

Optimizacija primjene pametnih termokromnih bojila u tekstilnom tisku

Izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović

Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac

Jagoda Mijač, mag. ing. techn. text.

Iva Brlek, mag. ing. techn. text.

Sveučilište u Zagreb Tekstilno-tehnološki fakultet

Zagreb, Hrvatska

e-pošta: ana.sutlovic@tft.unizg.hr

Prispjelo: 30. 9. 2020.

UDK 677.016.4
Izvorni znanstveni rad

Razvojem tehnologije mikrokapsulacije, pametna termokromna bojila sve više nalaze primjenu u pametnim ambalažama kao indikatori svježine i temperature proizvoda, u području sigurnosti dokumenata i sl. U području tekstilnog tiska koriste se za realizaciju proizvoda dodane vrijednosti u području estetskog i funkcionalnog dizajna ali i u području pametnih tekstilnih materijala koji svoju primjenu uvelike nalazi u medicini. U radu je provedena optimizacija primjene komercijalnog termokromnog bojila narančastog tona u tekstilnom tisku pamučne tkanine primjenom spektroskopskih analitičkih metoda. Ispitivanje temperaturnog raspona promjene obojenja pokazuje vidljive promjene u realnom rasponu od 28 do 45 °C koje su pri temperaturama 30, 35 i 40 °C zadovoljavajuće ponovljive. Primijenjeno bojilo pokazuje dobru postojanost na pranje nakon fiksiranja na temperaturi od 140 °C. Promjene u strukturi otisnutog mikrokapsuliranog termokromnog bojila potvrđene su FTIR GG-ATR analizom. Dobiveni rezultati otvaraju mogućnost primjene ispitivanog bojila kao detektora promjene temperature u ispitivanom temperaturnom intervalu.

Ključne riječi: pametna bojila, kromizam, termokromizam, sito-tisak, spektrofotometrija, FTIR GG-ATR

1. Uvod

Od suvremenih tekstilnih materijala sve češće se očekuje da mijenjaju svoja svojstva u ovisnosti o promjenama u okolini te dobivaju ime pametni ili inteligentni materijali [1-3]. Također, pametna bojila koja pod utjecajem temperature, UV zračenja, napona i raznih drugih podražaja uzrokuju promjenu tona boje, i osim estetskih, pružaju i mnoga druga svojstva nazivaju se kromogena bojila [2-

4]. Proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene obojenja nekog spoja naziva se kromizam. U većini slučajeva kromizam se temelji na promjeni elektronskog stanja u molekuli i odnosi na pojave kod kojih je boja rezultat širokog spektra interakcije svjetla i materijala, a koje mogu biti kategorizirane unutar sljedećih kategorija: reverzibilna promjena obojenja, apsorpcija i refleksija svjetla, apsorpcija energije, apsorpcija svjetla i prijenos energije

i manipulacija svjetlom [2-4]. Pri tome promjena obojenja može biti:

- reverzibilna, tj. višekratna i povratna, materijal pod utjecajem vanjskog podražaja mijenja svoje obojenje, a nakon prestanka djelovanja podražaja, obojenje se u kratkom vremenu vraća u prvobitno stanje;
- ireverzibilna tj. jednokratna i trajna, kada se izlože djelovanju vanjskog podražaja, materijali mijenjaju obojenje ili

prvobitna boja postane intenzivnija, ali nema povratka sustava u prvobitno stanje [2-4].

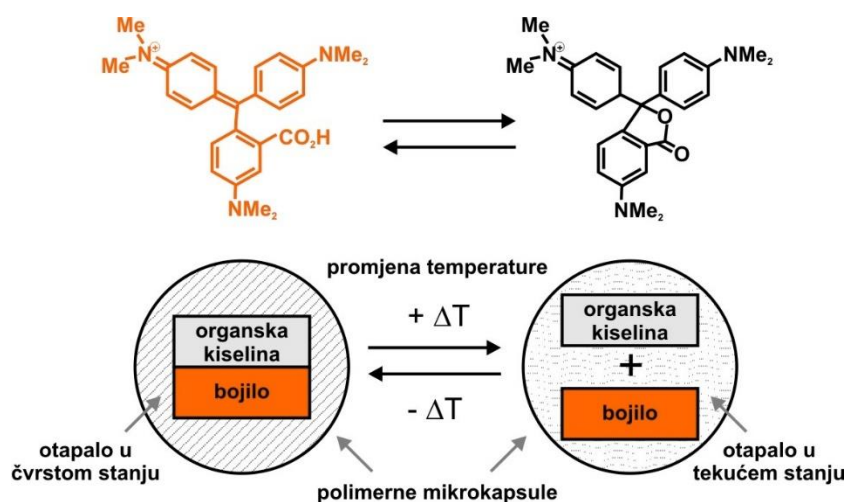
Kromogeni spojevi mijenjaju svoje vizualne optičke karakteristike kao odgovor na vanjske podražaje te ovisno o podražaju koji uzrokuje promjenu boje klasificirani su kao: termokromni (utjecaj promjene temperature), fotokromni (utjecaj promjene svjetla), elektrokromni (reagiraju na promjenu električnog polja), higrokromni (promjena inducirana vlagom), ionokromni (podražaj je promjena ionske vrste), biokromni (utjecaj biokemijske reakcije), kemokromni (promjena obojenja inducirana specifičnim kemijskim agensima), solvatokromni (utjecaj polarosti otapala), mehanokromni (promjena inducirana deformacijom), piezokromni (utjecaj tlaka), tribo-kromni (utjecaj trenja) i dr. [2-5]. Kromogeni materijali karakteriziraju se kroz sljedeće parametre kvalitete: promjena obojenja, intenzitet promjene obojenja, uvjeti prijelaza, brzina promjene, interval promjene, jednostavnost uporabe, reverzibilnost, broj ciklusa, ponašanje u procesu raspada, vrijeme blijeđenja, otpornost na toplinu, svjetlo, vlagu, alergijske reakcije i dr. [2-5].

