

Petra Forte Tavčer, Jure Ahtik, Mateja Godec

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje,
Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

Lastnosti fosforescenčnih pigmentov, tiskanih na tkanino *Characteristics of Phosphorescent Pigments Printed on Fabric*

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Article*

Prispelo/Received 07-2016 • Sprejeto/Accepted 09-2016

Izvleček

V raziskavi smo proučevali lastnosti fosforescenčnih pigmentov, tiskanih na tkanino iz mešanice poliestra in bombaža. Fosforescenčni pigmenti so posebni pigmenti, ki po napajanju s svetlobo sevajo v temi. Glavni namen raziskave je bil ugotoviti, kako dolga je svetlobna aktivnost fosforescenčnih pigmentov v temi po izpostavljanju svetlobi in kako različne kemische apreture vplivajo na svetlobno aktivnost teh pigmentov. Blago smo potiskali s samimi fosforescenčnimi pigmenti in s fosforescenčnimi pigmenti v kombinaciji s fluorescenčnimi in navadnimi barvnimi pigmenti. Fosforescenčni pigmenti so pri dnevni svetlobi kmaj opazni, ker sevajo le v temi. Da bi dobili izdelek, ki bi bil viden tako podnevi kot ponoči, smo kombinirali fosforescenčne pigmente s fluorescenčnimi, kot tudi z rumenimi in zelenimi navadnimi pigmenti. Tiskali smo na laboratorijskem tiskarskem stroju s tehniko ploskega filmskega tiska. Poiskali smo optimalne pogoje tiskanja. Posušenim in fiksiranim vzorcem smo izmerili barvne vrednosti in preizkušali obstojnost na svetlobi, pri pranju, pri znoju in drgnjenju. Na vzorce, potiskane s fosforescenčnimi pigmenti, smo nanesli različne apreture, da bi ugotovili, kako vplivajo na svetlobno aktivnost pigmentov. V temem prostoru smo vzorce osvetljevali v svetlobni komori različno dolgo. Po odstranitvi svetlobnega vira smo s prostim očesom opazovali vzorce in s pomočjo spektrofotometra ter s pomočjo fotografij določali čas in moč svetlobne aktivnosti v temi.

Ključne besede: fosforescenčni pigmenti, pigmentni tisk, barvne vrednosti, luminiscenca, svetlobni vir, svetlobna aktivnost

Abstract

The characteristics of phosphorescent pigments screen printed on polyester and cotton fabric were studied in the research. The phosphorescent pigments are special pigments that glow in the dark after exposure to light. The aim of the research was to determine the length of the luminescent activity of phosphorescent pigments in the dark after exposure to light. Water- and oil-repellent finishing, fireproof finishing, a combination of water- and oil-repellent and fireproof finishing, crease resistant finishing and anti-microbe finishing were applied to the samples printed with phosphorescent pigments in order to determine their influence on the luminescent activity of the pigments. The fabric was printed solely with phosphorescent pigments, and with phosphorescent pigments in combination with fluorescent and classic colour pigments. A laboratory flat-screen printing machine was used for printing. The colour values of dried and fixed samples were measured and tested for light fastness, fastness to washing, and fastness to sweat and rubbing. The samples were exposed to illumination in a light chamber. The luminescent activity in the dark after the removal of the light source was captured with the help of professionally taken photographs.

Keywords: phosphorescent pigments, pigment print, colour values, luminescence, light source, luminescent activity

Korespondenčna avtorica/Corresponding author:

Prof. dr. Petra Forte Tavčer

Tel. 00386 1 200 32 93

E-pošta: petra.forte@ntf.uni-lj.si

Tekstilec, 2016, 59(3), 226-236

DOI: 10.14502/Tekstilec2016.59.226-236

1 UVOD

Fosforescenca je pojav, ki nastane po osvetljevanju fosforescenčne snovi. Osvetljevani fosforescenčni predmet sveti v temi še nekaj časa po tem, ko je bil določen čas izpostavljen svetlobi. Svetlobna aktivnost po končani izpostavljenosti svetlobi lahko traja še nekaj ur, to je odvisno od fosforecence materialov [1, 2]. Fosforescenčne kristalinične anorganske snovi so nastale na osnovi cink-kadmijevega sulfida ali kalcij-stroncijevega sulfida. Aktivatorji (baker, srebro, nikelj) glede na vrsto in količino vplivajo na barvo sevane fosforescirane svetlobe [3].

Glavna razlika med fluorescenco in fosorescenco je življenjska doba z vidika emisij. Fluorescenčni pigmenti sevajo le, ko jih obdaja svetlobni vir, fosorescenčni pigmenti pa sevajo še nekaj časa po tem, ko svetlobni vir odmaknemo [1, 4, 5]. Poleg fluorescenčnih in fosorescenčnih pigmentov med svetlobno aktivne pigmente uvrščamo tudi topotno aktivne, fotokromne in kemiluminiscentne pigmente. Raziskave na področju fotoluminiscentnih tekstilov segajo v leto 1930, ko je H. Dreyfus patentiral postopek uporabe fotoluminiscentnih (fosorescenčnih) pigmentov, kot so sulfid, cink, kadmij, stroncij, barij in magnezij, v tekstilni preji. Sledili so patentti za izboljšanje vezav fotoluminiscentnih pigmentov na različne vrste vlaken. Fosorescenčne preje so sprva proizvajali za tekstil v gledališčih, za talne obloge, označevalce v tekstilni industriji in tudi za gospodinjske izdelke. Istega leta so začeli uporabljati neradioaktivne sintetizirane fosorescenčne pigmente, saj je bilo ugotovljeno, da cinkov sulfid z dodatkom bakra (v količini 0,01 odstotka) postane fosorescenčen. Taki pigmenti so bili zelo pomembni za oblačila v vojski, pri osvetljevanju številčnice instrumentov in ur [6–8].

