

**ТЕРМОХРОМНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛЕНКИ  
ИЗ РАСТВОРОВ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ\***

**THERMOCHROMIC CELLULOSE FILMS  
FROM SOLUTIONS IN IONIC LIQUID**

*Е.С. САШИНА, М.О. БЕКЛЯМИШЕВ*

*E.S. SASHINA, M.O. BEKLYAMISHEV*

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)  
(St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design)

E-mail: e.sashina@mail.ru

*Получены и исследованы методами спектроколориметрии, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской дифракции целлюлозные пленки из ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия, с добавлением в раствор термохромного красителя.*

*Осажденная из растворов в ионной жидкости в изопропанол целлюлоза с термохромным красителем имеет структуру целлюлозы II с низкой степенью кристалличности. Наличие красителя уменьшает степень кристалличности регенерированной целлюлозы.*

*По результатам ИК-Фурье спектроскопии термохромных пленок выявлено, что цветовой переход при нагревании сопровождается образованием закрытой флуорановой формы красителя, с исчезновением C=O групп и появлением мостиков C-O-C.*

*Cellulose films made of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate with the addition of a thermochromic dye to the solution were obtained and studied by methods of spectrophotometry, IR-Fourier spectroscopy, X-ray diffraction.*

*Cellulose with a thermochromic dye precipitated from solutions into isopropanol has a cellulose II structure with a low degree of crystallinity. The presence of the dye reduces the degree of crystallinity of the regenerated cellulose.*

*According to the results of IR Fourier spectroscopy of thermochromic films, it was revealed that the color transition during heating is accompanied by the formation of a closed fluorane of dye, with the disappearance of C=O groups and the appearance of C-O-C bridges.*

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (программа Приоритет 2030).

**Ключевые слова:** целлюлозные пленки, термохромный краситель, ионная жидкость, цветовой переход, степень кристалличности.

**Keywords:** cellulose films, thermochromic dye, ionic liquid, color transition, degree of crystallinity.

### *Введение*

Постоянно возрастающие требования потребителей текстильной продукции побуждают развивать и усовершенствовать современные технологии создания волокон и волокнистых материалов с новыми потребительскими свойствами, а также материалов специального назначения. "Умный" текстиль с меняющейся в зависимости от температуры окружающей среды окраской может служить одним из примеров таких разработок. Одежда для пожарных с изменяющимся цветом при достижении критической температуры термоустойчивости ткани, изделия для детей или больных с цветовым индикатором температуры – вот некоторые из возможных областей применения таких термохромных волокон. Термохромные красители могут иметь как органическую, так и неорганическую природу. Чаще применимы органические красители, например, флуорановой группы, молекулы которых могут существовать в циклической (бесцветной) форме, либо образуют при температурном или ином воздействии открытую форму с сильным хромофором [1], [2]. Неорганические термохромные пигменты характеризуются перестройкой кристалла при достижении соответствующей температуры. Температурные переходы органических красителей обычно существенно ниже, чем у неорганических, этим обуславливается выбор термохромного красителя для соответствующего применения. При этом минеральные красители могут быть использованы без предварительной обработки (за исключением механического измельчения), а органические, в силу своей чувствительности к окислению и зачастую гидрофобности, заключаются в оболочку и используются в виде микрокапсул.

Нанесение термохромного красителя на текстильный материал возможно различными способами. Наиболее употребим ме-

тод печати с использованием связующих для закрепления красителя на материале [3]. Другой способ предусматривает включение красителя в полимерное волокно на стадии получения путем добавления в расплав или раствор полимера перед формованием. Известны исследования в области получения модифицированных волокон путем добавления органических и неорганических люминесцентных красителей в расплав полиметилметакрилата [4], [5] или полипропилена [6]. Известны и способы введения красителя в раствор целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде [7], [8]. Органический термохромный или люминесцентный краситель (модификатор) равномерно распределяется в составе раствора и после формования оказывается включенным в структуру волокна. В работе [8] продемонстрировано, что термохромный модификатор химически устойчив в среде прядильного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, не дает дополнительных продуктов разложения и не влияет на степень полимеризации целлюлозной матрицы. Модифицированные термохромным красителем волокна сохраняют свои высокие сорбционные и физико-механические свойства и соответствуют требованиям, предъявляемым к текстильным волокнам.

