

## Barvno aktivne tekstilije – kromizem ali reverzibilno spreminjanje barve

*Barvno aktivne tekstilije sodijo med nove, moderne, pametne materiale, ki zaznavajo spremembo elektromagnetnega valovanja (vidne svetlobe, UV in IR valovanja), električnega toka, spremembo pritiska, pH vrednosti, prisotnost vlage ali topil idr. zunanjih dejavnikov, na katere se odzivajo z barvno spremembo ali nastankom barve. Reverzibilne barvne spremembe jim omogočajo barvila in pigmenti, ki so po svoji naravi fotokromna, termokromna, solvatokromna, elektrokromna ipd. V članku so obravnavani fenomeni kromizmov, ki se že uporabljajo pri tekstilijah. Predstavljeni so kemična sestava, mehanizmi in uporaba fotokromnih, termokromnih, elektrokromnih in solvatokromnih barvil. Uporaba narašča predvsem za fotokromna in termokromna barvila na oblačilih in tudi za tehnične namene, od raznih reklamnih oglasov do medicinskih tekstilij, kot so obliži in povoji s termokromnimi senzorji, v razvoju so higienske tekstilije s solvatokromnimi pigmenti kot indikatorji prisotnosti različnih snovi v seču, od bakterij, glukoze, nitratov ipd. Barvila in črnila, zaščitena v mikrokapsulah, nanašajo na tekstilije s tiskanjem, slikanjem in barvanjem v kopeli.*

*Ključne besede: barvno aktivne tekstilije, pametni materiali, kromizem, fotokromizem, termokromizem, elektrokromizem, kameleonska vlakna*

### Colour Active Textiles – Chromism or Reversible Colour Changing

*Colour active textiles belong to new, modern, smart materials which sense the changes of electromagnetic radiation (visible light, UV and IR waves), electric current, pressure, pH value, moisture or solvents content and other external factors. They respond by changing or producing a colour. Reversible colour changing is provided by dyestuffs and pigments, which are photochrome, thermochrome, electrochrome, solvatochrome etc. in their nature. The article investigates the phenomena of chromisms, which are already used in textiles. Chemical composition, mechanisms and use of photochrome, thermochrome, electrochrome and solvatochrome dyestuffs are presented. The use of photochrome and thermochrome dyestuffs for clothing and textiles for technical use from various advertisements to medical textiles, such as plasters and bandages with thermochrome sensors, sanitary textiles with solvatochrome pigments as indicators of the presence of various substances in urine, from bacteria, glucose, nitrates etc. has been particularly increasing. Dyestuffs and inks, protected in microcapsules, are applied on textiles by printing, painting and liquor dyeing.*

*Key words: colour active textiles, smart materials, chromism, photochromism, thermochromism, electrochromism, chameleonic fibres*

UDK 677.027.62 + 677.019.17

### 1.0 UVOD

Reverzibilno spreminjanje barve tekstilij, ki ga obravnavamo v članku, se nanaša na vnaprej načrtovano sposobnost tekstilij, da spreminjajo barvo v odvisnosti

od okoljskih dejavnikov. Molekule barvil lahko dramatično spremenijo barvo v prisotnosti kislin, baz, pri oksidaciji ali redukciji, pri cepitvi kemičnih vezi oziroma njihovem nastanku, pod vplivom mehanske obremenitve, električnega toka ipd.

Možnosti spreminjanja in prilagajanja barve tekstilij okolju so za potrebe ameriške vojske v Vietnamu začeli raziskovati že pred približno štirimi desetletletji. American Cyanamide Co. je v 60. letih prejšnjega stoletja v sodelovanju z ameriško vojsko sintetiziral prva barvila, ki so bila sposobna reverzibilnega spreminjanja barve pod vplivom sončnih oziroma ultravijoličnih (UV) žarkov. To so bila prva fotokromna barvila. Kemijsko so to bili spiropirani, ki se v prisotnosti UV žarkov obarvajo. Maskiranje vojakov so poskušali doseči s hitrim spreminjanjem barv oblačil glede na okolje, to je z nekakšnim kameleonskim prilagajanjem barve oblačil okolju. Kameleonom omogočajo spreminjanje barve kože pigmentne kožne celice, imenovane kromatofore, ki se v koži lahko različno porazdelijo. Delovanje kromatofor uravnavajo hormoni. Ti se sprostijo iz različnih vzrokov: sprememba zunanje temperature sproži preporazdelitev kromatofor in s tem spremembo barve, kar kameleonom omogoča regulacijo telesne temperature – temnejše barve kože močno absorbirajo toploto, svetlejša barve kože pa jo odbijajo; premik iz enega barvnega okolja v drugo lahko sproži spremembo barve, npr. na drevesu se prilagodijo barvi listov, barvi lubja, ...; prav tako samo duševno stanje, npr. razburjenje živali vpliva na spremembo barve kameleonom.

Razvoj tekstilij, ki se barvno prilagajajo spremembam v okolju, se je pospešil v zadnjih nekaj letih, sočasno z intenzivnim razvojem novih odzivno-sporočilnih tekstilij, ki jih poznamo pod imenom pametne tekstilije. Barvno aktivne tekstilije so pametne tekstilije z »barvnim spominom«, ki ga omogočajo barvila oziroma pigmenti, ki reverzibilno spreminjajo barvo ob spremembi določenega dejavnika v okolju.

Reverzibilno spreminjanje barve snovi imenujemo s tujko kromizem [1]. Glede na izvor barvnih sprememb poznamo različne kromizme:

- *fotokromizem* – reverzibilna sprememba barve pod vplivom sončnih oziroma UV žarkov
- *termokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki jo sproži toplota (IR žarki)
- *elektrokromizem* – reverzibilna sprememba barve zaradi elektrokemične reakcije oksidacije ali redukcije, ki jo povzroči električni tok ali električni potencial
- *solvatokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki jo sproži prisotnost topila
- *ionokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki jo povzročijo ioni
- *halokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki nastane zaradi spremembe pH vrednosti – v prisotnosti kislin je to *acidokromizem*
- *metalokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki nastane, ko se kovinski ioni koordinirajo z ligandi
- *piezokromizem* – reverzibilna sprememba barve, ki jo povzroči pritisk.

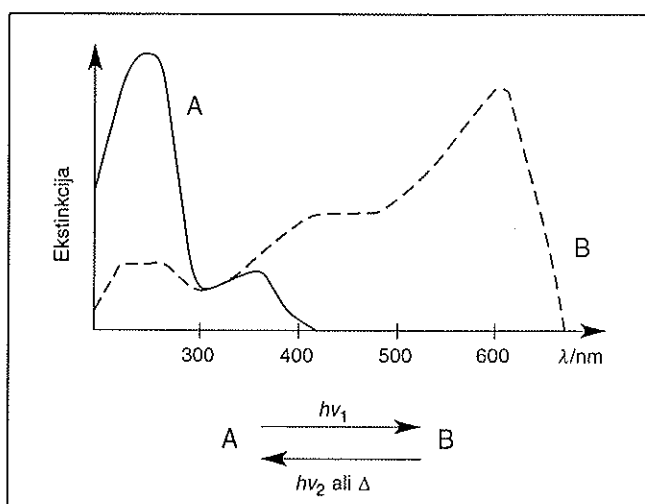
Na kromizem naletimo pri negi tekstilij: npr. reverzibilna potemnitev barve pri likanju, predvsem nekaterih temnih barv pri višji temperaturi ali pri pranju, ko je barva mokrega materiala nekoliko drugačna od barve suhega materiala, idr.