Leta 1993 so raziskovalci na Japonskem izumili fosorescenčne pigmente na osnovi zemljalkalijskih kovin. Za take pigmente je pri enaki količini kot pri klasičnih fosorescenčnih pigmentih značilna desetkrat večja svetlobna aktivnost. Taki pigmenti so bili modro-zelene in vijoličaste barve, enako pa je bilo tudi sevanje v temi [6].

Skozi leta so bili odkriti novi fosorescenčni pigmenti, vendar je le nekaj takih, ki jih je mogoče vzbuditi z vidno svetlogo, kajti večina takih pigmentov za vzbujanje elektronov potrebuje UV-sevanje [8].

Danes se vključujejo fosorescenčni pigmenti predvsem v tekstil za varnostno opremo, za zaščitne obleke (gasilcev in tistih, ki so pri delu v stiku s kemikalijami), atletsko in lovsko opremo, vrvji, varnostne jopiče, preproge za gledališča, notranjost letal in perilo. Za raziskovalce je velik izviv, kako bi z vključevanjem fosorescenčnih pigmentov zagotovili daljši čas svetilnosti, ne da bi pri tem poslabšali fizikalne lastnosti teksta [1, 6, 12, 13].

Fosorescenčne pigmente nanašamo na vlakna z barvanjem, impregniranjem, laminiranjem, vendar te metode povzročijo preveliko togost vlaken in tkanin, izgubo dobrih tekstilnih lastnosti in občutljivost na drgnjenje (razpad, luščenje materiala). V raziskavi, v kateri so fosorescenčne pigmente nanašali na poliestrne preje z impregniranjem, so ugotovili, da je učinek sevanja viden tudi po pranju in da je učinek sevanja najboljši pri debelejših prejah [5]. Luminiscentni polimeri so lahko narejeni z mešanjem in gnetenjem termoplastičnih polimerov s svetilnimi pigmenti, ki se pozneje ekstrudirajo v vlakna [9, 10].

Ugotovili smo, da ni bila objavljena še nobena raziskava svetlobne aktivnosti fosorescenčnih pigmentov in fosorescenčnih pigmentov v kombinaciji z drugimi pigmenti, apliciranimi na mešanico bombažne in poliestrne tkanine (PES/CO) s tehniko tiskanja.

V raziskavi [14] smo zagotovili optimalne pogoje tiskanja fosorescenčnih pigmentov. Pri tem smo barvnometrično ovrednotili pigmente, raziskali vpliv dodatka drugih pigmentov in proučili vpliv različnih apretur na obstojnost in aktivnost svetlečih pigmentov. Potiskane vzorce smo osvetljevali v svetlobni komori in po prekinitti svetlobnega vira določali čas svetlobne aktivnosti s pomočjo fotografiranja in spektrofotomeričnega merjenja CIE $L^*a^*b^*$ vrednosti.

2 Eksperimentalni del

2.1 Materiali

Uporabili smo belo tkanino v vezavi platno, bombaž/poliester 50 : 50, gostota po osnovi: 19 niti/cm, gostota po votku 22 niti/cm, ploščinska masa 167 g/m². Uporabili smo pigmente podjetja Bezema (Švica): COLORMATCH PH 451 GRUEN (fosorescenčni), BEZAFLUOR GELB BA (fluorescenčni), BEZAPRINT GELB RR, BEZAPRINT GRUEN BT (klasični barvni).

2.2 Tiskanje

V preglednici 1 je prikazana sestava matičnega zgostila.

Preglednica 1: Sestava matičnega zgostila

Table 1: Stock printing paste recipe

Sestavina/ Component	Količina/ Quantity [g]
Tubivis DRL 300	34
Tubifast AS 30	100
Tubifix ML 55	2
Sečnina/Urea	10
Amoniak/Ammonium	2
Destilirana voda/Distilled water	849
Skupaj/Sum	1000

Veživo Tubivis DRL 300, zamreževalo Tubifix ML 55 in poliakrilatno zgostilo Tubivis DRL 300 so izdelki podjetja CHT (Nemčija). Sečnino in amonijak smo kupili pri podjetju Sigma Aldrich. Preglednica 2 prikazuje sestavo tiskarskih past. Pripravili smo več tiskarskih past, in sicer: samo s fosforecenčnim pigmentom, s fosforecenčnim pigmentom v

kombinaciji z drugimi pigmenti in s pigmenti brez fosforecenčnega pigmenta.

Tiskali smo s tehniko ploskega filmskega tiska na laboratorijskem tiskarskem stroju MINI MDF R 390, Johannes Zimmer AG (Avstrija). Potiskani vzorci so bili veliki 25 x 35 cm. Pogoji tiskanja, sušenja in fiksiranja so prikazani v preglednici 3.

Preglednica 3: Pogoji tiskanja, sušenja in fiksiranja
Table 3: Printing, drying and curing conditions

Postopek/ Process	Pogoji/ Conditions
Tiskanje/ Printing	Ploska šablona/Flat screen: mesh 43 cm ⁻¹ Hitrost tiskanja/Print velocity: 80% Premer rakla/Squeegee diameter: 8 mm Magnetna sila/Magnetic pressure: stopnja 5 Število prehodov rakla/ Number of strokes: 2
Sušenje/ Drying	Zračno/Air
Fiksira- nje/Curing	Sušilnik/Dryer Ernst Benz TKF 15-M500 $T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$

Preglednica 2: Receptura za tiskarske paste

Table 2: Composition of printing pastes

Pasta/Paste	Količina/Quantity [g/kg]				
	Matično zgostilo/ Stock paste	F ^{a)}	Fl ^{b)}	Ru ^{c)}	Z ^{d)}
F	900	100	/	/	/
F+Fl6	894	100	6	/	/
F+Fl60	840	100	60	/	/
F+Ru2	898	100	/	2	/
F+Ru20	880	100	/	20	/
F+Z2	898	100	/	/	2
F+Z20	880	100	/	/	20
Fl6	994	/	6	/	/
Fl60	940	/	60	/	/
Ru2	998	/	/	2	/
Ru20	980	/	/	20	/
Z2	998	/	/	/	2
Z20	980	/	/	/	20

^aF = fosforecenčni pigment, ^bFl = fluorescenčni pigment, ^cRu = rumeni pigment, ^dZ = zeleni pigment

^aF = phosphorescent pigment, ^bFl = fluorescent pigment, ^cRu = yellow pigment, ^dZ = green pigment

2.3 Apretiranje

Pripravili smo vodo- in oljeodbojno apreturo (VO), ognjevarno apreturo (O), kombinacijo vodo- in oljeodbojne ter ognjevarne apreture (VO+O), vrhunsko apreturo (VR) ter protimikrobnou apreturo (A) in jih nanesli na potiskane vzorce. Sestava apretur je prikazana v preglednici 4.