Однако N-метилморфолин-N-оксид как растворитель имеет ряд недостатков, в их числе тенденцию к термическому разложению, продукты которого взрывоопасны. Популярными во многих направлениях науки, и в том числе для технологий, связанных с растворением природных полимеров, становятся ионные жидкости [9], [10]. Они обладают высокой термостабильностью и не испаряются, негорючи и способны к многократной регенерации, что делает их особенно привлекательными для использования в замкнутых технологических процессах. Кроме того, несомненным преимуществом этих растворителей перед

оксидом N-метил-N-морфолина является возможность переработки целлюлозы не самого высокого качества – ионные жидкости способны растворить гемицеллюлозы и лигнин.

Целью данной работы является изучение возможности включения термохромного красителя в целлюлозную матрицу при формовании из растворов древесной целлюлозы в ионной жидкости, а также влияния термохромного красителя на степень кристалличности целлюлозы после регенерации из растворов.

#### Методы

При получении целлюлозных растворов для формования использовали целлюлозу древесную со степенью полимеризации 495, содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 90,8 %, степенью белизны 91,8, содержанием сухого вещества 89,8 %, остатком после прокаливания 0,12 %.

В качестве ионного растворителя был взят ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия от Aldrich.

В качестве термохромного красителя использовали черный Thermochrome Black TH-30 с обратимым фазовым переходом "черный – бесцветный" при 28...30°C.

5%-ный раствор целлюлозы в ионной жидкости получали при 90 °С и постоянном перемешивании. Полноту растворения контролировали при помощи микроскопа с увеличением 20х. Полученные прозрачные растворы фильтровали через 5 слоев стеклоткани и выдерживали для дезаэрации. Термохромный краситель добавляли в целлюлозный раствор в количестве 5 – 10 %, перемешивая до равномерного распределения красителя по всему объему раствора, контролируя равномерность распределения под микроскопом.

Микроэлектронные фотографии красителя снимали на приборе Zeiss Sigma VP термоэмиссионного типа, диапазон ускоряющих напряжений от 100 В до 30 кВ, диапазон увеличения 12х – 1 000 000х.

Целлюлозные пленки получали нанесением растворов на предварительно разогретые тефлоновые пластины, выдерживали 30 с на воздухе и погружали в осадительную ванну из изопропанола. После формирова-

ния пленки ее снимали с пластины и неоднократно промывали дистиллированной водой. Сушили пленки при комнатной температуре.

ИК-Фурье спектры пленок регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR – 8400S в таблетках KBr.

Образцы пленок были проанализированы на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S после прессования в пресс-форме диаметром 25 мм с усилием 10 тс. Дифрактограммы проб записали на неотражающем держателе (материал – Si) в режиме "на отражение", с вращением (30 об/мин). Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 30 мА, материал мишени – Cu. Диапазон сканирования по углу  $2\theta$  от 10 до 700, скорость сканирования 0,5 град/мин, шаг 0,020. Выполнено по 2 параллельных измерения (с обеих сторон приготовленной таблетки).

Координаты цветности пленок регистрировали в системе CIE L\*a\*b\* на спектроколориметре X-rite RM200QC (D65). В цветовом пространстве Lab значение светлоты отделено от значения хроматической составляющей цвета (тон, насыщенность). Светлота задается координатой L (изменяется от самого темного 0 до самого светлого), хроматическая составляющая — двумя декартовыми координатами a (положение цвета в диапазоне от зелено-голубого до красно-малинового) и b (от голубого до желтого) [11].

#### Результаты и обсуждение

На микроэлектронных фотографиях (рис. 1) частицы термохромного красителя имеют форму, близкую к сферической, с разбросом по размерам от 100 нм до 5 мкм.

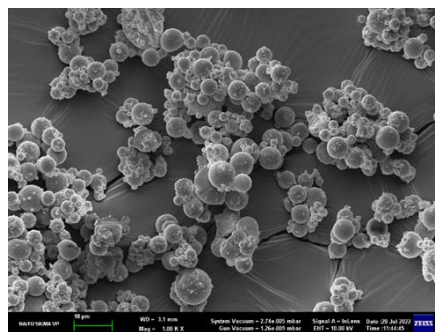


Рис. 1

Пленки, полученные осаждением в изопропанол растворов целлюлозы с добавлением красителя, имели равномерное черно-серое окрашивание, интенсивность которого увеличивалась с увеличением содержания красителя от 5 до 10 %. Термохромный эффект осветления черного красителя

наблюдался при температуре от 28°C, вплоть до полного обесцвечивания пленок. При охлаждении окраска пленок возвращалась. В табл. 1 приведены координаты цветности окрашенных пленок для 5 и 10 %-ного содержания красителя и их изменение при нагревании пленки.