Namen članka je bralcem predstaviti reverzibilno spreminjanje barve, ki je na splošno premalo znano na področju tekstila, in njegov pomen za razvoj novih pametnih tekstilij za tehnične namene, tekstilij za notranjo opremo in oblačil. Za uporabo na tekstilijah so razvili barvila s fotokromnim, termokromnim, solvatokromnim učinkom in tudi že elektrokromna kameleonska vlakna.

## 2.0 FOTOKROMIZEM (photochromism)

Beseda fotokromizem je grškega izvora: *phos* pomeni svetlobo, *chroma* barvo. Leta 1950 jo je predlagal Y. Hirshberg.

Fotokromizem<sup>1</sup> je fotokemični proces, kjer snov pod vplivom sončnih žarkov spremeni kemično strukturo in s tem tudi absorpcijski spekter elektromagnetnega (EM) valovanja (slika 1). Posledica tega je sprememba barve ali nastanek barve. Sprememba barve, ki jo povzročijo sončni žarki ali le del tega spektra, to so UV žarki, je povratna. Ob prenehanju učinkovanja EM valovanja ali ob spremembi valovne dolžine vpadlega EM valovanja se snov povrne nazaj v izhodno blede barvo ali v brezbarvno stanje. Ponavadi je sprememba barve ob absorpciji UV žarkov batokromna, kar pomeni, da gre za premik absorpcijskega spektra k daljšim valovnim dolžinam. Zaželeno je, da imajo fotokromne snovi možnost spreminjanja barv v čim širšem ali celo v celotnem vidnem spektru valovnih dolžin, od 400–800 nm.

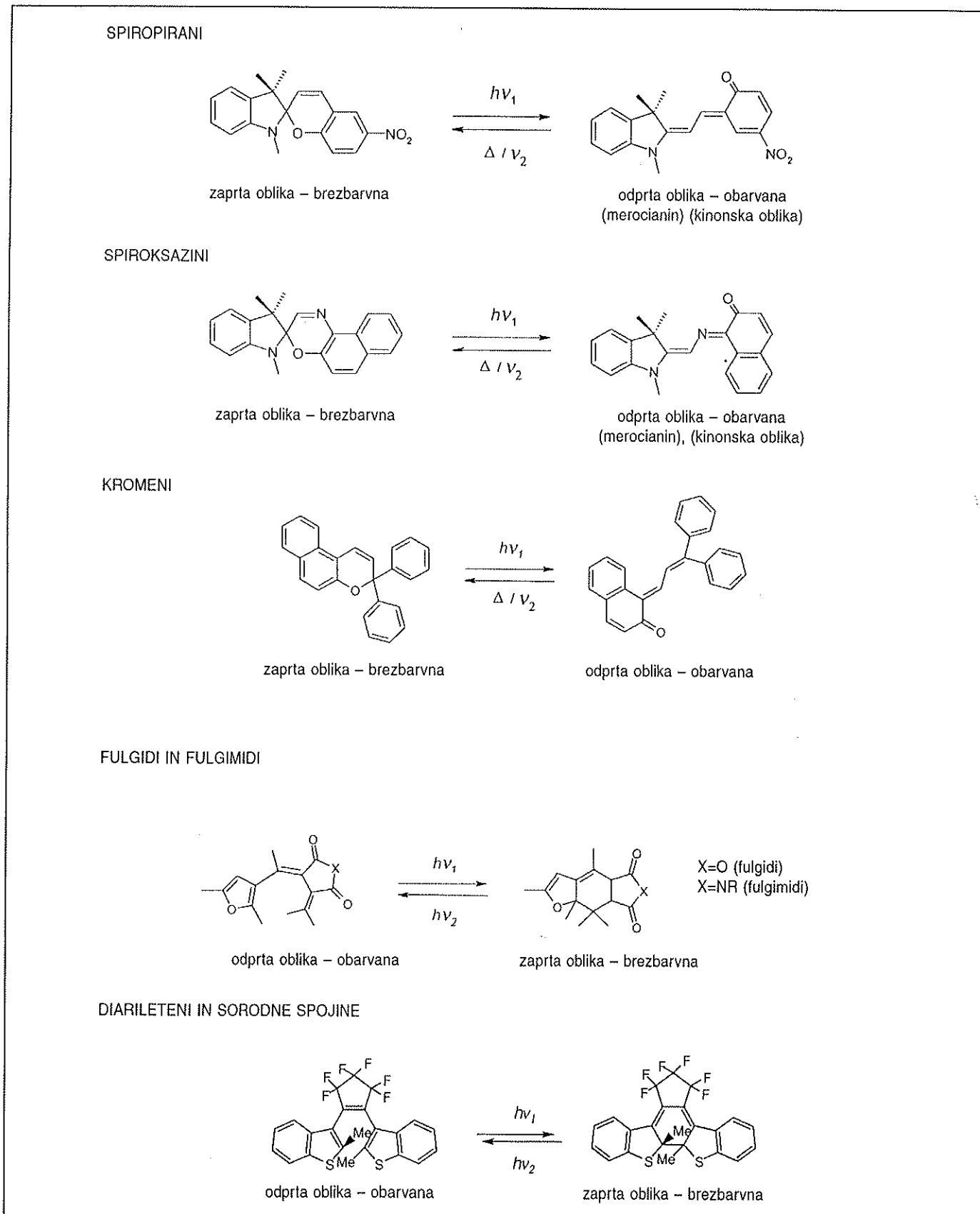


**Slika 1:** Absorpcijska spektra fotokromne termodinamično stabilne snovi: spekter A se pod vplivom UV svetlobe spremeni v spekter B. Povratno reakcijo sproži vidna svetloba ( $h\nu_2$ ) ali toplota ( $\Delta$ ) [2].

## 2.1 Tipi fotokromnih snovi

Najpomembnejša fotokromna barvila so spiropirani, spiroksazini, kromeni, fulgidi, fulgimidi in diarileteni

(slika 2); manjši pomen imajo spirodihidroindolizini, azo spojine, policiklične aromatske spojine, anili, policiklični kinoni, viologeni, triarilmetani in perimidinspirocikloheksadienoni [2].