Impregniranje je potekalo na laboratorijskem dvovaljčnem fularju švicarskega izdelovalca Mathis. Sušenje apretiranih vzorcev je potekalo v sušilniku pri 100 °C, 5 minut, kondenziranje pa v sušilniku pri 150 °C, 3 minute.

Preglednica 4: Recepture različnih apretur in ožemalni učinek (Ou)

Table 4: Composition of finishing baths and liquor to material ratio (Ou)

Apretura/ Finish	Sestavina/ Component	Količina/ Quantity [g/l]	Ou [%]
VO	Dynasylan F8815	100	64
O	Apyrol CEP	200	63
	Apyrol MH	10	
	H ₃ PO ₄	10	
VO+O	Dynasylan F8815	100	64
	Apyrol CEP	200	
	Apyrol MH	10	
	H ₃ PO ₄	10	
A	Isys MTX	15	64
	Isys AG	3	
VR	Reaknitt BFF	120	66
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	15	
	Tubingal SKI	10	

* Legenda oznak: VO = vodo- in oljeodbojna apretura, O = ognjevarna apretura, VO+O = kombinacija vodo- in oljeodbojne ter ognjevarne apreture,

A = protimikrobnou apretura, VR = vrhunska apretura

* Legend: VO = water- and oil-repellent finish,

O = flameretarding finish, VO+O = combination of water- and oil-repellent finish, A = antimicrobial finish, VR = antiwrinkle finish

Sredstva za pripravo apretur:

- Dynasylan F8815 – prekurzor sol-gel, perfluoralkil funkcionalni siloksan, FAS (površinski modifikator),

- Apyrol CEP (organofosfonat),
- Apyrol MH (zamreževalno sredstvo),
- fosforna kislina H₃PO₄ (deluje ognjevarno, kot katalizator),
- Reaknitt BFF (brezformaldehidna smola; dimetilol etilen sečnina, sredstvo za zmanjšanje mečkavosti in krčenja blaga),
- magnezijev klorid heksahidrat; MgCl₂ · 6H₂O (katalizator),
- Tubingal SKI (multifunkcijski mehčalec),
- Isys MTX (reaktivno organsko-anorgansko zameževalo) in
- Isys AG (disperzija srebrovega klorida).

2.4 Analize

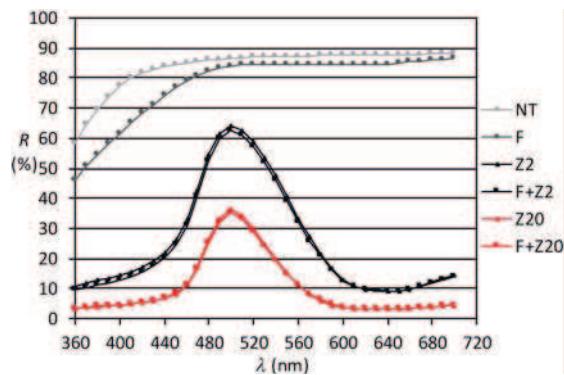
Pred merjenjem so bili vzorci kondicionirani 24 ur pri 20 °C in 65-odstotni vlažnosti po standardu SIST EN 20139:1992. Barvne vrednosti smo merili s spektrofotometrom Datacolor Spectraflash® SF 600 PLUS-CT, s svetlobo D65, standardni opazovalec 10°, merilna geometrija d/8° in merilno odprtino premera 6.6 mm. Na vsakem vzorcu smo opravili pet meritev. Barvno obstojnost pigmentov na svetlobi smo merili po standardu SIST EN ISO 105-B02:1999 na aparatu Xenotest Alpha (ATLAS Material Testing Technology BV, USA). Čas osvetljevanja je bil: 30 min., 1 uro, 2 uri, 3 ure ter 6, 12, 24, 48 in 72 ur. Barvne obstojnosti na pranje pri 40 °C smo merili glede na standard SIST EN ISO 105-C06: Textiles – Part C06: Tests for colour fastness to domestic and commercial laundering. Vzorce smo petkrat prali. Barvne razlike in K/S vrednosti smo določili spektrofotometrično. Barvno obstojnost pigmentov na znoj smo merili po standardu SIST EN ISO 105-E04:1994. Odpornost pigmentov na drgnjenje – crock test smo merili po standardu SIST EN ISO 105-X12: 2002 na aparatu CM-5 Crockmeter AATCC Atlas (USA). Opravili smo po deset meritev za suho in mokro drgnjenje. Debeline smo merili po standardu SIST EN ISO 5084:1999, Tekstilije – Ugotavljanje debeline tekstilij (ISO 5084:1996) na aparatu Mertimpex 6-12-1/B. Na vsakem vzorcu smo izvedli pet meritev ter nato izračunali povprečno vrednost. Zračno prepustnost smo merili po standardu SIST EN ISO 9237:1999 na aparatu Metefem. Ploščinsko maso smo določali po standardu SIST EN 12127:1999. Togost pa po standardu ASTM D1388 na aparatu Shirley Stiffness Tester. Svetlobno aktivnost pigmentov smo določali z merjenjem vrednosti CIE L* na podlagi

fotografij, posnetih s fotoaparatom Nikon 700D in objektivom AF-S NIKKOR 24–70 mm f/2,8 G ED. Svetlobno kabino, ki simulira navadno dnevno svetlobo, smo namestili v temen prostor, vanjo pa polagali potiskane vzorce. Fotoaparatu smo nastavili funkcije slikanja in ga namestili na trinožno stojalo. Nato smo ugasnili vir svetlobe in z daljinskim sprožilcem fotografirali vzorce v kratkih časovnih intervalih (nastavitev pri fotografiranju so bile: čas osvetlitve 4 sekunde, vrednost zaslonke f/3,5, občutljivost ISO 800, goriščnica 24 mm). Fotografije smo nato prenesli v program Adobe Photoshop, kjer smo vsem vzorcem določili povprečne vrednosti CIE $L^*a^*b^*$.