Od svih kromogenih bojila koja se pojavljuju na tržištu, najviše se upotrebljavaju i istražuju fotokromna [2, 4-7] i termokromna bojila [8-11]. Termokromizam je lako uočljiva reverzibilna promjena obojenja uzrokovana promjenom temperature vrelišta ili tališta nekog termokromnog sustava. Za termokromna bojila značajna je uloga temperature aktivacije tj. granična temperatura pri kojoj dolazi do promjene obojenja ili obezbojenja i viša je od početne kromatske temperature te niža od konačne akromatske temperature. Termokromna bojila s višom aktivacijskom temperaturom daju stabilnije i intenzivnije obojenje. Promjena obojenja može biti reverzibilna gdje je promjena više-

kratna i povratna ili ireverzibilna koja je jednokratna i trajna [12-17]. Termokromna bojila dijele se u dva osnovna tipa, bojila na bazi tekućih kristala i leuko bojila [4, 7]. Nanose se različitim tehnikama tiska od kojih se prednost daje sito-tisku jer se dobiva najveća debljina nanosa, primjenjiv je na sve tekstilne materijale te pruža široki raspon formata zbog čega je područje primjene vrlo široko [11, 13, 14, 18].

Termokromna bojila na bazi tekućih kristala temelje se na njihovom svojstvu da se slojevi mogu pomicati i mijenjati nagib ovisno o uvjetima okoline. Postepenim zagrijavanjem i porastom temperature dolazi do narušavanja geometrijskog reda, promjene reflektirane valne duljine te promjene boje koja može obuhvatiti gotovo cijeli spektar boja. Prestankom zagrijavanja i hlađenjem molekule tekućih kristala vraćaju se u svoje prvobitne položaje, pa se i samo obojenje vraća u početnu boju [2, 4]. Termokromna bojila na bazi leuko bojila sastavljena su od velikih organskih molekula čije strukture mogu apsorbirati svjetlo točno određene valne duljine. Ovi termokromni organski spojevi sastoje se od bojila, razvijaa (najčešće organska kiselina) i otapala, a komponente su pomiješane u točno određenim omjerima (sl.1).

Promjena boje očituje se kroz dvije reakcije, između bojila i razvijaa te otapala i razvijaa koja je mnogo važnija za postizanje termokromnog efekta. Reakcija bojila i razvijaa odvija se pri nižim temperaturama kada je otapalo u krutom stanju. Povećanjem temperature stanje otapala se mijenja iz krutog stanja u tekuće stanje što uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijaa, otapalo i razvijaa prevladavaju i cijeli sustav prelazi u bezbojno stanje (sl.1). Kada se cijeli sustav ohladi otapalo prelazi u kruto stanje, a razvijaa i bojilo ponovno se spoje te se ponovno vraća prvobitna boja sustava [2, 4, 6-9]. Mikrokapsulacija aktivnog termokromnog materijala jedan je od osnovnih zahtjeva za uspješnu primjenu termokromnih bojila [4]. Neke od značajnijih prednosti mikrokapsulacije tekućih kristala i leuko bojila su lakši rad s unutarnjom fazom budući da je zaštićena materijalom koji je topiv u vodi; unutarnja faza s termokromnim svojstvom je zaštićena, što smanjuje mogućnost degradacije; svaka pojedina kapljica tekućeg kristala u potpunosti je obložena, što sprječava kristalizaciju smjese i međusobno miješanje mikrokapsula tekućih kristala različitih temperatura aktivacije za dobivanje efekta prijelaza u više boja (sl.1) [4].



Sl.1 Shematski prikaz promjena u strukturi molekula termokromnih mikrokapsuliranih bojila pri zagrijavanju / hlađenju [18]

Istraživanja u području primjene termokromnih bojila u tekstilnom tisku usmjerena su u rješavanje problema u području dobivanja zadovoljavajuće kromatičnosti i jednoličnosti jer se, obzirom na činjenicu da je riječ o mikrokapsuliranim bojilima koja se koriste u kombinaciji s akrilnom bazom, uglavnom dobivaju pastelne nijanse [7, 23, 24]. Drugi veliki problem su loše postojanosti, osobito na pranje i trenje [7, 13]. Ovaj problem može biti naglašen ako se tiskani materijal dulje vrijeme obrađuje na visokim temperaturama (npr. kod fiksiranja) pri čemu može doći do oštećenja mikrokapsula [13]. Optimiranje objektivnog spektrofotometrijskog vrednovanja osnovnog svojstva termokromnih bojila tj. postavljanje funkcijske ovisnosti promjene boje i promjene temperature, temelji se na ispitivanju temperaturnog raspona promjene obojenja i određivanju reverzibilnosti procesa [14-16]. Problem reverzibilnosti tj. pojava histereze, razlike u obojenju tekstila pri zagrijavanju na određenu temperaturu i hlađenja na istu temperaturu temelji se na strukturi mikrokapsuliranih bojila (sl.1) [9, 11]. Tim autora [9, 11, 13] proveo je ispitivanja kolorističkih i termalnih svojstava u korelaciji s promjenama strukture bojila te su dokazani fazni prijelazi tj. kristalizacija sustava u dva temperaturna područja, hladnom ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) i vrućem ($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) što dovodi do navedene histereze.

Doprinos istraživanja u ovom radu očituje se u analizi primijenjene tiskarske paste te optimiranju uvjeta fiksiranja s ciljem dobivanja zadovoljavajuće postojanosti. Sito-tisak termokromnog bojila proveden je uz korištenje standardne akrilne paste obzirom da se mikrokapsule koriste kao konvencionalni pigmenti jer nemaju afinitet prema vlaknima [7]. Osim toga, provedeno je ispitivanje temperaturnog raspona vidljive promjene obojenja u realnom rasponu od 28

do $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ za koje je dokazano da su pri temperaturama 30, 35 i $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zadovoljavajuće ponovljivi. Promjene u strukturi mikrokapsuliranog termokromnog bojila narančastog tona potvrđene su FTIR GG-ATR analizom. Ispitivano termokromno bojilo, s visokom osjetljivošću na fini temperaturni raspon potencijalno može biti jednostavna i brza metoda za praćenje tjelesne temperature, no takva primjena zahtijeva dodatna istraživanja u smjeru njegovog toksikološkog i dermatološkog učinka na ljudsko zdravlje.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Tekstilni materijal

Korištena je pamučna kemijski bijeljena tkanina u platno vezu proizvođača Čateks d.o.o. (Čakovec, Hrvatska), sljedećih karakteristika: plošna masa $191,45\text{ g/m}^2$, gustoće osnove 26 niti/cm i potke 25 niti/cm.