Slika 2: Pomembne organske fotokromne spojine [2]

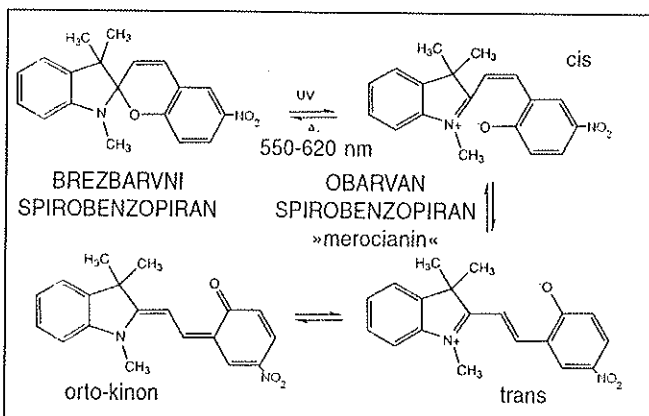
Spiropirani in spiroksazini sodijo med toplotno nestabilna fotokromna barvila, ki se pod vplivom UV žarkov obarvajo, po določeni količini absorbirane toplote (segrevanju) pa se povrnejo v brezbarvno stanje. Fulgidi, diarileteni, benzopirani in naftopirani sodijo med toplotno stabilne fotokromne snovi, ki se obarvajo pod vplivom UV žarkov, nato pa povrnejo v izhodno barvo v prisotnosti vidne svetlobe. Nekatera fotokromna barvila kažejo tudi negativni fotokromizem, kar pomeni, da se barvila pod vplivom sončnih ali UV žarkov razbarvajo.

## 2.2 Mehanizmi fotokromizma

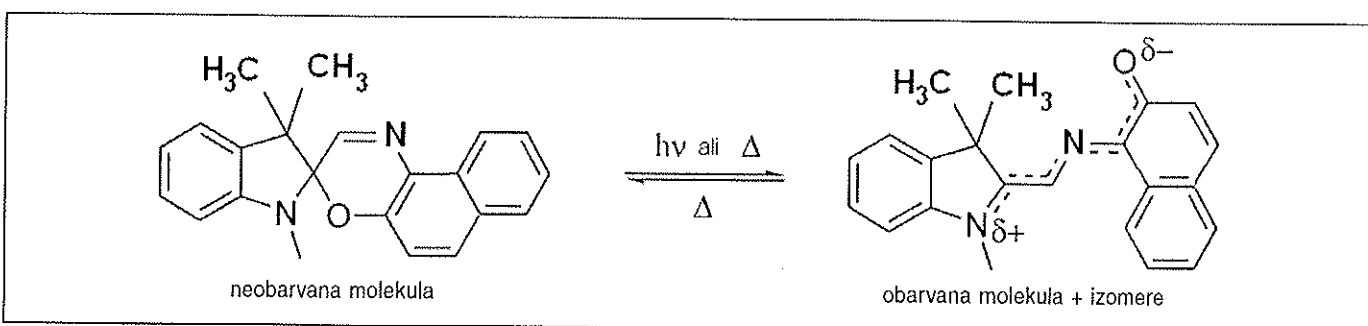
Fotokromizem organskih fotokromnih spojin poteka prek različnih kemičnih procesov, ki se odvijajo v posameznih skupinah fotokromnih spojin. Ti so:

- elektrociklične reakcije in cikloadicije
- cis/trans izomerije
- znotrajmolekulski prenosi vodika
- znotrajmolekulski prenosi skupin
- disociacije
- prenosi elektronov (oksidacija – redukcija).

Izmed številnih fotokromnih snovi so najbolj temeljito raziskani mehanizmi spirospojin, še posebej spiropirana, nekoliko manj pa spiroksazinov. Na sliki 3 je prikazan fotokromni mehanizem na primeru spirobenzopirana. Absorpcija UV žarkov povzroči heterolitško



Slika 3: Brezbarvni spirobenzopiran in obarvane izomere merocianina.



Slika 4: Spiroksazin

cepitev kovalentne kemijske vezi C(spiro)-O v piranskem obroču, ki s tem spremeni molekulsko strukturo brezbarvnega spirobenzopirana. Nastane »odprta« molekulska struktura z razširjenim sistemom konjugiranih dvojnih vezi, imenovana merocianin. Ta nastopa v treh resonančnih oblikah: cis, trans in ortokinonski. Te »odprte« molekule imajo sposobnost intenzivne absorpcije svetlobe v vidnem delu spektra od 550–620 nm in so različno obarvane. Če ni sončnih oziroma UV žarkov, se »odprta« oblika povrne v originalno, »zaprt« brezbarvno obliko.

Problem spirobenzopirana sta nestabilnost molekule in hitro bledenje barve na soncu. Z zamenjavo benzopiranskega obroča v spirobenzopiranu z naftoksazinskim so dobili novo spojino, spironaftoksazin (slika 4), ki je pri dolgotrajnem UV osvetljevanju veliko bolj obstojna kot spirobenzopiran. Spironaftoksazin aktivirajo UV žarki. Spojina kaže poleg fotokromnega učinka tudi termokromni in solvatokromni učinek [3]. Intenziteta absorpcije se z višanjem temperature povečuje.

## 2.3 Lastnosti in uporaba fotokromnih barvil

Uporaba fotokromnih barvil je odvisna od spektralnih značilnosti posameznih barvil, hitrosti fotoinducirane reakcije, hitrosti povrnitve barve, od svetlobne obstojnosti fotokromnih barvil in od števila fotokromnih ciklusov (utrujenosti barvila). Fotokromni cikel pomeni fotokemični prehod barvila iz oblike A v obliko B in nazaj, toplotno ali fotokemično induciran prehod iz oblike B v obliko A (slika 1). Utrujenost fotokromnega barvila podajamo s številom ciklusov, ki privedejo do znižanja začetne absorbanca za 50 % ( $Z_{50}$ ) pri specifični valovni dolžini. Obstojnost fotokromnih barvil na tekstilih preskušamo po standardizirani metodi ISO 105-B05 [4].

Glavna pomanjkljivost fotokromnih barvil je njihova slaba ali specifična obstojnost. Zaradi stranskih reakcij, predvsem oksidacijske degradacije, se s časom vsem danes znanim organskim fotokromnim barvilom fotokromni učinek zmanjša ali izgine. Pri nanašanju fotokromnih barvil v obliki mikrokapsul je treba izbrati tudi ustrezno UV obstojno vezivo [5].

Fotokromna barvila lahko povzročijo alergije in so zdravju nevarna, če jih ne uporabljamo v skladu z navodili o varnosti. Uporaba fotokromnih barvil ali črnih v obliki mikrokapsul je varnejša od uporabe v pastah ali barvalnih kopelih.