3 Rezultati z razpravo

3.1 Spektralne krivulje fosforecenčnih vzorcev

Na slikah od 1 do 3 so prikazane vrednosti refleksije (R) v odvisnosti od valovne dolžine (λ) nepotiskane tkanine (NT) in tkanine, potiskane z različnimi pigmenti in njihovimi mešanicami. S slik je razvidno, da so vrednosti R nepotiskane tkanine višje od vrednosti tkanine, potiskane s fosforecenčnim pigmentom, kar pomeni, da so fosforecenčni pigmenti drugačne barve kot nepotiskana tkanina. Fosforecenčni pigmenti so vidni tudi pri dnevni svetlobi. S slik je tudi razvidno, da fosforecenčni pigmenti ne vplivajo na potek refleksijskih krivulj

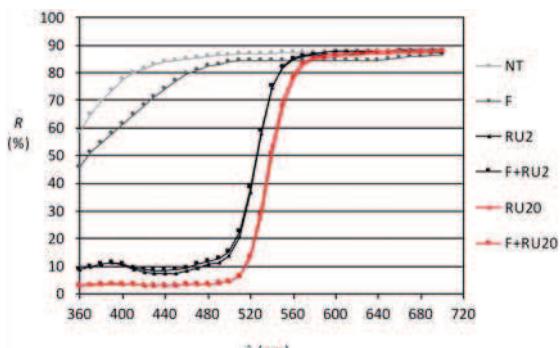


Slika 2: Remisije (R) nepotiskane (NT) in s fosforecenčnimi in z zelenimi pigmenti potiskane tkanine v odvisnosti od valovne dolžine (λ) (Za oznako vzorca glej preglednico 2.)

Figure 2: Remission curves (R) of unprinted, and with phosphorescent and green pigments printed samples at different wavelengths (λ) (For sample code see Table 2.)

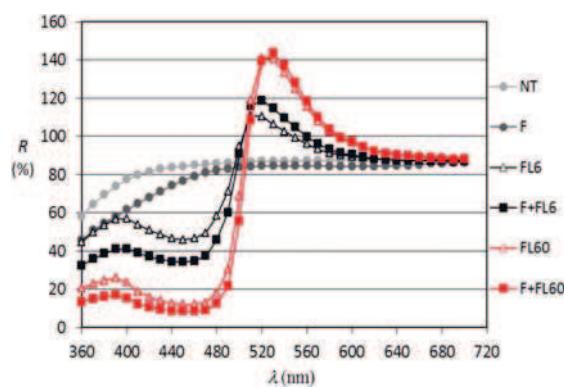
rumenih in zelenih pigmentov (slike 1 in 2). Refleksijske krivulje potiskanih vzorcev z rumenimi ali zelenimi pigmenti, v prisotnosti fosforecenčnih pigmentov ali brez njih, se prekrivajo. Fosforecenčni pigmenti v mešanicah z navadnimi barvnimi pigmenti ne vplivajo na spremembo barvnega tona teh pigmentov.

S slike 3 pa je razvidno, da fosforecenčni pigmenti vplivajo na vrednosti R fluorescenčnih pigmentov.



Slika 1: Remisije (R) nepotiskane (NT) in s fosforecenčnimi in rumenimi pigmenti potiskanih tkanin v odvisnosti od valovne dolžine (λ) (Za oznako vzorca glej preglednico 2.)

Figure 1: Remission curves (R) of unprinted, and with phosphorescent and yellow pigments printed samples at different wavelengths (λ) (For sample code see Table 2.)



Slika 3: Remisija (R) nepotiskane (NT) in s fosforecenčnimi in fluorescenčnimi pigmenti potiskane tkanine v odvisnosti od valovne dolžine (λ) (Za oznako vzorca glej preglednico 2.)

Figure 3: Remission curves (R) of unprinted, and with phosphorescent and fluorescent pigments printed samples at different wavelengths (λ) (For sample code see Table 2.)

Vrednosti R ob dodatku fosforecenčnih pigmentov so v spektralnem območju nad 520 in višje kot brez njih, kar pomeni, da v tem območju fosforecenčni pigmenti povečajo opaznost fluorescenčnih pigmentov. Za opazovalce je kombinacija fosforecenčnih in fluorescenčnih pigmentov intenzivneje obvarvana, bolj sijoča.