2.2. Sito-tisak termokromnim bojilom

Istraživana je primjena komercijalnog mikrokapsuliranog termokromnog bojila narančastog tona Thermoseri Orange 21068 (Petrel, Francuska), u koncentraciji 20 % s akrilnom transparentnom bazom za pigmentni tisak Printperfekt 226 EC (CHT-Bezema, Njemačka). Tisak je proveden ručnim sito-tiskom, rastiranjem s poliuretanskim nožem tvrdoće 60 durometra, kroz aluminijsko sito dimenzija $40\times 50\text{ cm}$ sa šablonom finoće 62 niti/cm^2 pod kutom $7-10^{\circ}$. Nakon sito-tiska uzorci su osušeni na zraku te je provedeno optimiranje fiksiranja.

2.3. Fiksiranje uzoraka

Otisnuti uzorci fiksirani su na uređaju Fixotest 7501 (Original Hanau, Njemačka), djelovanjem

kontaktne topline u vremenu od 1, 2 i 4 minute pri temperaturama od 100, 120 i $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4. Analiza tiskanih uzoraka

Na uzorcima otisnutim mikrokapsuliranim termokromnim bojilom narančastog tona Thermoseri Orange 21068 provedene su sljedeće analize:

– Mikroskopska analiza

S ciljem vrednovanja jednoličnosti otiska i pokrivenosti površine provedena je analiza USB mikroskopom Dino-Lite AM7013 (New Taipei, Taiwan) pri povećanjima od 50,7 i 216,7 puta. Mikroskopska analiza termokromnog bojila provedena je snimanjem fotografije pri sobnoj temperaturi $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ te kao promjena gubitka obojenja pri zagrijavanju snimanjem video snimke.

– Spektrofotometrijska analiza

Ispitivanje temperaturnog raspona promjene obojenja od 28 do $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ i istraživanje utjecaja reverzibilnih ciklusa promjene obojenja pri zagrijavanju na temperature 30, 35 i $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ te hlađenju u pet uzastopnih ciklusa, proveden je određivanjem remisijских krivulja i spektralnih karakteristika na spektrofotometru Datacolor 850 (Datacolor, Švicarska) s integriranim sustavom za zagrijavanje/ hlađenje uzoraka [3].

– Analiza primjenom FTIR spektrometara s ATR grijanom jedinicom do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Uzorci su analizirani na Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektrofotometru (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer, USA). Spektralne krivulje uzoraka snimljene su u tehnici prigušene totalne refleksije (ATR) s mogućnošću zagrijavanja do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Golden Gate ATR), a dobivene spektralne krivulje su obrađene programom Spectrum 100. Za svaki uzorak snimljena su četiri skena pri rezoluciji od 4 cm^{-1} između 4000 i 380 cm^{-1} .

Provedena je analiza pamučne tkanine, bojila u prahu te tiskanog

uzorka bez zagrijavanje te nakon zagrijavanja na 40 °C odmah pri postizanju temperature te nakon 2 i 5 minuta.

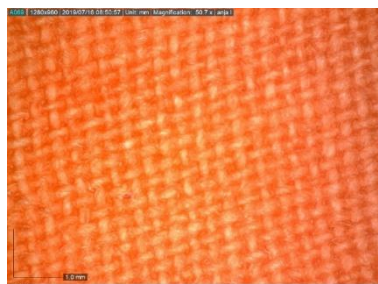
– Analiza postojanosti na pranje Ispitivanje utjecaja uvjeta fiksiranja na postojanost obojenja na pranje provedeno je u aparatu Polycolor (Mathis, Švicarska) prema normi HR EN ISO 105 - C06:2010 *Tekstil - Ispitivanja postojanosti obojenja – Dio C06: Postojanost obojenja na kućno i komercijalno pranje*. Pranje je provedeno sa 0,5 g/l sredstva za pranje Kemopon 30 (Kemo, Hrvatska) uz omjer kupelji 1:30 na 30 ± 2 °C u vremenu od 30 minuta. Uzorci su osušeni na zraku. Analiza postojanosti obojenja na pranje provedena je izračunom ukupne razlike u boji (dE_{CIE76}) između uzoraka prije i nakon pranja (1., 2. i 3. ciklus pranja), prema jednadžbi (1):

$$dE_{CIE76} = ((dL^*)^2 + (dC^*)^2 + (dh)^2)^{1/2}$$

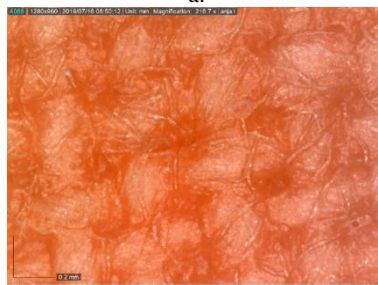
gdje je: dL* razlika u vrijednosti svjetline, dC* razlika u vrijednosti kromatičnosti i dh razlika u vrijednosti tona boje uzoraka prije i nakon pranja.

3. Rezultati i rasprava

Obzirom da se u primjeni termokromnih mikrokapsuliranih bojila, kao jedan od problema navodi nejednoličnost nanosa, pokrivenost površine i zadovoljavajuća kromatičnosti [7, 23, 24], u prvoj fazi istraživanja provedena je mikroskopska analiza termokromnog bojila pri sobnoj temperaturi 23±2 °C (sl.2) te dinamična promjena gubitka obojenja pri zagrijavanju (sl.3). Uzorci prikazani na sl.2 i 3 tj. mikroskopske slike i video snimka potvrđuju da je dobiveno jednolično obojenje dobre zasićenosti koje zagrijavanjem jednolično nestaje te dolazi do potpunog obezbojenja.



a.



b.