Uporaba fotokromnih barvil se je povečala v 90. letih prejšnjega stoletja. Največ jih danes namenjajo za zastiranje sončnih žarkov, to je za sončna očala, ki potemnejo na soncu, in za pametna okna stanovanjskih objektov in vozil, ki se samodejno zatemnijo. Sledi uporaba fotokromnih barvil za zaščito pred ponarejanjem dokumentov, čekov in denarja. V visoko razvitih tehnologijah (*high-tech technology*) jih uporabljajo za optične diske (CD), kjer fotokromna barvila omogočajo zapisovanje in shranjevanje podatkov [6], v prikazovalnikih (zaslonih) in za optična stikala. Poleg tega se fotokromna barvila uporabljajo tudi za shranjevanje sončne energije, v optiki, bioloških sistemih in ne nazadnje v izdelkih, kot so laki za nohte, nakit, modni dodatki ipd.

## 2.4 Fotokromna barvila za tekstilije

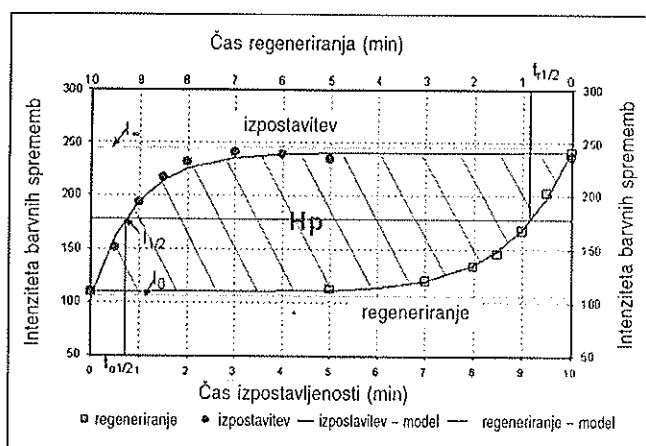
Fotokromna barvila so primerna za tekstilije, ki jih uporabljamo na prostem, kjer je količina UV žarkov dovolj velika. Izmed različnih tipov fotokromnih barvil se na tekstilijah zaradi najboljše toplotne obstojnosti največkrat uporabljajo fulgidi, ki so na voljo v različnih barvnih tonih. Ustreznih fotokromnih barvil za barvanje tekstilij in usnja je na trgu za sedaj še zelo malo [7].

Pri nanosu fotokromnih barvil na tekstilije mora biti praviloma osnovna barva tekstilije svetla, ker sprememba barve na temnem ozadju ni opazna. Na tekstilije jih najpogosteje nanašajo s tiskanjem ali slikanjem. Barvila pogosto mikrokapsulirajo, ker so tako zaščitena bolj obstojna pri pranju in se jim življenjska doba podaljša. Fotokromne pigmente je mogoče dodajati tudi kot barvni koncentrat (*masterchips*) neposredno pri izdelavi vlaken iz taline. Zaradi slabe termične stabilnosti fotokromnih barvil, ki zdržijo le kratek čas pri 240–250 °C, jih dodajajo v talino le za polipropilenska vlakna.

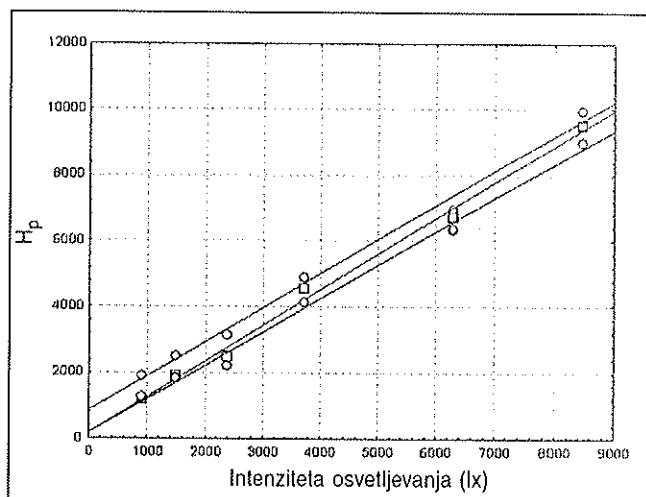
## 2.5 Stanje raziskav fotokromnih barvil z uporabo na tekstilijah

Fotokromna barvila na vrhnjih oblačilih lahko delujejo kot senzori za nadziranje izpostavljenosti UV žarkom, ker pod vplivom UV žarkov spremenijo barvo in po določenem času zaradi prevelikega segrevanja postanejo brezbarvna. S spremembo barve bi takšni senzori uporabnika opozorili, kdaj neko oblačilo ne daje več učinkovite UV zaščite. Razvoj UV senzorjev kot integriranih delov oblačil, ki lahko zaznavajo količino UV žarkov, pomeni v primerjavi z dosedanjimi oznakami

oblačil z ultravijoličnim zaščitnim faktorjem (*sun protection factor*, SPF) možnost aktivne pametne zaščite, ki bi bila za uporabnika zelo preprosta. Spektrofotometrična merjenja intenzitete barve fotokromnih barvil s časom osvetljevanja in časom regeneriranja barve kažejo histerezno obnašanje (slika 5). Površina barvne histereze,  $H_p$  je v linearni odvisnosti od intenzitete osvetlitve [8, 9, 10], kar je osnova za vzpostavitev sistema vrednotenja učinkovitosti fotokromnih barvil kot UV senzorjev.