Na sliki 4 je prikazana fotografija potiskanih vzorcev pri vidni svetlobi (slika 4 A) in v temi po ukinitvi svetlobnega vira (slika 4 B–T). Vzorci so bili osvetljevani v svetlobni komori deset minut in nato fotografirani v kratkih časovnih presledkih od 0 do 1800 sekund. Intenzivno svetijo vzorci takoj po ukinitvi svetlobnega vira (slika 4 B), kot tudi po desetih in dvajsetih sekundah (slike 4 C in 4 D). Po 30, 40, 50 in 60 sekundah vzorci slabše svetijo (slike od 4 E do 4 H), po 120 sekundah pa že zelo slabo svetijo (slike od 4 I do 4 T). Najintenzivnejše in najdlje svetijo fosforecenčni vzorci (F) in vzorci s fosforecenčnimi in fluorescenčnimi pigmenti (F+FL), ne

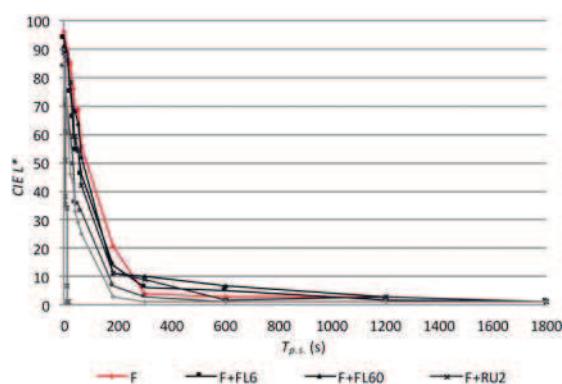


Slika 4: Fotografije svetlobne aktivnosti vzorcev, potiskanih s fosforecenčnimi pigmenti in z mešanicami z navadnimi barvnimi pigmenti, posnete pri dnevni svetlobi (A), v temi po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori (B–T) po 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) in 1800 s (T) po prekinitvi svetlobnega vira

Figure 4: Photos of light activity of samples, printed with phosphorescent and conventional pigments, taken at ambient light (A), in darkness after illumination for 10 minutes in light chamber (B–T) after 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) and 1800 s (T) after the light source was switched off

glede na koncentracijo fluorescenčnih pigmentov. Slabše svetijo vzorci s fosforecenčnimi in barvnimi pigmenti (F+RU in F+Z), še zlasti pri visokih koncentracijah navadnih barvnih pigmentov.

Na sliki 5 so prikazane vrednosti CIE L^* , ki smo jih izmerili s fotografij v računalniškem programu Adobe Photoshop, ki nazorno prikažejo pojemanje svetlobe s časom. Najpočasneje pojema svetlost vzorca s fosforecenčnim pigmentom (F). Svetlost vzorcev rahlo upada v presledku od 0 do 60 sekund, močno upade v presledku od 60 do 180 sekund in počasi pojema od 300 do 1800 sekund, dokler vzorec ne sveti več. Vrednost CIE L^* je po 300 sekundah manjša od CIE L^* vrednosti 10, kar s prostim očesom še zaznamo. Svetlobna aktivnost je najslabša pri vzorcu s fosforecenčnim in zelenim pigmentom (F+Z20).

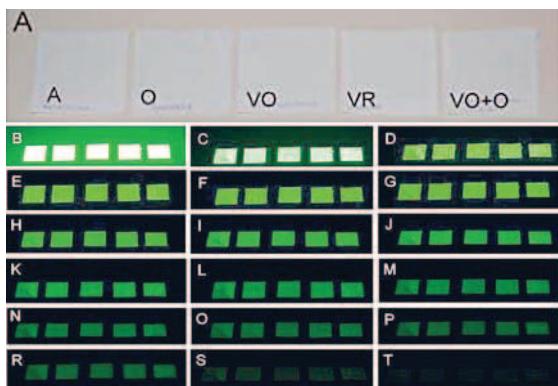


Slika 5: Vrednost CIE L^* potiskanih vzorcev po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori, v odvisnosti od časovnega presledka od 0 do 1800 sekund ($T_{p.s.}$) po prekinitvi svetlobnega vira (Za oznako vzorca glej preglednico 2.)

Figure 5: CIE L^* values of samples printed with phosphorescent pigments during 0 to 1800 seconds ($T_{p.s.}$) after exposure to light (For sample code see Table 2.)

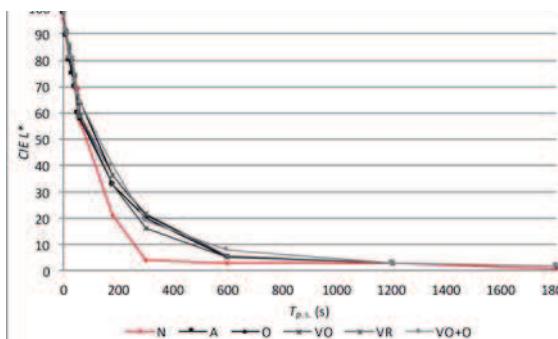
Vpliv apretur na svetlobno aktivnost fosforecenčnih pigmentov

Vzorce, potiskane samo s fosforecenčnimi pigmenti, smo apretirali s protimikrobnimi (A), ognjevarno (O), vodo- in oljeodbojno (VO), vrhunsko (VR) in s kombinacijami vodo- in oljeodbojne ter ognjevarne apreture (VO+O). Potiskane in apretirane vzorce smo izpostavili svetlobi na enak način kot neapretirane vzorce. S slike 6 je razvidno, da apreture ne vplivajo na svetlobno aktivnost fosforecenčnih pigmentov. Vzorci svetijo enako močno in enako dolgo kot vzorci brez apretur.



Slika 6: Fotografija pojemanja svetlobne aktivnosti vzorcev, potiskanih s fosforecenčnimi pigmenti in z nimi različno apretiranih, posnete pri dnevni svetlobi (A), temi po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori (B-T) po 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) in 1800 s (T) po prekinitvi svetlobnega vira

Figure 6. Photos of light activity of samples, printed with phosphorescent pigments and finished with different finishing agents, taken at ambient light (A), in darkness after illumination for 10 minutes in light chamber (B-T) after 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) and 1800 s (T) after the light source was switched off



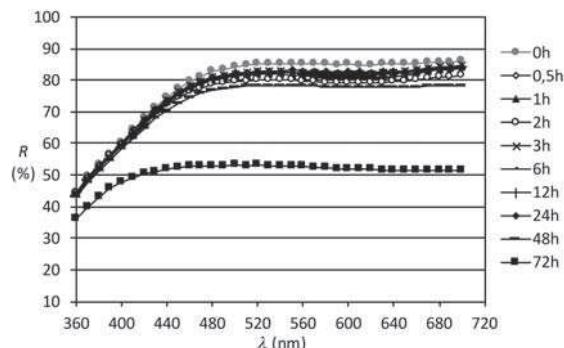
Slika 7: Vrednost CIE L neapretiranega (N) vzorca in različno apretiranih vzorcev, potiskanih s fosforecenčnimi pigmenti, po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori, v odvisnosti od časovnega presledka ($T_{p.s.}$) od 0 do 1800 sekund po prekinitvi svetlobnega vira. (Za pojasnilo oznak glej preglednico 3.)*