Sl.2 Mikroskopska slika pamučne tkanine tiskane sa 20% termokromnog bojila Thermoseri Orange 21068, pri povećanju a. 50,7x, b. 216,7x

Objektivno spektrofotometrijsko vrednovanje dobivenog obojenja provedeno je u temperaturnom rasponu od 28 do 45 °C tj. u temperaturnom području moguće

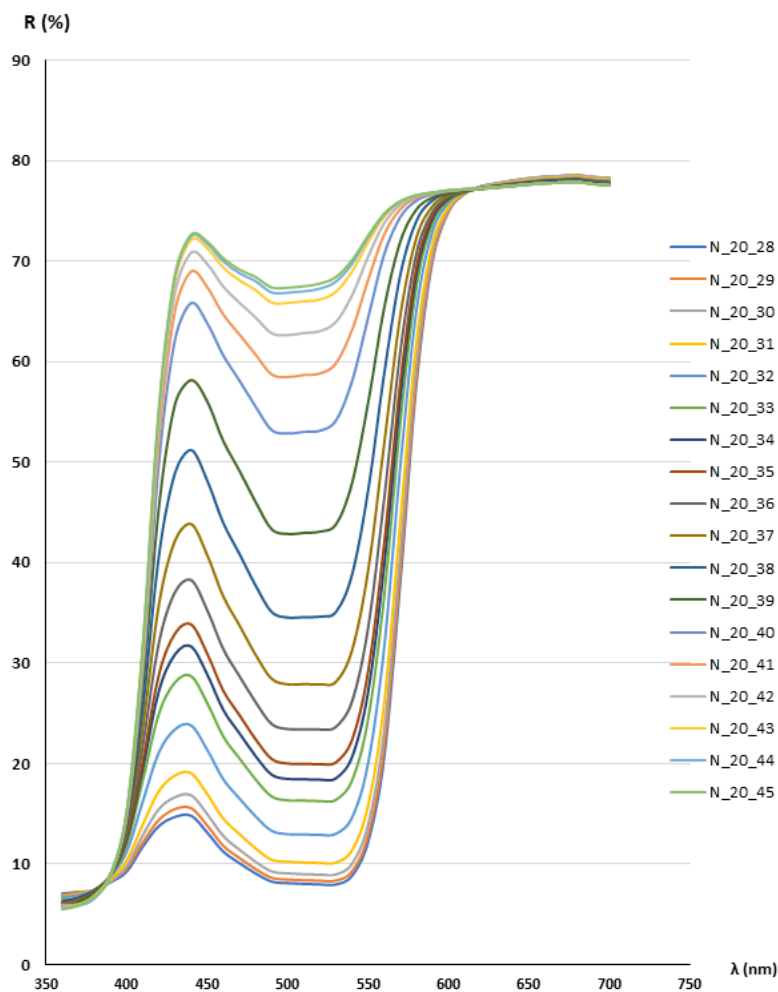


Sl.3. Dinamična promjena gubitka obojenja termokromnog bojila pri zagrijavanju;
<https://youtu.be/HawcwXMoF-w> [25]

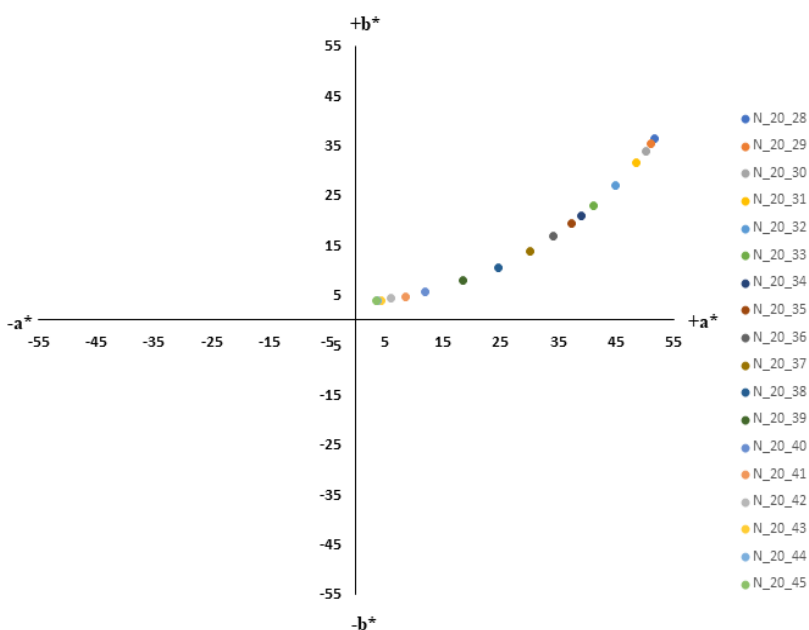
realne primjene otisnutih uzoraka kao indikatora zagrijavanja. Dobiveni rezultati prikazani su kao remisije krivulje u vidljivom dijelu spektra od 400 do 700 nm (sl.4), koloristički parametri svjetline (L*), koordinate boje (a* i b*), kromatičnost (C*) i ton boje (h°) (tab.1) te odnos koordinata a*/b* (sl.5). Na sl.4 uočava se da pri zagrijavanju uzorci, u cijelom temperaturnom području, zadržavaju osnovni narančasti ton boje s najvećom vrijednošću remisije (λ_{max}) kod 440 nm.

Tab.1 Koloristički parametri pamučne tkanine tiskane sa 20% termokromnog bojila Thermoseri Orange 21068 u temperaturnom rasponu od 28 do 45 °C

Uzorak	L*	a*	b*	C*	h°
N_20_28	62,58	51,74	36,28	63,19	35,03
N_20_29	62,99	51,15	35,34	62,17	34,64
N_20_30	63,69	50,15	33,88	60,52	34,04
N_20_31	64,85	48,45	31,55	57,82	33,08
N_20_32	67,14	44,83	27,05	52,36	31,10
N_20_33	69,32	41,10	22,96	47,08	29,19
N_20_34	70,58	38,92	20,83	44,14	28,16
N_20_35	71,50	37,33	19,35	42,04	27,40
N_20_36	73,32	34,12	16,70	37,99	26,08
N_20_37	75,56	30,14	13,78	33,14	24,58
N_20_38	78,48	24,69	10,54	26,85	23,12
N_20_39	81,60	18,48	7,85	20,07	23,03
N_20_40	84,69	11,91	5,57	13,15	25,07
N_20_41	86,17	8,50	4,73	9,73	29,08
N_20_42	87,20	6,10	4,25	7,43	34,89
N_20_43	87,90	4,38	3,95	5,89	42,04
N_20_44	88,13	3,81	3,86	5,42	45,33
N_20_45	88,24	3,54	3,80	5,19	47,03



Sl.4 Remisijne krivulje pamučne tkanine tiskane sa 20% termokromnog bojila Thermoseri Orange 21068 u temperaturnom rasponu od 28 do 45 °C



Sl.5. a*/b* grafikon pamučne tkanine tiskane sa 20% termokromnog bojila Thermoseri Orange 21068 u temperaturnom rasponu od 28 do 45 °C

