materijali mogu smanjiti ili blokirati UV zračenje, a stupanj postignute zaštite vrednuje se kroz UPF (engl. Ultraviolet Protection Factor). U ovom radu vrednovan je optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata, filter papira i pamučne tkanine, prije i nakon obrade u otopinama optičkog bjelila stilbenske strukture, koje je primijenjeno u koncentracijama 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % pri sobnoj temperaturi. Utjecaj navedenih koncentracija otopina optičkog bjelila na svojstva odabranih supstrata praćen je metodama spektrofotometrije i fluorimetrije kroz analizu spektralnih karakteristika, UPF celuloznih supstrata i relativni intenzitet fluorescencije.

**Ključne riječi:** optičko bjelilo, celulozni supstrat, stupanj bjeline, UPF

### 1. Uvod

Optička bjelila su bezbojni ili slabo obojeni organski spojevi, koja umjesto kromofora sadrže fluorescentni sustav te imaju minimalno sedam dvostrukih veza [1]. Poput bojila namijenjeni su za određene supstrate prema afinitetu [2]. Fluorescencija pripada skupini fotoluminiscencije; elektromagnetsko zračenje uzrokuje pojavu hladnog svjetla [3,4]. Pobuđeni fotoni pogađaju elektrone koji dobivaju energiju s kojom idu na višu razinu, a prilikom povratka na početnu razinu emitiraju luminiscentno zračenje tj. vidljivo svjetlo u plavom području. Ova pojava se odvija uz batokromni pomak koji se još zove i crveni pomak budući da nastaju veći apsorpcijski maksimumi [5,6].

Za postizanje maksimalne bjeline potrebno je primijeniti određene, optimalne, koncentracije optičkog bjelila. Doziranjem veće koncentracije od optimalne, bjelina pada te nastaje boja koja ide prema žutom ili zelenom tonu. Fluorescencija raste do određene koncentracije, a potom se počinje smanjivati. Glavni uzroci smanjenja bjeline upotrebom prevelikih koncentracija optičkog bjelila su djelomična apsorpcija vidljivog svjetla, povećana apsorpcija ljubičastog i plavog svjetla te remisija viška žutog i zelenog. Također uzrok može biti nakupljanje optičkog bjelila na materijalu, što za rezultat ima pomicanje spektra fluorescencije na veće valne duljine, a čime se dobiva žućkasta nijansa. Koncentracijsko gašenje fluorescencije može biti zbog statičkog vanjskog mehanizma gašenja uzrokovano stvaranjem dimernih oblika molekula koje ne mogu fluorescirati ili kinetičkog vanjskog mehanizam gašenja zbog toga što se energija pobuđivanja jednih molekula gubi u sudarima drugih molekula istovrsne tvari [3,4]. Osim što povećavaju bjelinu tekstilnim materijalima optička bjelila služe i za povećanje UV zaštite pamučnih tkanina i njegovih mješavina [7].

Ozonska rupa je pronađena iznad Antartika 1986 godine, dok se poslije pokazalo kako ozonske rupe mijenjaju položaj tijekom određenog perioda. U Europi je također uočeno oštećenje ozonskog sloja, te zabrinjava stanjivanje ozonskog sloja. S toga je dugotrajni boravak na Suncu bez primijenjene adekvatne zaštite štetan za zdravlje na način da se može smanjiti imunitet, također mogu porasti alergije, nastati opekline kože te se potencijalno mogu razviti maligna oboljenja kože [8]. Faktor zaštite od UV zračenja označava se kao UPF (engl. *Ultraviolet Protection Factor*) koji označava koliko je tekstilni materijal blokirao UV-A i UV-B zračenja. Instrumentalno se određuju zaštitna svojstva tekstila prema količini prolaznog UV zračenja (transmisije) kroz ispitivani uzorak. Prema standardu Australija/Novi Zeland, AS/NZS 4399:1996, UPF može biti od 0 do 1000, dok ocjene od 0 do 50+ označavaju zaštitno djelovanje tekstila. Smatra se da tekstil ima zaštitno djelovanje već kod UPF 15, a povećanjem ocjene povećava se i stupanj zaštite, pri čemu najveću sposobnost zaštite ima tekstil s ocjenom 50+ [9].