Figure 7. CIE L values of unfinished (N) and differently finished samples, printed with phosphorescent pigments during 0 to 1800 seconds ($T_{p.s.}$) after exposure to light in light chamber*

Na sliki 7 so prikazane vrednosti CIE L* fosforecenčno potiskanih neapretiranih in apretiranih vzorcev po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori in različnih časih prekinitve svetlobnega vira. Prav tako kot pri neapretiranih vzorcih vrednost CIE L* vzorcev najhitreje upada v prvih 60 sekundah, malo počasneje v času od 60 do 400 sekund in nato počasi pada od 400 do 1800 sekund po prekinitvi svetlobnega vira, dokler vzorec ne sveti več.

Vpliv umetnega osvetljevanja na svetlobno aktivnost in barvo fosforecenčnih vzorcev

Vzorce smo osvetljevali v aparatu Xenotest od 0 do 72 ur. Na sliki 8 so prikazane vrednosti R neosvetljenega in osvetljenih F-vzorcev v območju valovne dolžine od 360 do 700 nm. Najvišje vrednosti R so pri neosvetljenem vzorcu. Za vzorce, osvetljevane od 0,5 ure do 12 ur, so značilne med seboj podobne in nekoliko nižje vrednosti R od neosvetljenega vzorca, kar pomeni, da nekoliko potemnijo. Pri vzorcih, osvetljevanih 24 in 48 ur, so še nekoliko nižje vrednosti R, a so še vedno blizu prejšnjih vzorcev. Vrednost R se močno zniža pri vzorcu, osvetljenem 72 ur.

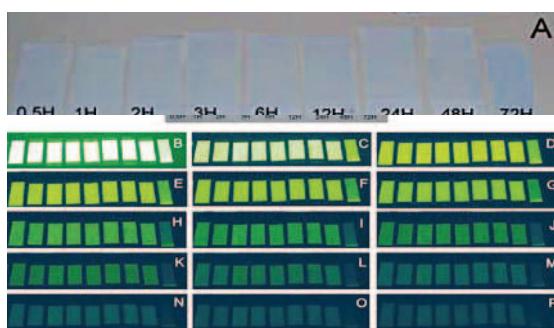


Slika 8: Refleksija (R) bele tkanine, potiskane s fosforecenčnimi pigmenti, po različnih časih osvetljevanja v aparatu Xenotest, v odvisnosti od valovne dolžine (λ)

Figure 8. Remission curves (R) of white fabric, printed with phosphorescent pigments after different times of exposure to light in Xenotest apparatus at different wavelengths (λ)

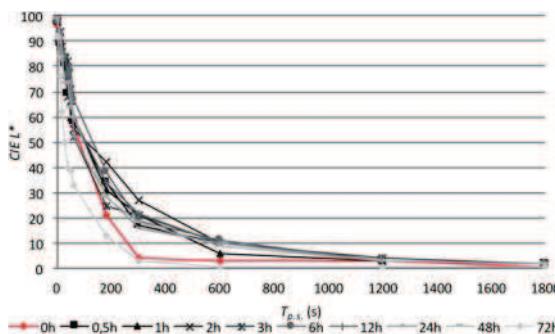
Slike 9 je razvidno, da izpostavljenost vzorca s fosforecenčnim pigmentom (F) različnim časom (od 0,5 ure do 48 ur) osvetljevanja v aparatu Xenotest ne vpliva na svetlobno aktivnost fosforecenčnih pigmentov. Vzorec po 72 urah postane siv, kar pomeni, da dolgorajna izpostavljenost svetlobi poškoduje fosforecenčne pigmente (slika 9 A). Kljub izpostavljenosti vzorca

v aparatu Xenotest za 72 ur vzorec še vedno sveti po 300 sekundah prekinitve svetlobnega vira (slika 9 L).



Slika 9: Fotografija pojemanja svetlobne aktivnosti vzorcev F po različnem času osvetljevanja vzorcev s fosforecenčnimi pigmenti v aparatu Xenotest pri dnevni svetlobi (A), temi po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori (B-T) po 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) in 1800 s (T) po prekinitvi svetlobnega vira

Figure 9. Photos of light activity of samples, printed with phosphorescent pigments exposed to light in Xenotest apparatus at daylight (A) in darkness after illumination for 10 minutes in light chamber (B-T) after 0 s (B), 10 s (C), 20 s (D), 30 s (E), 40 s (F), 50 s (G), 60 s (H), 120 s (I), 180 s (J), 240 s (K), 300 s (L), 360 s (M), 420 s (N), 480 s (O), 540 s (P), 600 s (R), 1200 s (S) and 1800 s (T) after the light source was switched off



Slika 10: Vrednosti CIE L vzorcev, potiskanih s fosforecenčnimi pigmenti in različno dolgo osvetljevanih v aparatu Xenotest po desetminutnem osvetljevanju v svetlobni komori in po prekinitvi svetlobnega vira*

Figure 10. CIE L values of samples printed with phosphorescent pigments after exposure to light in Xenotest apparatus. Measurement were taken during 0 to 1800 seconds ($T_{p.s.}$) after 10 minutes exposure to light in light chamber*

Rezultati vrednosti CIE L* po osvetljevanju v Xenotestu so prikazani na sliki 10. Vrednosti CIE L* v ovisnosti od časa osvetljevanja so pri osvetljevanih vzorcih nekoliko višje kot pri neosvetljevanih, razen pri vzorcu, osvetljenem 72 ur, ki ima veliko nižje vrednosti.