Gustoća krivulja je veća kod temperature od 28 do 30 °C te od 43 do 45 °C što je u skladu s literaturom [9,11] tj. činjenicom da mikrokapsulirana termokroma bojila pri faznim prijelazima (sl.1) kristaliziraju u dva temperaturna područja. Isto je uočljivo sa sl.5 i iz tab.1 tj. promjena tona boje (h°) događa se u intervalu od 35,03 (na 28 °C) do 47,03 (na 45 °C) pri čemu je razlika među mjerenjima manja na početku i kraju temperaturnog intervala. Otisak na 28 °C ima visoku vrijednost kromatičnosti (C^*) od 63,19 što potvrđuje dobar izbor koncentracije bojila i sastava tiskarske paste općenito. Zagrijavanjem do 45 °C kromatičnost se smanjuje na 5,19 što uz svjetlinu (L^*) od visokih 88,24 rezultira zadovoljavajućim gubitkom obojenja tj. „bezbojnim“ uzorkom, a što je vidljivo i iz remisijne krivulje s vrijednošću kod 440 nm preko 70 %.

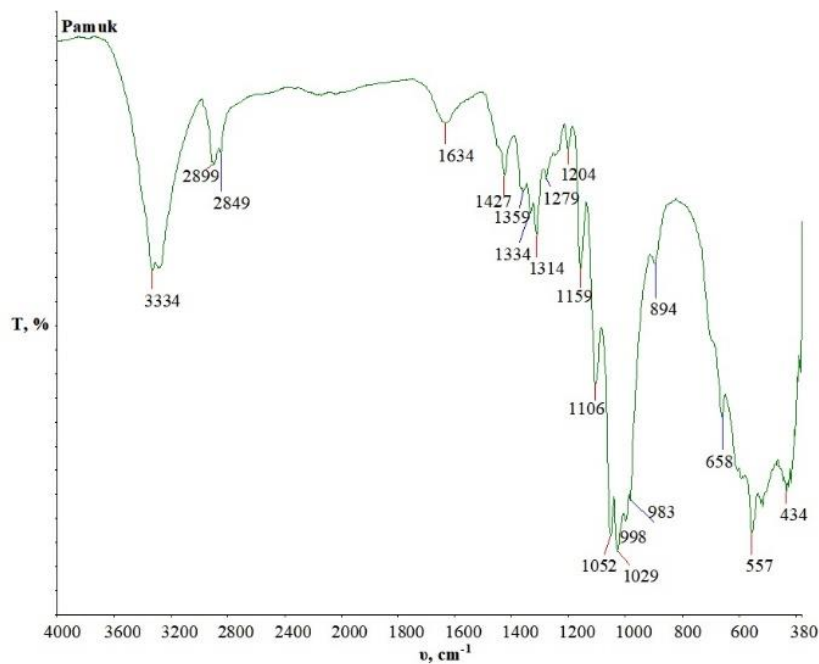
Obzirom na promjenu faza (sl.1) u strukturi mikrokapsuliranog termokromnog bojila, kod ovih bojila javlja se histeriza tj. razlika u obojenju na istoj temperaturi u ovisnosti je li do nje došlo zagrijavanjem ili hlađenjem [9, 11]. Zbog navedenog svojstva, provedeno je istraživanje utjecaja reverzibilnih ciklusa promjene obojenja pri zagrijavanju na temperature 30, 35 i 40 °C te hlađenju u pet uzastopnih ciklusa. Dobiveni rezultati, prikazani u tab.2, pokazuju zadovoljavajuću ponovljivost unutar jednog ciklusa. Tijekom ponavljanja postupka zagrijavanja i hlađenja dolazi do odstupanja kod 35 °C dok su uzorci na 30 i 40 °C zadovoljavajuće ponovljivi te je ovim istraživanjem potvrđena stabilnost otisnutog uzorka za višekratno korištenje. Analiza pamučne tkanine, termokromnog mikrokapsuliranog bojila te otisnute pamučne tkanine primjenom navedenog bojila provedena je FTIR spektrometrijom primjenom grijane jedinice ATR

Tab.2 a*/b* grafikoni pamučne tkanine tiskane sa 20% termokromnog bojila Thermoseri Orange 21068 zagrijavane na 30, 35 i 40 °C te hlađene u 5 uzastopnih ciklusa

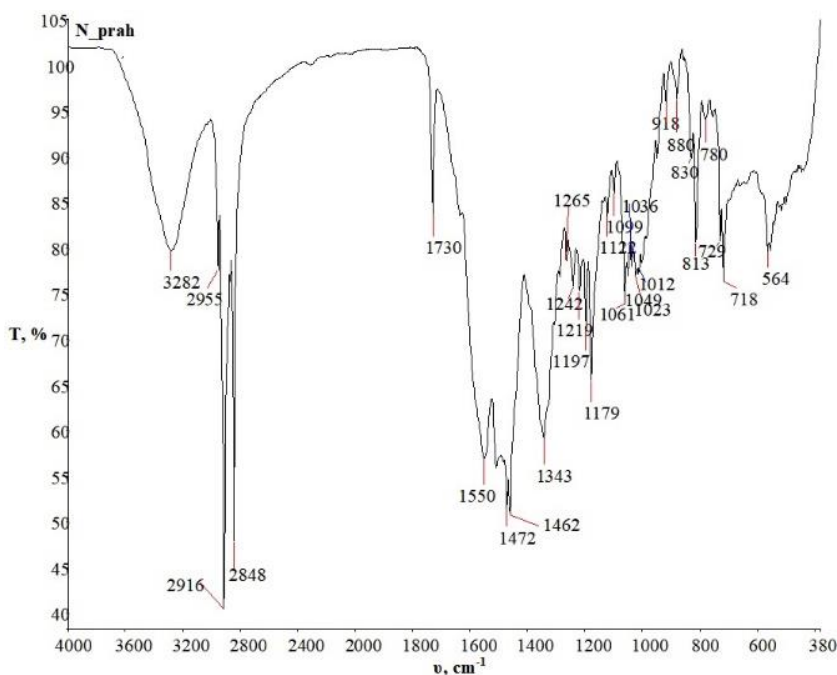
Ciklus	Zagrijavanje	Hlađenje
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
Legenda:	<ul style="list-style-type: none"> ● N_20_z_30 ● N_20_z_35 ● N_20_z_40 	<ul style="list-style-type: none"> ● N_20_h_40 ● N_20_h_35 ● N_20_h_30

(GG-ATR) te su rezultati prikazani na sl.6 i 7.