Т а б л и ц а 1

Образец окрашенной пленки	L	a	b	C	h
Содержит 5% красителя	61,3	0,5	0,8	1,0	59,0
Содержит 10% красителя	51,6	0,9	1,0	1,4	47,1
Образец нагретой пленки	L	a	b	C	h
Содержит 5% красителя	84,9	-0,7	8,5	8,5	90,1
Содержит 10% красителя	80,7	2,3	5,4	5,9	67,3
Изменение координат цветности при нагревании пленки	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta C$	$\Delta h$
Содержит 5% красителя	-23,6	1,2	-7,7	-7,5	-31,0
Содержит 10% красителя	-29,1	-2,7	-4,7	-4,5	-20,2

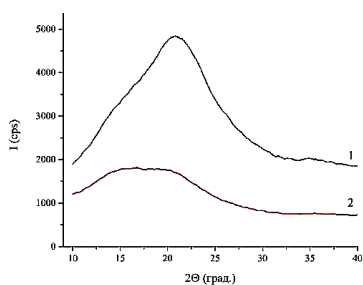


Рис. 2

Данные спектрофотометра регистрируют степень осветления пленок ( $\Delta L$ ) тем более сильную, чем больше красителя содержит пленка и чем, соответственно, интенсивнее было ее исходное окрашивание.

На рис. 2 приведены рентгенодифрактограммы целлюлозных пленок без красителя (1) и с включением 10 % красителя (2).

Можно видеть, что неокрашенный и окрашенный термохромным красителем образцы содержат целлюлозу II, аморфное гало свидетельствует о ее низкой степени кристалличности. Для расчета степени кристалличности целлюлозы применимы различные методики [12], дающие разные результаты. Нами проведен расчет степени кристалличности двумя методами:

- по процедуре, описанной в [13], относительно идеального кристаллического тела, в качестве которого выступает золото;
- по той же процедуре, с калибровкой по данным ЯМР-спектроскопии для целлюлозы I.

Результаты расчета приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Образец целлюлозной пленки	Индекс кристалличности, град <sup>-1</sup>	Степень кристалличности относительно золота $X_{Au}$ , %	Степень кристалличности с ЯМР-калибровкой $X_{ЯМР}$ , %
Не содержащая красителя	1,068	3,97	22,1
Содержащая термохромный краситель 10 %	1,052	3,91	22,0

Из приведенных данных можно заключить, что при осаждении растворов целлюлозы из ионной жидкости в изопропанол в отсутствие вытяжки формируется, главным образом, неупорядоченная структурная модификация целлюлозы II, при этом добавление термохромного красителя несколько уменьшает степень упорядочен-

ности целлюлозы.

ИК-Фурье спектр неокрашенной целлюлозной пленки (рис. 3) имеет характерные для целлюлозы II полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп О-Н, вовлеченных в водородные связи с максимумом при 3423 см<sup>-1</sup>; ряд полос в диапазоне 3000...2800 см<sup>-1</sup>

(валентные колебания С-Н); адсорбированной воды при  $1690\text{ см}^{-1}$ ; деформационных плоскостных колебаний О-Н при  $1405\text{ см}^{-1}$ , а также различные виды колебаний групп  $\text{CH}_2$ , О-Н, С-О-С в диапазоне  $1400\text{...}1000\text{ см}^{-1}$  [14...16].

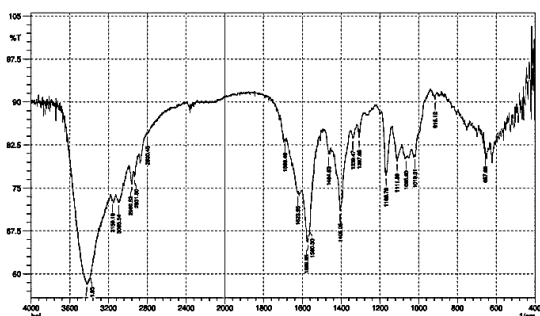


Рис. 3

В ИК-Фурье спектре окрашенной целлюлозной пленки появляются дополнительные полосы и, в частности, полоса поглощения С=О групп при  $1733\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой тем больше, чем выше содержание красителя в пленке.