U ovom radu korišteno je optičko bjelilo stilbenski derivat, koncentracija 0,08 %, 0,12 % te 0,25 % na dva celulozna supstrata, te je praćeno njihovo djelovanje na optičke i zaštitne fenomene supstrata. Metode remisijske spektrofotometrije, fluorimetrije i UV/Vis spektrofotometrije korištene su za karakterizaciju odabranih supstrata (pamučne tkanine i filter papira) prije i nakon postupka iscrpljenja.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1 Materijali

U radu su korištena dva celulozna supstrata: standardna predbijeljena pamučna tkanina (T) i filter papir (F), oznake 3w. Tkanina je od dobavljača wfk - Cleaning Technology Institute, dok je proizvođač filter papira Filtrak.

Površinska masa pamučne tkanine od 100 % pamuka je 175,6 g/m<sup>2</sup>, dok je površinska masa filter papira od 100 % celuloze 65 g/m<sup>2</sup>. Vez tkanine je platno, a stupanj bjeline  $W_{\text{CIE}} = 64,6$ . Promjer filter papira je 7,5 cm dok mu je stupanj bjeline  $W_{\text{CIE}} = 39,9$ . Masa uzorka pamučne tkanine je 0,8 g, dok je masa uzorka filter papira 0,3 g. Gustoća niti tkanine za osnovu je 25 1/cm kao i za potku. Finoća pređe osnove i potke je 29,5 tex.

Odabrano optičko bjelilo stilbenski derivat, 4,4'-bis-(triazinilamino)stilben-2,2'-disulfonat je trgovački proizvod Tinopal DMS-X, od proizvođača Ciba. Molekulska masa odabranog optičkog bjelila je 924,93 g/mol [10].

Priredene su različite koncentracije otopine optičkog bjelila od 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % u destiliranoj vodi.

## 2.2 Postupak

Odabrani celulozni supstrati, pamučna tkanina (T) i filter papir (F) uranjani su u 20 cm<sup>3</sup> priredene otopine optičkog bjelila. Ukupno vrijeme kupanja uzoraka u Petrijevim zdjelicama je 30 minuta, poslije 15 minuta uzorci su okrenuti na drugu stranu. Nakon provedenog postupka iscrpljenja uzorci tkanine i filter papira su obješeni kako bi se iscijedili te osušeni na zraku. Uzorci celuloznih supstrata su nakon sušenja ispitivani metodama, remisijske spektrofotometrije, fluorimetrije i UV/Vis spektrofotometrije.

## 2.3 Metode

Mjerenja su izvršena na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 600+ CT, tt. Datacolor. Osvjetljenje je bilo standardno D65, nagib 8°, otvor blende veličine 20 mm, a područje mjerenja 360-700 nm. Pomoću izmjerenih spektralnih karakteristika programski su dobiveni stupanj bjeline prema CIE ( $W_{\text{CIE}}$ ), odstupanje u tonu (TD) te ton (TV) celuloznih supstrata prije i poslije obrade optičkim bjelilom.

Intenzitet fluorescencije celuloznog supstrata izmjeren je na fluorimetru F-7000, Hitachi. Mjerno područje je od 400 do 600 nm, brzina skeniranja 240 nm/min, a napajanje 250 V. Uzorci su stavljeni u komoru gdje sekundarno fluorescentno svjetlo pada na fotoćeliju ispred koje je smješten filter za apsorpciju primarnog UV zračenja. Rezultati su izraženi kroz relativni intenzitet fluorescencije ( $\Phi_{\text{rel}}$ ).