Na sl.6 prikazani su spektri pamučne tkanine (Pamuk) i narančastog termokromnog mikrokapsuliranog bojila u prahu (N_prah). Na spektrogramu pamučnog materijala prikazanom na sl.6a može se uočiti pojava spektralne vrpce karakteristične za celulozni materijal. U području od 3650 do 3590 cm^{-1} javljaju se vibracije unutar nevezanih O-H skupina. Vrh pri valnom broju 1425 cm^{-1} ukazuje na simetrično savijanje veze CH_2 na C-6 atomu. Za bolje razumijevanje promjena nastalih na pamučnom materijalu nakon tiska dane su karakteristike vrhova celuloze od 1157 do 660 cm^{-1} . Vibracije koje se događaju u celulozi su: 1157 cm^{-1} C-C asimetrične veze 1104 cm^{-1} C-O-C mostovi glikozidne veze u kojima se događa antisimetrično istežanje veza u ravnini prstenova 1054 cm^{-1} C-OH nalaze se sekundarni alkoholi te dolazi do istežanja veze C-O, 1027 cm^{-1} C-OH primarni alkoholi; 1001 cm^{-1} i 983 cm^{-1} -CH- veze; te 897 cm^{-1} C(1)-O-C(4) simetrične veze [26]. Spektralna vrpca termokromnog mikrokapsuliranog praha bojila (sl.6b) pokazuje niz vrhova kako slijedi: 3282 cm^{-1} nastao uslijed NH rastežanje, vrhovi u području od 2955 do 2848 cm^{-1} nastali uslijed simetričnog i asimetričnog CH_2 istežanja, vrh pri 1730 cm^{-1} ukazuje na C=O istežanje, 1343 cm^{-1} istežanje u C-N skupini te vrh na 1462 cm^{-1} nastao uslijed savijanja unutar metilenskih skupina. Iz navedenog se može zaključiti da u samom bojilu odnosno mikrokapsulama postoji prisutnost poliuretana koji vjerojatno sačinjava ovojnica mikrokapsula termokromnog bojila [27]. Iz dobivenih spektralnih krivulja prikazanih na sl.7 jasno je vidljivo da sve spektralne krivulje imaju karakteristične vrhove kao i termokromno bojilo u prahu prikazano na sl.6b.



a.



b.

Sl.6. Spektralne krivulje a. pamučne tkanine i b. praha termokromnog bojila

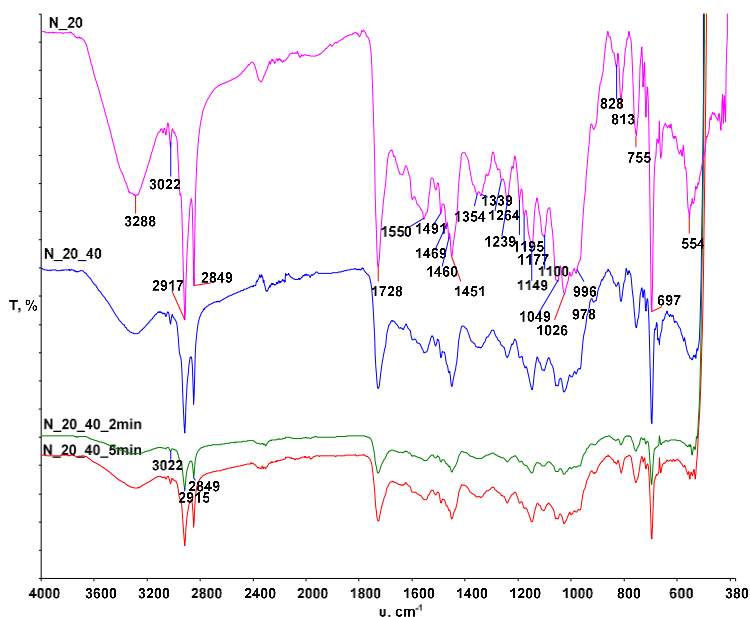
Pri zagrijavanju termokromnih mikrokapsuliranih bojila dolazi do razdvajanja komponenti bojila/organska kiselina te bojilo prelazi u netopljiv oblik. U netopljivom obliku u molekuli bojila prisutna je karbonilna skupina C=O dok se odvođenjem topline bojilo otapa tj. prisutna je alkoholna C-OH skupina (sl.7). Pikovi na spektrima nastali pri zagrijavanju ukazuju na

promjene u mikrokapsuliranoj molekuli bojila i rezultat su raspada kompleksa bojila i razvijaa koji uzrokuje obezbojenje. Vidljive promjene kod navedenih uzoraka su u smanjivanju intenziteta karakterističnih pikova pri dodiru bojila sa toplinom. Vrhovi na 2915, 2917 i 2849 cm^{-1} ukazuju na istežanje CH, CH_2 i CH_3 skupina u alifatskim lancima masnih

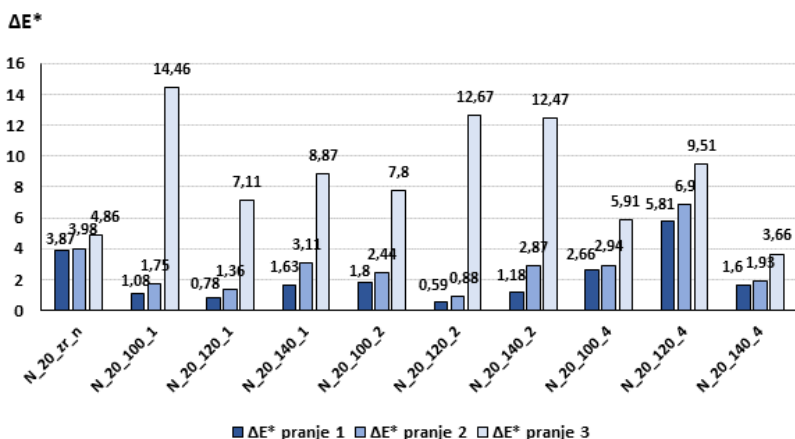
kiselina, a vrh na 1728 cm^{-1} ukazuju na prisutnost esterskih skupina. Vrh na 1550 cm^{-1} označava vibracije karboksilata te je značajno smanjen pri dodiru uzorka sa zagrijanim kristalom ATR-a na 40 °C, dok vrhovi na 1239 i 1100 cm^{-1} ukazuju također na prisutnost esterske skupine. Pri 1177 cm^{-1} uočava se vrh karakterističan za O-C-O istežanje, dok se pri 813 cm^{-1} uočava vrh karakterističan za vinilne $\text{CH}_2=\text{CH}$ skupinu [16,17].