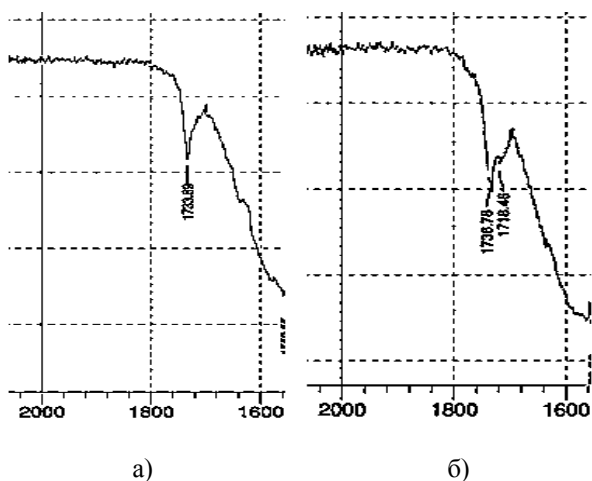


Рис. 4

Положение полос поглощения, принадлежащих целлюлозе, при этом практически не меняется, что говорит об отсутствии специфического межмолекулярного взаимодействия, пленка является инертной матрицей для размещения в ней капсулированного красителя. На ИК-спектрах нагретой пленки появляется и усиливается по мере нагревания плечо  $1718\text{ см}^{-1}$  при этой полосе (рис. 4 – фрагмент ИК-Фурье спектра целлюлозной пленки с 10% красителя до (а) и после нагревания (б)), что можно объяс-

нить образованием закрытой неокрашенной формы флуоранового красителя с группировкой С-О-С. Полного исчезновения полосы поглощения С=О добиться не удалось ввиду того, что нагретые образцы постепенно охлаждались в процессе таблетирования и снятия спектров.

При анализе спектров отмечено, что интенсивность "полосы кристалличности" целлюлозы II при  $1405\text{ см}^{-1}$  (по критерию Коннора) в присутствии 10% термохромного красителя уменьшается незначительно, что согласуется с данными рентгеновского исследования.

## ВЫВОДЫ

Показана возможность окрашивания термохромным красителем целлюлозы, формируемой из растворов в ионной жидкости. Результаты спектроколориметрического исследования подтверждают изменение цвета (координат цветности) целлюлозных пленок с включением термохромного красителя, при нагреве выше точки температурного перехода красителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bamfield P., Hutchings M. Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry. Royal Society of Chemistry. – 2018.
2. Теренин А.Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. Рипол Классик. – М., 2013.
3. Karpagam K. R., Saranya K. S., Gopinathan J., Bhattacharyya A. Development of smart clothing for military applications using thermochromic colorants // The Journal of The Textile Institute. – 2016, № 1 P.1...6.
4. Miluski P., Dorosz D., Z'nojda J., Kochanowicz M., Dorosz J. Luminescent polymer optical fibre sensor for temperature measurement // Acta Phys. Pol. A. – 2015, №127. P. 730...733.
5. Parola I., Arrospide E., Recart F., Illarramendi M., Durana G., Guarrotxena N., García O., Zubia J. Fabrication and Characterization of Polymer Optical Fibers Doped with Perylene-Derivatives for Fluorescent Lighting Applications // Fibers. – 2017, № 5. P. 28...31.
6. Prahsarn C., Sooksimuang T., Sahasithiwat S., Roungpaisan N., Kamtonwong S., Panchan W., Klinsukhon W., Suwannamek N. Luminescent polypropylene fibers containing novel organic luminescent substance // J. Polym. Res. – 2015, № 22. P. 87...92.
7. Kulpinski P., Erdman A., Namy'slak M., Fidelus J.D. Cellulose fibers modified by Eu<sup>3+</sup>-doped-yttria-stabilized zirconia nanoparticles // Cellulose. – 2012, №19. P.1259...1269.

8. Rubacha M. Thermochromic cellulose fibers // *Polym. Adv. Technol.* – 2007, № 18. P.323...328.

9. Sashina E.S. Physicochemical aspects of cellulose processing using ionic solvents. Review // *Fibre Chemistry.* – 2018, №3. P.139...143.