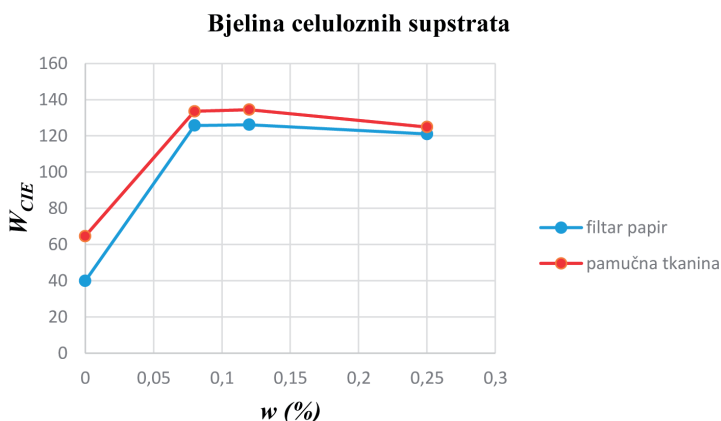
UPF vrijednosti izmjerene su na UV/Vis spektrofotometru, Cary50 Solascreen tvrtke Varian *in vitro* metodom, koji ima integriranu sferu. Izmjerene vrijednosti su u skladu sa standardom AS/NZS 4399 te označavaju koji stupanj zaštite ima materijal što je u ovom slučaju prilagođeno i za filter papir.

### 3. Rezultati i rasprava

Vrednovanje utjecaja koncentracije stilbenskog optičkog bjelila na celulozne supstrate praćeno je preko optičkih i zaštitnih učinaka celuloznih supstrata, mjerenjem vrijednosti stupnja bjeline, tona, odstupanja u tonu, relativnog intenziteta fluorescencije te vrijednosti UPF.

#### 3.1 Spektralne karakteristike celuloznih supstrata

Utjecaj optičkog bjelila u koncentracijama od 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % praćen je preko stupnja bjeline celuloznih supstrata, Slika 1 te odstupanja u tonu, Tablica 1.



**Slika 1:** Stupanj bjeline ( $W_{CIE}$ ) celuloznih supstrata prije i nakon kupanja u otopinama optičkog bjelila

Stupnjevi bjeline celuloznih supstrata ovisno o koncentraciji optičkog bjelila imaju sličan tijek uz napomenu da su vrijednosti na Slici 1 za pamučnu tkaninu nešto veće u odnosu na filtar papir. Vrijednosti stupnjeva bjeline celuloznih supstrata obrađenih s 0,25 % optičkog bjelila su gotovo identične. Najveći stupanj bjeline imaju oba supstrata obrađena s 0,12 % optičkog bjelila, koji je za pamučnu tkaninu  $W_{CIE} = 134,46$  dok je za filtar papir  $W_{CIE} = 126,17$ .

U Tablici 1 prikazane su promjene tona filter papira i pamučnih tkanina prije i nakon obrade gore navedenim koncentracijama optičkog bjelila.

**Tablica 1:** Promjena tona (TV, TD) pamučnih tkanina (T) i filter papira (F) obrađenih ili ne s različitim otopinama optičkog bjelila

Filter papir			Pamučna tkanina		
w (%)	TV	TD	w (%)	TV	TD
0	-0,5	R1	0	-0,1	-
0,08	-1,7	R2	0,08	0,6	G1
0,12	-1,5	R2	0,12	1,4	G1
0,25	2,6	G3	0,25	2,9	G3

Neobrađeni filter papir ima crveni ton (R1) koji se povećava na (R2) s povećanjem koncentracije optičkog bjelila 0,08 % i 0,12 %. Međutim, najveća koncentracija 0,25 % utječe na promjenu tona filter papira u zeleno (G3).

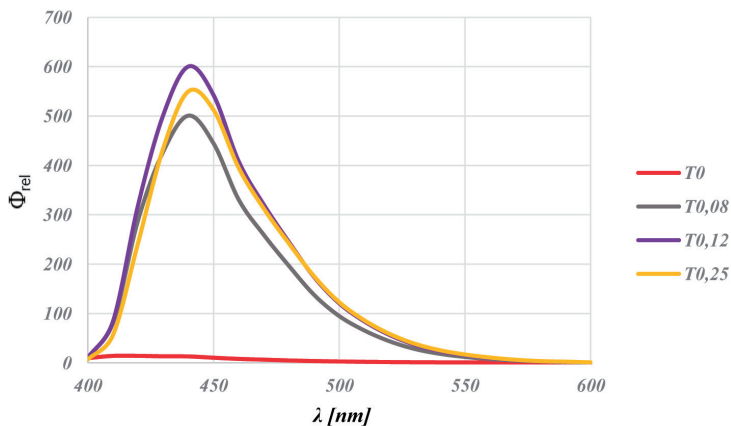
Pamučna tkanina ima zeleni ton (G1) nakon obrade s 0,08 % i 0,12 % optičkog bjelila, a nakon obrade s 0,25 % još zeleniji ton (G3). Obrada oba supstrata s 0,25 % optičkog bjelila ima isti utjecaj na stupanj bjeline i ton (G3), koji potječe od zelenkastog tona odabranog optičkog bjelila.