Kod svih uzoraka pamučnih tkanina obrađenih sa termokromnim bojilima jasno su vidljive razlike u intenzitetu pojedinih pikova koje definiraju promjene fizikalno-kemijskih svojstava uslijed djelovanja topline.

Fiksiranje otisnutih uzoraka provedeno je djelovanjem kontaktne topline u vremenu od 1, 2 i 4 minute pri temperaturama od 100, 120 i 140 °C te je provedeno ispitivanje utjecaja uvjeta fiksiranja na postojanost obojenja na pranje. Analiza postojanosti obojenja na pranje provedena je izračunom vrijednosti ukupne razlike u boji ($dE_{\text{CIE}76}$), usporedbom uzoraka prije i nakon pranja (1., 2. i 3. ciklus pranja). Dobiveni rezultati prikazani su na sl.8. Obzirom da se mikrokapsule koriste kao konvencionalni pigmenti jer nemaju afinitet prema vlaknima, sito-tisak termokromnog bojila proveden je uz korištenje standardne akrilne paste kao baze, čiji je glavni nedostatak relativno loša postojanost [7, 11-18, 23]. Osim toga, vrednovanje uvjeta fiksiranja u kombinaciji s ponavljanim postupkom pranja ukazuje na stabilnost korištenih mikrokapsula. Dobiveni rezultati (sl.8) pokazuju da nefiksirani uzorci prije i nakon pranja imaju ukupnu razliku u boji (dE) od 3,87 (1. ciklus pranja) do 4,96 (3. ciklus pranja). Fiksiranjem u svim uvjetima nakon 1. ciklusa pranja dE pada ispod 3 pa sve do zadovoljavajućih 0,59 nakon fiksiranja na 120 °C, 2 minute.



Sl.7 FTIR spektri pamučne tkanine otisnute s termokromnom pastom (koncentracija bojila 20 %) pri sobnoj temperaturi (N_20), odmah pri dodiru sa zagrijanim kristalom ATR-a na 40 °C (N_20_40) te nakon 2 (N_20_40_2min) i 5 minuta (N_20_40_5min)



Sl.8 Postojanost obojenja na pranje

Međutim, nakon 3. ciklusa pranja postojanost je lošija tj. dE raste na vrijednost iznad 5. Uvjeti fiksiranja na 140 °C, u trajanju od 4 minute mogu se postaviti kao optimalni. Postignute postojanosti nakon izlaganja otisnutog uzorka visokoj temperaturi u relativnom dugom vremenu ukazuju na stabilnost tiskarske paste, mikrokapsula i samog bojila.

4. Zaključak

Termokromna bojila zauzimaju važno mjesto u razvoju suvremenih materijala budući da daju doprinos u području razvoja pametnih materijala, a još nisu u potpu-

nosti istražena u području primjene na tekstilne podloge. Znanstvena istraživanja su usmjerena na definiranje metoda analize mikrokapsuliranih termokromnih bojila s ciljem proširenja njihove primjene, poboljšanja svojstva (npr. postojanost na pranje i svjetlost) i pojednostavljenja postupaka primjene.

Na temelju rezultata istraživanja u ovom radu može se zaključiti da su primijenjene mikroskopske i spektroskopske potvrde mogućnost definiranja temperaturnog raspona vidljive promjene boje i ispitivanja reverzibilnosti tj. pojave histerize, razlike u obojenju tekstila pri zagrijavanju na određenu tempera-

tu i hlađenja na istu temperaturu. Za komercijalno mikrokapsulirano termokromno bojilo Thermo-seri Orange 21068, potvrđeno je dobivanje jednoličnog obojenja iznimno dobre zasićenosti ($C^*=63,19$) koje zagrijavanjem jednolično nestaje te dolazi do potpunog obezbojenja. Predložena tiskarska pasta ima zadovoljavajuću ponovljivost obojenja nakon pet ciklusa zagrijavanja i hlađenja te odličnu postojanost u uvjetima fiksiranja na 140 °C u vremenu od 4 minute. Fazni prijelazi vezani za kemijsku konstituciju bojila potvrđeni su FTIR GG-ATR analizom.

Zahvala

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 Bolničke zaštitne tekstilije.

Literatura:

- [1] Hu J.: Active Coatings for Smart Textiles, Woodhead Publishing, Cambridge 2016., 1-586, ISBN 978-0-08-100265-0
- [2] Đurašević V. i sur.: From Murex Purpura to Sensory Photochromic Textiles, Textile Dyeing, Hauser P. (Ed.), InTech, Rijeka 2011., 57-76, ISBN 978-953-307-565-5
- [3] Coyle S., Diamond D.: Medical applications of smart textiles, u knjizi: Advances in Smart Medical Textiles, Elsevier Ltd., Amsterdam 2016., 1-10, ISBN 9780081005835
- [4] Rijavec T., Bračko S.: Smart dyes for medical and other textiles, u knjizi: Smart Textiles for Medicine and Healthcare, Woodhead Publishing Series in Textiles, Cambridge 2007., 123-149, ISBN 978-1-84569-027-4