3.2 Obstojnost pri pranju, znojenju in drgnjenju

Obstojnosti fosforecenčnih pigmentov in mešanic proti pranju, kislemu in alkalmemu znoju ter suhemu in mokremu drgnjenju so prikazane v preglednicah 5, 6 in 7.

Preglednica 5: Vizualne ocene barvne obstojnosti pigmentov pri pranju (P)

Table 5: Visual assessment of change in colour of printed samples after washing (P) using grey scale

Vzorec/ Sample	Vizualna ocena/ Fastness grade
F	4
FL6	4/5
F+FL6	3
FL60	5
F+FL60	4
RU2	5
F+RU2	4/5
RU20	5
F+RU20	4
Z2	4/5
F+Z2	4/5
Z20	4/5
F+Z20	4

Obstojnost pri pranju je dobra, kar pomeni, da dodatek fluorescenčnih pigmentov ne spremeni obstojnosti klasičnih pigmentov. Obstojnost samih fosforecenčnih pigmentov je težje oceniti, saj na blagu pri dnevni svetlobi skoraj niso opazni. Ocene so od 4 do 5, razen pri vzorcu, pri katerem kombiniramo fosforecenčne in fluorescenčne pigmente. Obstojnost proti znoju je dobra, prehod barvila na spremjevalne tkanine je majhen. Fosforecenčni pigmenti ne poslabšajo obstojnosti navadnih barvnih pigmentov med izpostavljenostjo znoju, saj so ocene po sivi lestvici v večini primerov 4 ali 5 (izjema je vzorec F+RU20).

Preglednica 6: Vizualne ocene barvne obstojnosti potiskanih tkanin proti kislemu in alkalmemu znoju po sivi lestvici

Table 6: Visual assessment of colour fastness of printed samples to acid and alkaline perspiration using grey scale

Vzorec/ Sample	Vizualna ocena po sivi skali/ Grey scale fastness grade			
	Prehod barvila na spremljevalno tkanino/ Staining of appendix fabric			
	Bombaž/Cotton	Volna/Wool		
Kisli znoj/ Acid perspira- tion	Alkalni znoj/ Alkaline perspira- tion	Kisli znoj/ Acid perspira- tion	Alkalni znoj/ Alkaline perspira- tion	
F	4/5	4/5	5	5
FL6	4	4/5	5	5
F+FL6	4/5	4	4/5	4/5
FL60	3/4	3/4	4/5	4/5
F+FL60	4	3/4	4/5	4/5
RU2	4/5	4/5	5	5
F+RU2	4/5	4/5	5	5
RU20	4/5	4/5	4/5	5
F+RU20	4	4/5	4/5	5
Z2	4/5	5	5	5
F+Z2	4/5	5	5	5
Z20	4/5	4/5	5	5
F+Z20	4/5	4/5	5	5

Obstojnost proti drgnjenju (preglednica 7) je nekako slabša. Opazen je predvsem prehod pigmentov na belo bombažno tkanino. Slabše ocene so pri pigmentih, ki so jim dodani fosforecenčni pigmenti. Vzrok je verjetno v visoki koncentraciji vseh pigmentov, saj je samo fosforecenčnega pigmenta 100 g na kilogram tiskarske paste in dodano vezivo ne more kakovostno vezati vseh pigmentov na blago, kar je najopaznejše med drgnjenjem. Za pigmente je na splošno značilna slabša obstojnost proti drgnjenju kot pri drugih barvilih [7].

Preglednica 7: Vizualne ocene barvne obstojnosti potiskanih tkanin na suho in mokro drgnjenje

Table 7: Visual assessment of colour fastness of printed samples to dry and wet rubbing

Vzorec/ Sample	Vizualna ocena po sivi skali/ Grey scale fastness grade				
	Prehod pigmenta na belo bombažno tkanino/ Staining of appendix fabric		Sprememba barve/ Colour change		
	Vzorec/ Sample	Suhu/ Dry	Mokro/ Wet	Suhu/ Dry	Mokro/ Wet
F		4/5	4	4/5	4/5
FL6		5	4/5	4/5	4/5
F+FL6		5	4/5	5	4/5
FL60		3/4	3	4/5	4/5
F+FL60		3	1/2	4/5	4
RU2		4	4/5	4/5	4/5
F+RU2		3/4	2/3	3/4	4
RU20		3/4	3/4	4/5	4/5
F+RU20		2	1/2	4/5	4/5
Z2		3/4	4	4/5	4/5
F+Z2		3/4	2	5	4/5
Z20		3/4	3	4/5	4/5
F+Z20		2/3	1/2	4/5	4/5

3.3 Mehansko-fizikalne lastnosti potiskanih tkanin

Izmerili smo debelino, zračno prepustnost in togost. Rezultati so prikazani v preglednici 8, iz katere je razvidno, da so vsi potiskani vzorci debelejši od nepotiskanega, prepuščajo manj zraka in so bolj togi. Čim višja je koncentracija pigmentov na vzorcu, tem bolj so te lastnosti spremenjene. Najdebelejši je vzorec F+FL60 s skupaj 160 g/kg pigmentov, katerega togost je največja, zračna prepustnost pa najmanjša.