### 3.2 Relativni intenzitet fluorescencije

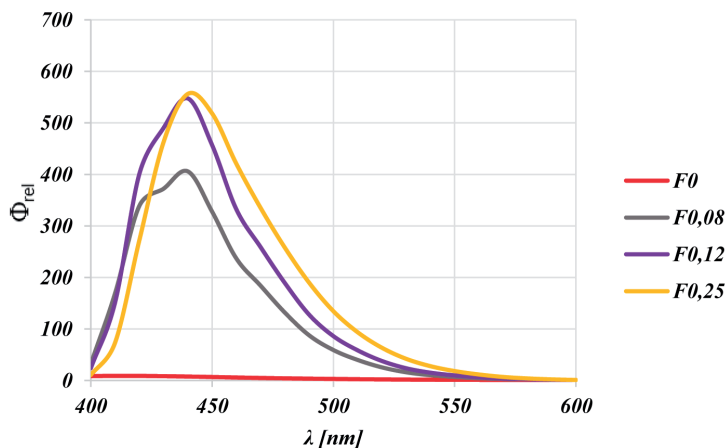
Slike 2 i 3 prikazuju krivulje relativnog intenziteta fluorescencije pamučne tkanine i filter papir obrađenih s 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % optičkog bjelila.

Početna koncentracija optičkog bjelila 0,08 % naglo povećava relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine,  $\Phi_{rel} = 500$ . Povećanjem koncentracije 0,12 %, relativni intenzitet fluorescencije se povećava za 100 jedinica ( $\Phi_{rel} = 600$ ). Najveća koncentracija optičkog bjelila 0,25 % smanjuje relativni intenzitet fluorescencije na  $\Phi_{rel} = 550$ .

Relativni intenzitet fluorescencije obrađenog filter papira raste sporije s povećanjem koncentracije optičkog bjelila. Karakteristični pikovi krivulja za 0,12 % i 0,25 % optičkog bjelila gotovo se preklapaju, a maksimum je  $\Phi_{rel} = 550$  za 0,25 % optičkog bjelila.



Slika 2: Relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine prije i nakon obrade optičkim bjelilom



Slika 3: Relativni intenzitet fluorescencije filter papira prije i nakon obrade optičkim bjelilom

Usporedbom relativnih intenziteta fluorescencije pamučne tkanine, Slika 2, s onima od filter papira, Slika 3, uočava se viši relativni intenzitet fluorescencije za pamučnu tkaninu obrađenu s 0,08 % i 0,12 %, što se može pripisati razlikama u početnim stupnjevima bjeline ova dva supstrata.

### 3.3 UV zaštita

Utjecaj različitih koncentracija optičkog bjelila na UV zaštitna svojstva filter papira i pamučnih tkanina prikazan je u Tablici 2, gdje su navedene srednje vrijednosti UPF

i ocjena. Oba supstrata imaju izvrsnu zaštitu za sve navedene koncentracije optičkog bjelila. Pamučna tkanina ima malo nižu srednju vrijednost UPF za koncentraciju 0,08 % od filter papira ali i početna srednja vrijednost UPF tog supstrata je nešto manja. Početna ocjena pamučne tkanine bez optičkog bjelila je 10, dok je za filter papir 15.