10. Sashina E.S., Bochek A.M., Novoselov N.P., Kashirskii D.A., Murav'ev A.A. Perspective of Using ILs as Green Solvents / In Book: Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids. Elsevier, 2016. P.101...159.

11. CIE International Commission on Illumination, Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations, Psychometric Color Terms, Supplement № 2 to CIE Publication № 15, Colorimetry, 1971 and 1978.

12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnol Biofuels.* – 2010, № 3. P. 10...23.

13. Чухчин Д. Г., Малков А. В., Тышкунуова И. В., Майер Л. В., Новозhilов Е. В. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ // *Кристаллография.* – 2016, №3. С.375...379.

14. Kashirskii D.A., Sashina E.S., Artamonova T.V., Myznikov L.V. Analysis of Hydrogen Bonding Network in the Systems Containing Chloride-Based Ionic Liquids with Cellulose/Cellobiose by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2018, № 5. P. 935...942.

15. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972.

16. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002.

#### REFERENCES

1. Bamfield P., Hutchings M. Chrome phenomenon: technological applications of color chemistry. Royal Society of Chemistry. – 2018.

2. Terenin A.N. Photochemistry of dyes and related organic compounds. Ripol Klassik. – M., 2013. - 364 p.

3. Karpagam K. R., Saranya K. S., Gopinathan J., Bhattacharya A. Development of "smart" fabric for military use using thermochromic dyes // *Journal of the Textile Institute.* – 2016, № 1 P. 1...6.

4. Miluski P.; Dorosh D.; Zmolda J.; Kochan-Ovich M.; Dorosh J. Luminescent polymer fiber-optic sensor for temperature measurement // *Acta Phys. Pol. A.* – 2015, № 127. P. 730...733.

5. Parola I., Arrospide E., Rekart F., Illarramendi M., Durana G., Guarrotxena N., Garcia O., Zubia J.

Manufacture and characterization of polymer optical fibers doped with perylene derivatives for use in fluorescent lighting // *Fibers.* - 2017, № 5. P. 28...31.

6. Prahsarn C., Sooksimuang T., Sahasithiwat S., Rongpaisan N., Kamtonwong S., Panchan W., Klin-sukhon W., Suwannamek N. Luminescent polypropylene fibers containing novel organic luminescent substance // *J. Polym. Res.* - 2015, № 22. P. 87...92.

7. Kulpinski P., Erdman A., Namy'slak M., Fidelus J.D. Cellulose fibers modified by Eu<sup>3+</sup>-doped-yttria-stabilized zirconia nanoparticles // *Cellulose.* – 2012, №19. P. 1259...1269.

8. Rubacha M. Thermochromic cellulose fibers // *Polym. Adv. Technol.* – 2007, № 18. P. 323...328.

9. Sashina E.S. Physicochemical aspects of cellulose processing using ionic solvents. Review // *Fibre Chemistry.* – 2018, № 3. P. 139...143.

10. Sashina E.S., Bochek A.M., Novoselov N.P., Kashirskii D.A., Murav'ev A.A. Perspective of Using ILs as Green Solvents / In Book: Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids. Elsevier, 2016. P.101...159.

11. CIE International Commission on Illumination, Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations, Psychometric Color Terms, Supplement № 2 to CIE Publication № 15, Colorimetry, 1971 and 1978.

12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnol Biofuels.* – 2010, № 3. P. 10...23.

13. Chukhchin D. G., Malkov A.V., Tyshkunova I. V., Mayer L. V., Novozhilov E. V. Method of diffractometric determination of degree crystal-personalities of substances // *Crystallography.* – 2016, № 3. P. 375...379.

14. Kashirskii D.A., Sashina E.S., Artamonova T.V., Myznikov L.V. Analysis of Hydrogen Bonding Network in the Systems Containing Chloride-Based Ionic Liquids with Cellulose/Cellobiose by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2018, № 5. P. 935...942.

15. Zhabankov R.G. Infrared spectra and structure of carbohydrates. Minsk: Science and Technology, 1972. 456 p.

16. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. et al. Methods of research of wood and its derivatives. – Barnaul: Publishing house of the Alt. State University, 2002.

Рекомендована кафедрой химических технологий имени профессора А.А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. Поступила 05.10.22