- [5] Durasevic V.: Smart dyes for medical textiles, u knjizi: *Advances in Smart Medical Textiles*, Elsevier Ltd., Amsterdam 2015., 19-55, ISBN 9781782423799
- [6] Đurašević, V. et al: Spectrophotometric analysis of spirooxazine and spiropyran dyes, *Book of proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference*, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Dubrovnik 2010., 306-311,
- [7] Chowdhury M.A. et al: Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications, *Journal of Engineered Fibres and Fabrics* 9 (2014.) 1, 107-123, doi:10.1177/155892501400900113
- [8] Chowdhury M.A. et al: Application of thermochromic colorants on textiles: temperature dependence of colorimetric properties, *Coloration Technology* 129 (2013.), 232-237, doi: 10.1111/cote.12015
- [9] Bašnec K. et al: Relation between colour- and phase changes of a leuco dye-based thermochromic composite, *Scientific reports* 8 (2018.) 5511, 2-11, doi: 10.1038/s41598-018-23789-2
- [10] Christie R.M. et al: Design Concepts for a Temperature-sensitive Environment Using Thermochromic Colour Change, *Colour: Design & Creativity* 1 (2007.) 5, 1-11
- [11] Kulčar R. et al: Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks, *Dyes and Pigments journal* 86 (2010.), 271-277, doi: 10.1016/j.dyepig.2010.01.014
- [12] Aitken D. et al: Textile applications of thermochromic systems, *Rev Prog Color.* 26 (1996.), 1-8
- [13] Friškovec M. et al: Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks, *Coloration Technology* 129 (2012.), 214-222, doi: 10.1111/cote.12020
- [14] Jakovljević M. et al: Colorimetric description of thermochromic printing inks, *Acta Graphica* 28 (2017.) 1, 7-14
- [15] Panak O. et al: Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature, *Dyes and Pigments* 120 (2015.), 279-287, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.04.022
- [16] Vukoje M. et al: Spectroscopic evaluation of thermochromic printed cardboard biodegradation, *The Ninth International Symposium GRID 2018*. Novi Sad: University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, Novi Sad 2018., 87-96. doi: 10.24867/GRID-2018-p10
- [17] Vukoje M. et al: Biodegradation of thermochromic offset prints, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 32 (2017.) 2, 289-298, doi: 10.3183/npprj-2017-32-02-p289-298
- [18] Matijević, I. i sur.: Primjena mikrokapsuliranih termokromnih bojila u dizajnu tekstila, *Zbornik radova 10. Znanstveno-stručnog savjetovanja TZG "Komplementarnost znanosti, tehnologije i dizajna"*, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 2017., 79-84
- [19] White M.A., LeBlanc M.: Thermochromism in Commercial Products, *Journal of Chemical Education* 76 (1999.) 9, 1201-1205, doi: 10.1021/ed076p1201
- [20] Kooroshnia M.: Leuco dye-based thermochromic inks: recipes as a guide for designing textile surfaces, *13th AUTEX World Textile Conference, ITM, Dresden 2013.*, 1-6
- [21] Maclaren D.C., White M.A.: Competition between dye – developer and solvent – developer interactions in a reversible thermochromic system, *Journal of materials chemistry* 13 (2003.), 1701-1704, doi:10.1039/b302250a
- [22] Meric D., Ureyen M.E.: The research of the usage of thermochromic leuco dyes in textile printing, *XIVth International Izmir Textile and Apparel Symposium, IITAS, Izmir 2017.*, 157-163
- [23] Nelson G.: Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics* 242 (2002.) 1-2, 55-62, doi: 10.1016/S0378-5173(02)00141-2
- [24] Miles L.W.C.: *Textile Printing*, Society of Dyers and Colourists, Manchester 2003., 1-338, ISBN 0 901956 79 1
- [25] <https://youtu.be/HawcwXMoF-w>, pristupljeno: 11.7.2019.
- [26] Flinčec Grgac, S. et al.: Method of preparing stable composites of a Cu-aluminosilicate microporous compound and cellulose material and their characterisation, *Cellulose* 22 (2015), 3, 1813-1827. doi: 10.1007/s10570-015-0595-1
- [27] Vukoje. M. et al.: Thermochromic ink–paper interactions and their role in biodegradation of UV curable prints, *Cellulose* 25 (2018) 10, 6121-6138, doi: 10.1007/s10570-018-1970-5

SUMMARY

Optimization of the application of smart thermochromic dyes in textile printing

A. Sutlović, S. Flinčec Grgac, J. Mijač, I. Brlek

With the development of microcapsulation technology, smart thermochromic dyes are increasingly being used in smart packaging as indicators of product freshness and temperature, in the field of document security, etc. In the field of textile printing, intelligent thermochromic dyes are increasingly being used as indicators of product freshness and temperature. They are used to realise products with added value in the field of aesthetic and functional design, but also in the field of smart textiles, which are widely used in medicine. In this papere, the optimisation of the use of a commercially available thermochromic orange dye in textile printing on cotton fabric was carried out using spectroscopic analysis methods. The investigation of the temperature range of the colour change shows visible changes in the real range of 28 to 45 °C, which are satisfactorily reproducible at temperatures of 30, 35 and 40 °C. The applied dye shows good laundry fastness after fixation at a temperature of 140 °C. Changes in the structure of the printed microcapsulated thermochromic dye were confirmed by FTIR GG-ATR analysis. The obtained results open the possibility to use the tested dye as a temperature change detector in the tested temperature interval.

Keywords: smart dyes, chromism, thermochromism, screen printing, spectrophotometry, FTIR GG-ATR

University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia
e-mail: ana.sutlovic@tft.unizg.hr

Received September 30, 2020

Optimierung der Anwendung von intelligenten thermochromen Farbstoffen im Textildruck

Mit der Entwicklung der Mikroverkapselungstechnologie werden intelligente thermochrome Farbstoffe zunehmend in intelligenten Verpackungen als Indikatoren für Produktfrische und Temperatur, im Bereich der Dokumentensicherheit usw. eingesetzt. Im Bereich des Textildrucks werden zunehmend intelligente thermochrome Farbstoffe als Indikatoren für Produktfrische und Temperatur eingesetzt. Sie werden verwendet, um Produkte mit Mehrwert im Bereich des ästhetischen und funktionalen Designs zu erzielen, aber auch im Bereich der intelligenten Textilien, die in der Medizin breite Anwendung finden. In dieser Arbeit wurde die Optimierung des Einsatzes eines handelsüblichen thermochromen Orangenfarbstoffs im Textildruck auf Baumwollgewebe mit Hilfe spektroskopischer Analysemethoden durchgeführt. Die Untersuchung des Temperaturbereichs der Farbveränderung zeigt sichtbare Veränderungen im realen Bereich von 28 bis 45 °C, die bei Temperaturen von 30, 35 und 40 °C zufriedenstellend reproduzierbar sind. Der aufgetragene Farbstoff zeigt eine gute Wäscheechtheit nach der Fixierung bei einer Temperatur von 140 °C. Veränderungen in der Struktur des gedruckten mikroverkapselten thermochromen Farbstoffs wurden durch FTIR GG-ATR-Analyse bestätigt. Die erzielten Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit, den getesteten Farbstoff als Temperaturänderungsdetektor in dem getesteten Temperaturintervall zu verwenden.