**Tablica 2:** Ocjena UV zaštite za filter papir i pamučnu tkaninu bez ili s različitim koncentracijama optičkog bjelila

Filter papir			Pamučna tkanina		
$w$ (%)	Srednja vrijednost UPF	Ocjena	$w$ (%)	Srednja vrijednost UPF	Ocjena
0	21,394	15	0	11,124	10
0,08	1000,000	50+	0,08	891,712	50+
0,12	1000,000	50+	0,12	1000,000	50+
0,25	1000,000	50+	0,25	1000,000	50+

## 4. Zaključak

Utjecaj različite koncentracije optičkog bjelila na različite celulozne supstrate praćen je prema usporedbi optičkih i zaštitnih učinaka odabranih supstrata pamučne tkanine i filter papira, koji su, iako kemijski srodni, strukturalno različiti. Pamučna tkanina je izgrađena od dugih lanaca makromolekula celuloze za razliku od kraćih celuloznih lanaca filter papira. Ove različite strukturalne značajke utječu na njihovu dostupnost prilikom obrade optičkim bjelilom. Osim različite strukture različite su im početne vrijednosti stupnja bjelina i UPF-a. Stupanj bjeline pamučne tkanine veći je od stupnja bjeline filter papira, dok je UPF filter papira veći u odnosu na pamučnu tkaninu, što se može pripisati njegovoj kompaktnosti.

Koncentracije optičkog bjelila 0,08 % i 0,15 % povećavaju stupanj bjeline oba celulozna supstrata, dok koncentracija 0,25 % blago smanjuje njihov stupanj bjeline. Budući da je početna bjelina filter papira manja, manji je i stupanj bjeline od pamučne tkanine za sve koncentracije.

Relativni intenzitet fluorescencije oba supstrata se također povećava s povećanjem koncentracije optičkog bjelila. Samo koncentracija optičkog bjelila 0,25 % blago smanjuje relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine.

Optička bjelila već pri maloj koncentraciji utječu na maksimalno povećanje UV zaštite pamučnih tkanina i filtar papira.

Na temelju dobivenih rezultata potvrđene su optimalne koncentracije, 0,08 % i 0,15 % za postizanje povoljnih optičkih i zaštitnih učinaka, koji doprinose vizualnom doživljaju, sigurnosti i održivosti.

## 5. Literatura

- [1] Soljačić, I.: Preobraženje Kristovo u očima fizikalnog kemičara, *Obnovljeni život*, **52** (1997) 2, str. 151-159
- [2] Tiki, A.; Amin A., Kanwal A.: Chemistry of optical brighteners and uses in textile industries, *Pakistan Textile Journal*, **50** (2010) 7, str. 42-43
- [3] Soljačić, I.: O optičkim bjelilima, *Tekstil*, **21** (1972) 5, str. 377-398
- [4] Dekanić, T.: *Utjecaj fluorescentnih spojeva na svojstva pamučnih tekstilija u procesu pranja*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, (2014)
- [5] Soljačić, I.; Grancarić, AM.: Ispitivanja efekata optičkih bjelila na tkaninama poliester/pamuk bijeljenjem vodikovim peroksidom, *Tekstil*, **24** (1975) 3, str. 173-182
- [6] Soljačić, I.; Katović, D., Grancarić, AM.: *Osnove oplemenjivanja tekstila: Pripremni procesi i strojevi za oplemenjivanje*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, (1992)
- [7] Saravanan, D.: UV Protection Textile Materials, *AUTEX Research Journal*, **7** (2007) 1, str. 53-62, doi: 10.1515/aut-2007-070106
- [8] Pezelj, E.; Tomljenović, A., Čunko, R.: Tekstil za zaštitu od Sunčeva zračenja, *Tekstil*, **53** (2004) 6, str. 301-316
- [9] Harrison, S L.; Downs, N.: Development of a Reproducible Rating System for Sun Protective Clothing That Incorporates Body Surface Coverage, *World Journal of Engineering and Technology*, **3** (2015) 3C, str. 208-214, doi: 10.4236/wjet.2015.33C031
- [10] Dekanić, T.; Pušić T., Soljačić I., Vojnović B., Valh J.: The Influence of Iron Ions on Optical Brighteners and Their Application to Cotton Fabrics, *Materials*, **14** (2021) 4995, str. 1-14, doi: 10.3390/ma14174995