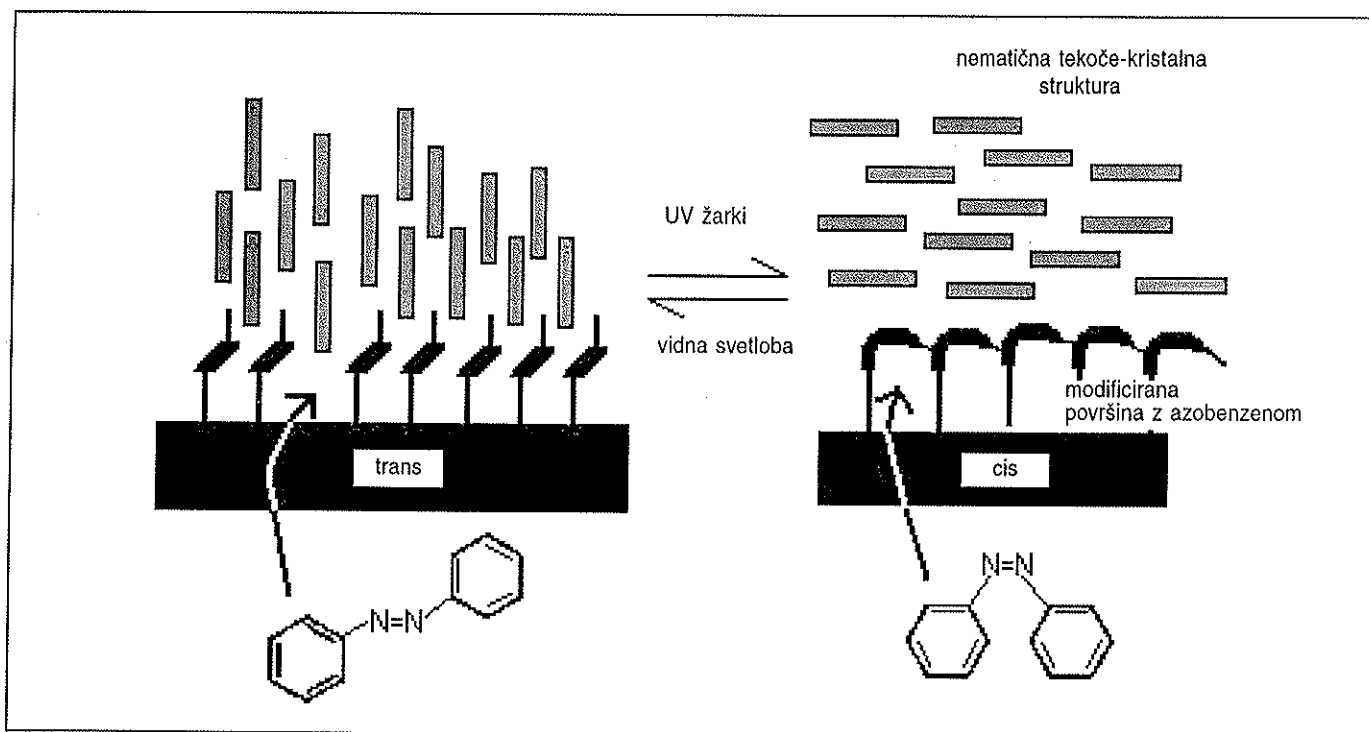


Slika 5 (I): Histereza barvnih sprememb fotokromnega barvila [8]



Slika 5 (II): Linearna odvisnost površine barvne histereze od intenzitete osvetljevanja [8]

Nove možnosti uporabe fotokromnih barvil tudi na tekstilijah dajejo tekoče kristalne snovi v kombinaciji s fotokromnimi barvili v modificirani membrani. Japonski raziskovalci [11] so odkrili, da delujejo fotokromna barvila v kombinaciji s tekočimi kristali kot nekakšna sprožila na molekularni ravni, ki ob poteku fotokemične reakcije na fotokromni membrani sprožijo ojačitev ali spremembo orientacije nematske strukture tekočih kristalov. Pri fotokromnem azobenzenu nastopi ob absorpciji UV žarkov cepitev kovalentne vezi, ki privede do konfiguracijske pretvorbe azobenzena iz trans- v cis-obliko in kot vidimo na sliki 6, se ob tem spremeni orien-



Slika 6: Fotokromni vpliv azobenzena na strukturo tekočih kristalov [11]

tacija paličastih molekul. Omenjene raziskave sodijo v področje nano- oziroma pikotehnologije, kjer za nadzor procesov na nano ravni razvijajo molekulska sprožila.

- makromolekulski sistemi: npr. politiofeni, polisilani, polidiacetileni
- holesterni optično aktivni tekoči kristali idr.

### 3.0 TERMOKROMIZEM (*thermochromism*) [12]

Termokromizem je reverzibilna sprememba molekulske ali nadmolekulske strukture, ki jo sproži toplota in je povezana s spremembami v absorpcijskem spektru termokromne molekule, ponavadi v območju vidne svetlobe [13].

Pri večini termokromnih snovi z lastnim termokromizmom nastopijo barvne spremembe pri visokih temperaturah, in sicer 100-200 °C nad sobno temperaturo, kar ne ustreza uporabi na tekstilijah. Med naštetimi termokromnimi snovmi bomo v nadaljevanju obravnavali holesterne optično aktivne tekoče kristale, ki jih v obliki mikrokapsul nanašajo lahko tudi na tekstilije.

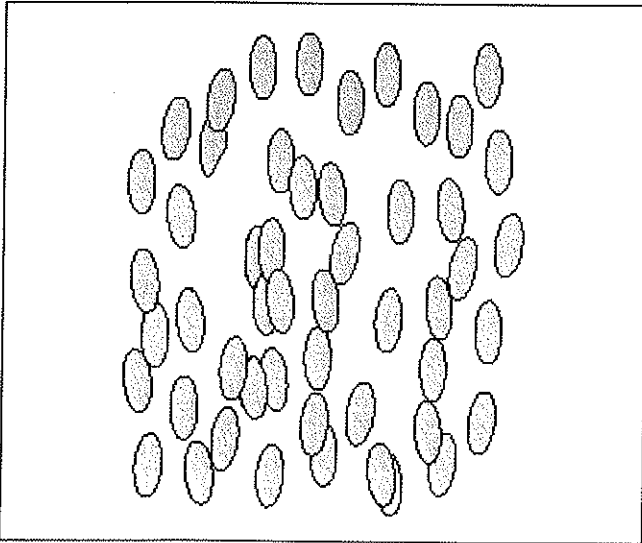
#### 3.1 Tipi termokromnih snovi

Za neposredno reverzibilno spremembo barve snovi je potrebna relativno velika energija, ki sproži molekulske spremembe, kot je cepitev kovalentne vezi ali sprememba konformacije molekule. Takšne termokromne snovi imenujemo tudi termokromne snovi z lastnim termokromizmom. Mednje sodijo anorganski oksidi in številne organske molekule:

- $\text{In}_2\text{O}_3$ : rumen pri nižjih temperaturah, pri segrevanju postane rumeno rjav
- $\text{ZnO}$ : bel pri sobni temperaturi, pri višjih temperaturah postane rumen
- $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ : rdeč pri 20 °C, postane siv pri 400 °C
- $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ : rdeč pri 20 °C, postane črn pri 70 °C
- spiroheterocikli – spiropirani in spiroksazini: toplota sproži cepitev kovalentnih vezi
- stereoisomerija v molekulah, kjer so posamezne stereoisomere različnih barv, npr. biantroni