Preglednica 8: Debelina (d), zračna prepustnost (Q), ploščinska masa (T) in togost po osnovi (U_o) nepotiskanega vzorca in vzorcev, potiskanih z različnimi pigmenti

Table 8: Thickness (d), air permeability (Q), mass per unit area (T) and stiffness (U_o) in warp direction of unprinted sample and samples printed with different pigments

Vzorec/ Sample	d [mm]	Q [m ³ / (min. m ²)]	T [g/m ²]	U_o [mg·cm]
NT	0,316	19,67	167	275,6
F	0,361	4,70	197	768,6
FL6	0,351	7,75	184	803,1
F+FL6	0,367	3,63	204	766,9
FL60	0,357	5,78	185	915,1
F+FL60	0,374	1,67	208	957,0
RU2	0,352	8,10	183	818,7
F+RU2	0,356	3,73	204	825,6
RU20	0,356	5,90	184	888,6
F+RU20	0,362	3,20	205	901,1
Z2	0,353	7,52	183	798,7
F+Z2	0,362	4,28	204	828,6
Z20	0,358	5,73	184	870,4
F+Z20	0,363	3,65	205	897,9

- Svetlobna aktivnost fosforecenčnih pigmentov je manjša, če so prisotni temnejši barvni pigmenti in če je koncentracija barvnih pigmentov višja.
- Fosforecenčni pigmenti najintenzivneje svetijo prvih 60 sekund po prekinitvi svetlobnega vira.
- 1800 sekund po prekinitvi svetlobnega vira so fosforecenčni pigmenti komaj opazni.
- Izpostavitev vzorcev v aparatu Xenotest v času od 0,5 ure do 48 ur ne poškoduje fosforecenčnih pigmentov in ne vpliva na njihovo svetlobno aktivnost.
- Po 72 urah osvetljevanja v aparatu Xenotest vzorec postane siv, pigmenti se poškodujejo, a kljub temu še nekaj časa po prekinitvi svetlobnega vira rahlo svetijo v temi.
- Uporabljene apreture (vodo- in oljeodbojna, ognjevarna, vrhunska, protimikrobnar) ne vplivajo na spremembo svetlobne aktivnosti fosforecenčnih pigmentov v temi.
- Fosforecenčni pigmenti ne poslabšajo obstojnosti navadnih barvnih pigmentov med izpostavljenostjo kislemu in alkalinemu znoju.
- Za fosforecenčne pigmente je značilna slabša obstojnost proti drgnjenju kot za fluorescenčne in navadne barvne pigmente.
- Potiskani vzorci so debelejši od nepotiskanega, so bolj togi in prepuščajo manj zraka.
- Razlike so večje, če je koncentracija pigmentov na blagu višja.

4 Sklepi

Na podlagi rezultatov iz raziskave lahko podamo naslednje sklepe:

- Svetleče fosforecenčne pigmente lahko uspešno tiskamo na blago s klasičnim postopkom za pigmentni tisk.
- Pri dnevni svetlobi so fosforecenčni pigmenti na blagu slabo vidni oziroma komaj opazni.
- Fosforecenčni pigmenti v mešanicah z navadnimi barvnimi pigmenti ne vplivajo na spremembo barvnega tona teh pigmentov.
- Fosforecenčni pigmenti povečajo vidnost fluorescenčnih pigmentov, če so tiskani v mešanicah.
- V temi najbolj svetijo fosforecenčni pigmenti sami in v mešanicah s fluorescenčnimi pigmenti.
- Dodatek drugih pigmentov poslabša svetlobno aktivnost fosforecenčnih pigmentov.

Virji

- SHIM, Eunkyoung, POURDEYHIMI, B., LITBLE, T. J. Luminescence and mechanical properties of photoluminescent core bicomponent fibers. *Textile Research Journal*, 2004, **74**(11), 982–988, doi: 10.1177/004051750407401108.
- JERAN, Marko, CVAR, Sanja, PODGORŠEK, Ajda. Uporaba fluorescenčnih barvil kot emisijskih občutljivcev pri kemiluminiscenčnih reakcijah v vodnem mediju. *Kemija v šoli in družbi*, 2012, **24**(4), 10–16.
- RUSSELL, B. Bringing light to the surface. *Paint & Coatings Industry*, 2004, **20**(8), 28–32.
- FRANZ, Karl A., KEHR, Wolfgang G., SIGGEL, Alfred, WIECZORECK, Jurgen, ADAM, Waldemar. Luminescent Materials. V *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim

- [etc.]: Wiley-VCH, 2002, doi: 10.1002/14356007.a15_519.
5. GORENŠEK, Marija, SEVER, Mateja, DEBELAK, Franci, RIJAVEC, Tatjana, BIZJAK, Matjka, BRAČKO, Sabina. Pametne tekstilije za zavese: Impregnirano barvanje poliestrne preje s fosforecenčnimi pigmenti. *Tekstilec*, 2006, **49**(10-12), 201–206.
 6. BECIDYAN, A. N. The chemistry and physics of special-effect pigments and colorants for inks and coatings. *Paint & Coatings Industry*, 2003, **19**(6), 66–76.
 7. BRAČKO, Sabina, RIJAVEC, Tatjana, BIZJAK, Grega, GORENŠEK, Marija. Impregnation dyeing of cotton/polyester spun yarn mixture with photoluminescent pigments. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2011, **21**(1), 58–64.
 8. The history of phosphorescent pigments. V Fosforetek, *Phosphor Technologies Co.* [dostopno na daljavo]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.fosfortek.com.tr/en/files/AboutPhosphor.pdf>>.
 9. STOLZ GRAHAM, J. (Speciality group (AU)). *Photoluminescent textile material. Patent cooperation treaty application*. WO2007068028. 2007-06-21.
 10. GRAVISSE, Philippe E., Van SCHOOTE, Jacques F. *Photoluminescent textile materials*. US 4211813. 1980-07.08.
 11. KYENG-JUNG, Kang. *Process of making a phosphorescent fiber*, US 6692667. 2004-02-17.
 12. RIJAVEC, Tatjana. Barvno aktivne tekstilije – kromizem ali reverzibilno spreminjanje barve. *Tekstilec*, 2005, **48**(1-3), 7–20.
 13. LITTLE, F. Anna, CHRISTIE, M. Robert. Textile applications of photochromic dyes – Part 2: factors affecting the photocoloration of textiles screen-printed with commercial photochromic dyes. *Coloration Technology*, 2010, **126**(3), 164–170, doi: 10.1111/j.1478-4408.2010.00242.x.
 14. GODEC, Mateja. *Lastnosti fosforecenčnih pigmentov, tiskanih na tkanino : magistrsko delo*, Ljubljana, 2014, 144 str.