#### 3.2 Holesterni optično aktivni tekoči kristali

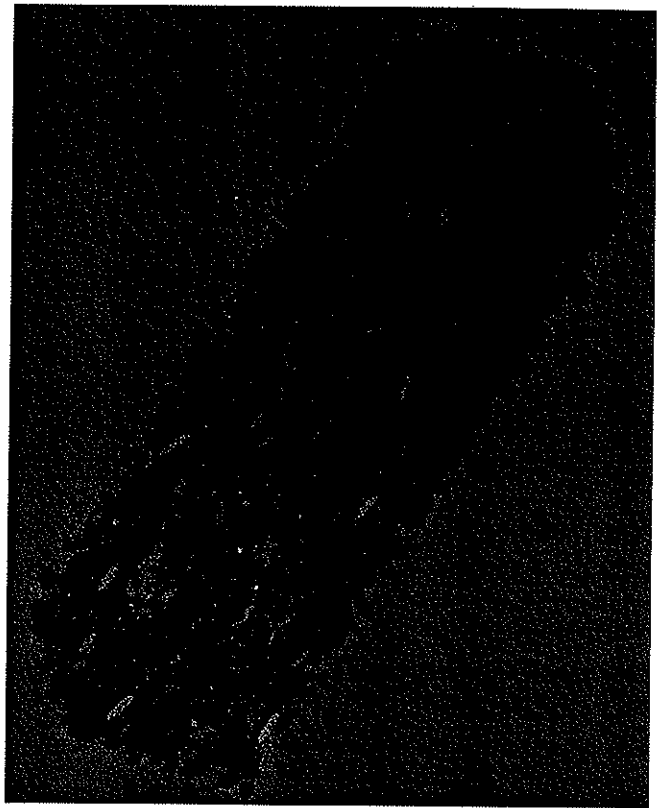
Struktura holesternih tekočih kristalov je značilna za toge (paličaste) organske molekule. Tekoče kristalno stanje je vmesno stanje med trdnim kristalnim in tekočim amorfno stanjem. V tem stanju toge molekule tečejo podobno kot v tekočini, toda obenem ohranijo določeno stopnjo urejenosti, ki je značilna za trdno kristalno stanje. Ponavadi ima takšno tekoče kristalno stanje nematsko anizotropno strukturo z urejenostjo molekul le v eni smeri (slika 7). Le pri relativno visokih temperaturah bi molekule dobile dovolj veliko toplotno energijo, ki bi privedla do popolne – neurejene izotropne strukture paličastih molekul. Anizotropna urejenost paličastih molekul omogoča različne anizotropne fizikalne lastnosti tekočih kristalov: dvošolnost in dielektrično anizotropijo (različne dielektrične konstante v vzdolžni in prečni smeri molekul). Znana uporaba tekočih kristalov so med drugim tudi zaslone LCD.



Slika 7: Shema nematske strukture

Tekoči kristali se s spremembo temperature lahko uredijo v holesterno nematsko strukturo (*cholesteric liquid crystals, CLCs*). Holesterna nematska struktura je struktura, kjer so toge molekule v sosednjih plasteh orientirane tako, da tvorijo spirale (smer puščic na sliki 8 da spiralo). Prvi razviti tekoči kristali so kazali termokromni učinek v ozkem temperaturnem območju. Z modifikacijo paličastih molekul z optično aktivnimi (kiralnimi) skupinami ali če optično aktivne molekule pomešajo med paličaste molekule tekočih kristalov, nastanejo nematski optično aktivni tekoči kristali z zadovoljujočim termokromnim učinkom [14].

Termokromni učinek oziroma reverzibilna sprememba barve, od črne pri višji temperaturi do mavričnih barv pri ohlajanju, nastane zaradi različnega odboja vidne svetlobe s posameznih ravnin tekočih kristalov (slika 9) [15]. Valovna dolžina odbite vidne svetlobe je odvisna od lomnega količnika tekočega kristala. Ker se s temperaturo spreminja orientacija molekul, se valovna dolžina odbite vidne svetlobe prav tako spreminja s temperaturo in s tem se spreminja tudi barva snovi.

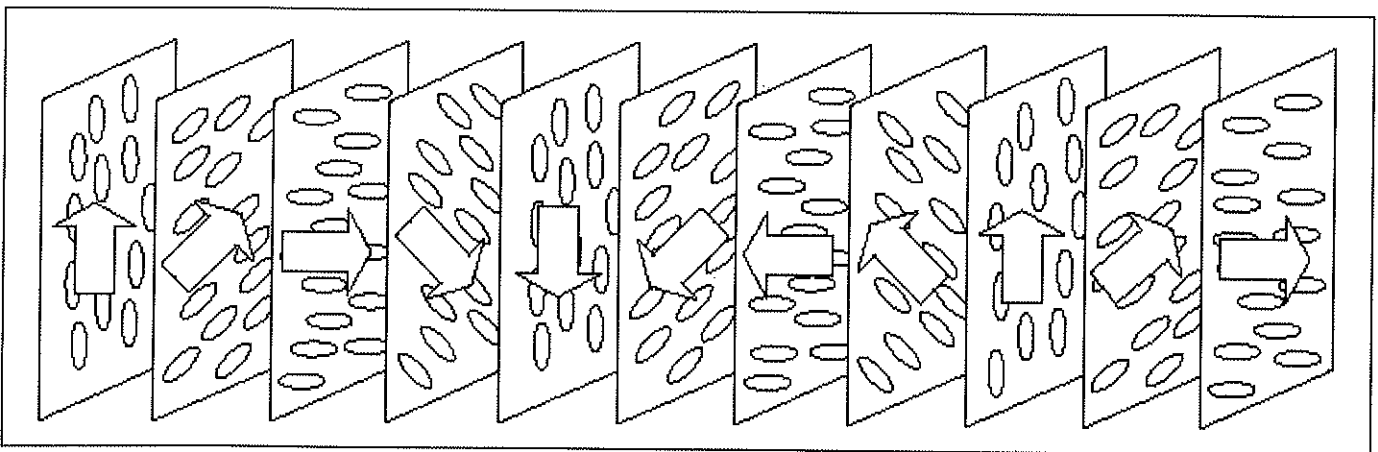


Slika 9: Odboj svetlobe s površine tekoče kristalne holesterne strukture [15]

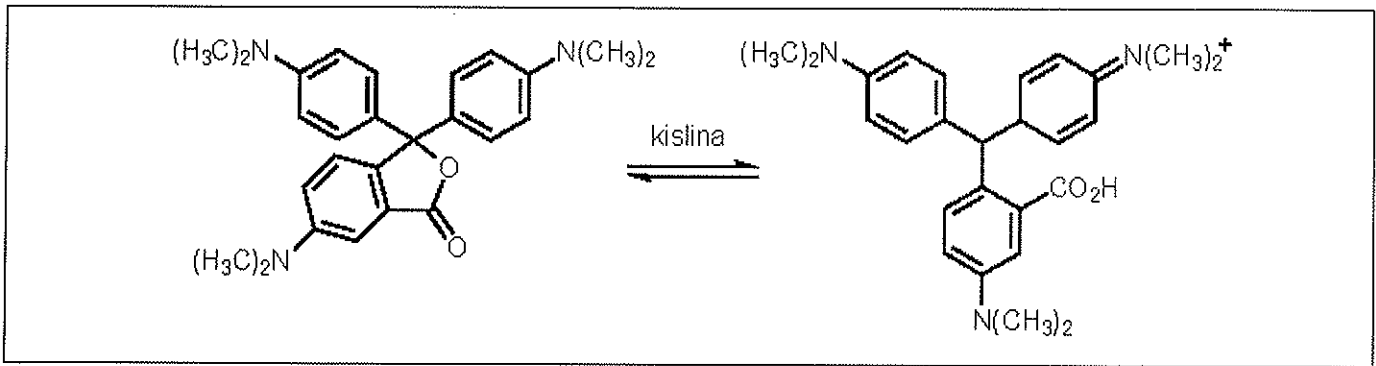
Termokromni tekoči kristali reverzibilno spreminjajo barvo v temperaturnem območju od  $-30$  do  $120$  °C in so občutljivi na majhne temperaturne spremembe, tudi  $0,2$  °C.

### 3.3 Barvila s posrednim termokromizmom

V določenih primerih sproži toplota spremembo pH vrednosti okrog kromoforne skupine barvila. Spremenjen pH povzroči spremembe v molekuli barvila, posledica pa je sprememba barve. Barvila v tem primeru sama po sebi niso termokromna, temveč ionokromna ali acidokromna.



Slika 8: Holesterna struktura tekoče kristalne snovi s prikazom postopnega spreminjanja orientacije paličastih molekul med sosednjimi plastmi [12]



Slika 10: Barvilo Crystal Violet, občutljivo na spremembo kislosti [12]

Na sliki 10 je prikazan primer takšnega posrednega termokromizma z barvilom Crystal Violet, ki da pri sobni temperaturi v protonirani obliki intenzivno modro barvo. S segrevanjem se barvilo ob deprotoniranju pretvori v laktosko obliko, ki je brezbarvna.

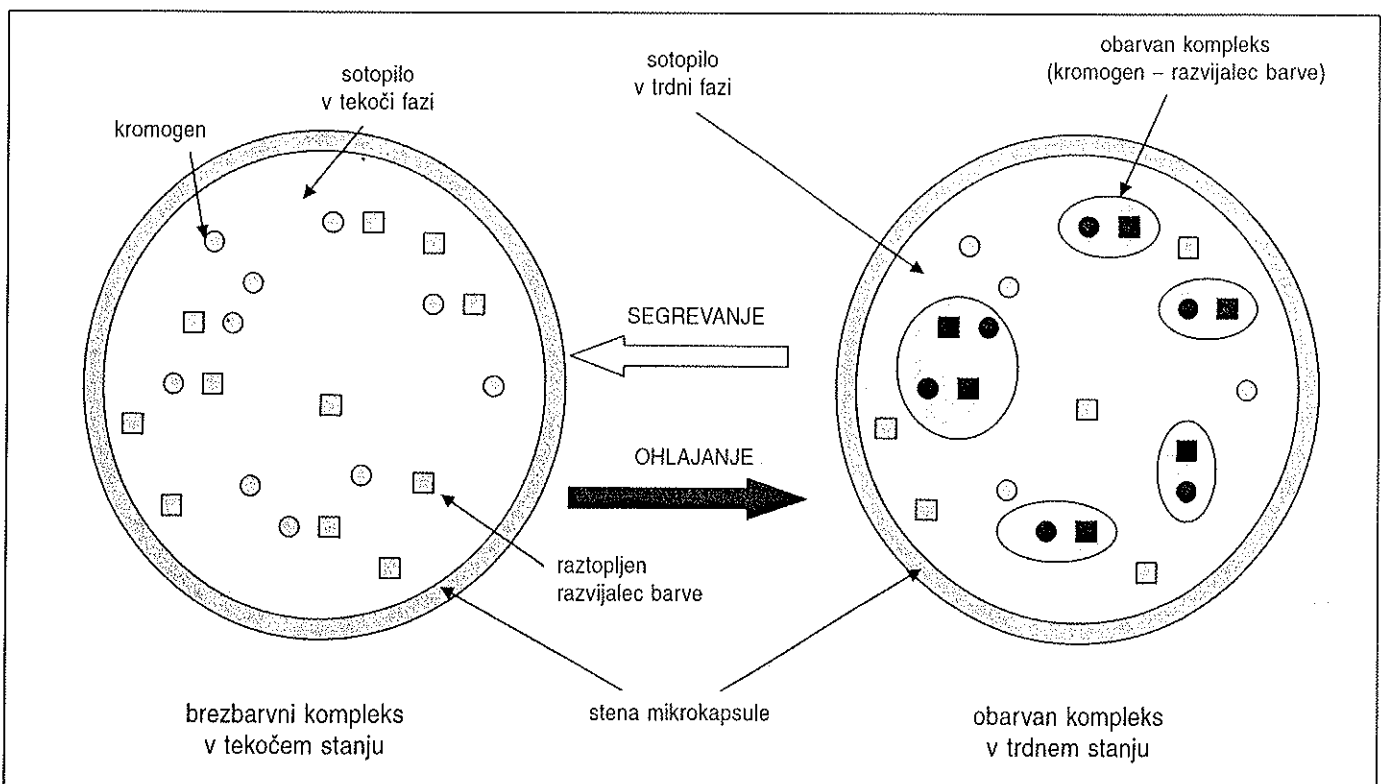
Mehanizem tega posrednega termokromizma temelji na uporabi kompleksnega sistema treh komponent:

- molekul, ki vsebujejo kromoforne skupine – kromogeni (*color former*)
- komponente, ki zagotovi kisel medij (vodikove ione) in deluje kot razvijalec barve (*acidic color developer*). Najpogosteje so to fenoli.
- nepolarnega sotopila (*co-solvent*), ki je dolgovetržna alkilna komponenta z nizkim tališčem. Ponavadi so to maščobne kisline, amidi ali alkoholi. Sotopilo nadzoruje interakcije med prvima dvema komponentama.

Kromogen in razvijalec barve sta raztopljeni v sotopilu in za uporabo na tekstilijah so vse tri komponente vgrajene v mikrokapsule (slika 11). Pri ohlajanju raztopine nastane kompleksni sistem, ki je v trdnem agregatnem stanju intenzivno obarvan. Segrevanje kompleksnega sistema nad tališče izbranega sotopila privede do izgube barve v celoti. Sprememba barve je reverzibilna.

### 3.4 Lastnosti in uporaba termokromnih barvil

Pri delu s termokromnimi barvili je treba tako kot za fotokromna barvila upoštevati varnostne zahteve. Termokromna barvila lahko povzročijo alergije. V primeru zaužitja ali absorpcije skozi kožo lahko nastopi zastrupitev. Po raziskavah na miših ocenjujejo, da termokromna barvila lahko pomenijo tveganje tudi za rakava obolenja [16].



Slika 11: Mikrokapsule s kompleksnim termokromnim sistemom



Uporaba mikrokapsuliranih termokromnih barvil ali zaščitene termokromnih barvil s premazi ne pomeni le večje obstojnosti proti staranju, ampak tudi varnost za uporabnike. Uporaba termokromnih barvil na etiketah za živila mora biti v skladu z zahtevami standardov za prehrano, ki se nanašajo na posredni stik s hrano, in drugimi standardi, tudi glede vsebnosti težkih kovin.

Termokromna barvila na osnovi holesternih tekočih kristalov uporabljajo za dekoracije, v kozmetiki, termodiagnostiki, kot je termografija, za termometre za akvarije, za merjenje temperature kože, v optiki in elektrooptiki itd.

Termokromna barvila s posrednim termokromizmom uporabljajo za reklame, toplotne etikete na živilih, ki povedo primerno temperaturo za uživanje hrane in pijače, za zaščito izvornih dokumentov, letalskih vozovnic, potovalnih čekov, certifikatov ipd.

### 3.5 Uporaba termokromnih barvil na tekstilijah

Uporaba termokromnih barvil na tekstilijah [17] bistveno zaostaja za drugimi področji, ker je med številnimi znanimi termokromnimi barvili malo takšnih, ki so sposobna razviti barvne spremembe v temperaturnem območju med  $-15$  in  $+40$  °C.

Termokromna barvila najpogosteje nanašajo na tekstilije s pigmentnim tiskom ali kot premaze, ki jih dodatno površinsko zaščitijo s tankim slojem laka ali poliuretana. V mikrokapsulah so barvila raztopljena v topilih (npr. alkoholu).

Takšno tkanino s premazom iz mikrokapsul, ki vsebujejo termokromna barvila, alkohol in ustrezne komponente za razvoj temperaturno regulirane spremembe barve, je razvil japonski Toray. Premaz je dodatno zaščitil s poliuretanom. Tkanina deluje kot večbarvana tekstilija, ki v temperaturnem intervalu med  $-40$  in  $+80$  °C iz štirih osnovnih barv omogoča 64 barvnih odtenkov v temperaturnem razmiku 5 °C, ki se spreminjajo reverzibilno. Omenjene tkanine so uporabne za smučarske kombinezne (spreminjajo barvo v temperaturnem območju 11–19 °C), za ženska oblačila (spreminjajo barvo v temperaturnem območju 13–22 °C) in za senčila (spreminjajo barvo v temperaturnem območju 24–32 °C) [18].

V temperaturnem območju 5–15 °C kažejo znatne barvne spremembe holesterni tekoči kristali, katerih uporaba v mikrokapsulah je mogoča tudi na tekstilijah [19].

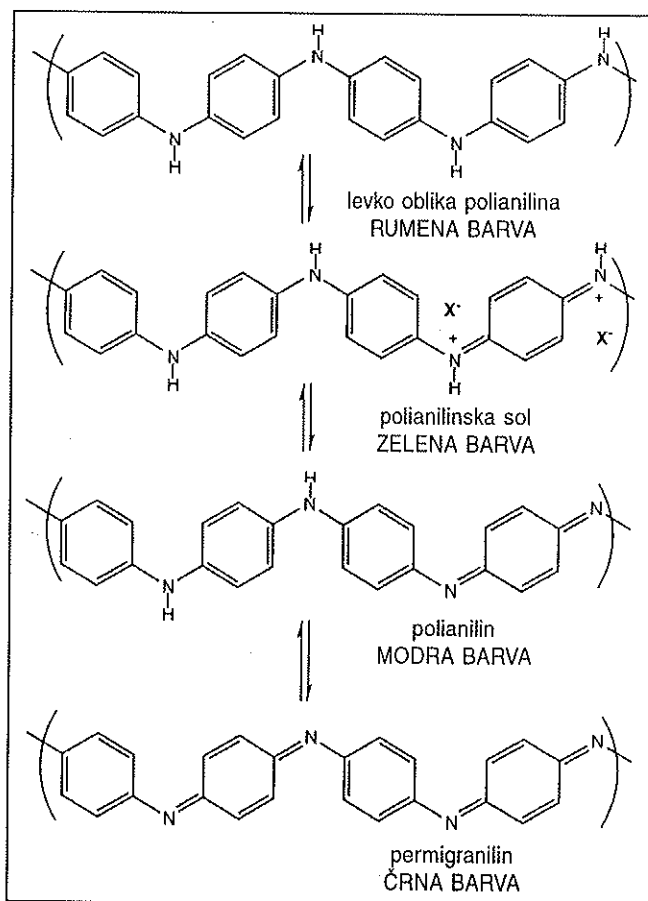
Posledica reverzibilnega spreminjanja barve termokromnih barvil je tudi posredno spreminjanje sposobnosti tekstilije za absorpcijo toplote:

- Svetlejši barvni toni oziroma bela barva termokromnih pigmentov vplivajo na povečan odboj toplote, temnejši barvni toni pa povečajo absorpcijo toplote. Te učinke so že koristno izrabili v premazih za gasilske uniforme, ki postanejo pri visokih zunanjih temperaturah beli in odbijajo toploto.

- Termokromni pigmenti na medicinskih povojih spreminjajo barvo glede na proizvedeno toploto. Sprememba barve pove, kdaj je treba povoj zamenjati.
- Termokromna barvila lahko pospešijo precejšnje dimenzijske spremembe vlaken. Pri višjih zunanjih temperaturah se vlakna, ki vsebujejo termokromna barvila, skrčijo. Pri tem se pore v tkanini povečajo, kar omogoči prehod večje količine zraka in ohlajanje telesa. V mrzlem okolju se vlakna razširijo in zaprejo pore, tako da tkanina lahko čim bolj zadrži telesno toploto.
- Elektroprevodna vlakna, kot so npr. kovinska vlakna, prevlečena s termokromnim barvilom, se pod vplivom električnega toka segrejejo in s tem različno obarvajo. Njihova uporaba je primerna za panelne zavese [20, 21], za oblačila pa manj, ker termokromna barvila težijo k tvorbi madežev okrog toplejših delov telesa, kar bi bilo verjetno nesprejemljivo za uporabnike.

### 4.0 ELEKTROKROMIZEM (electrochromism)

Elektrokromizem je reverzibilna sprememba barve zaradi elektrokemične redoks reakcije – oksidacije oziroma redukcije. Redoks reakcijo sprožijo šibki električni tokovi pri napetosti pod enim do nekaj voltov. Pod



Slika 12: Elektrokromizem polianilina v različnih reduciranih oblikah

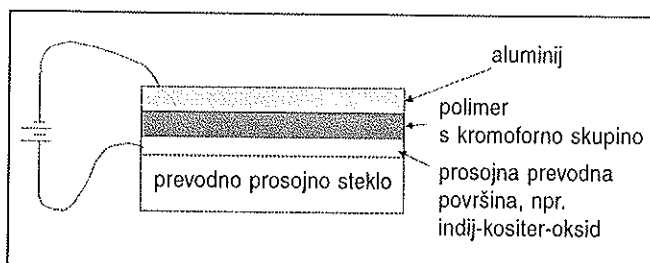
vplivom električnega toka elektrokromne snovi spremenijo barvo iz brezbarvne v obarvno obliko, iz ene barve v drugo ali v več različnih barv. Primer večbarvnega elektrokromizma je polianilin, ki lahko nastopa v rumeni, zeleni, temno modri ali črni barvi, odvisno od električnega potenciala (slika 12).

#### 4.1 Tipi elektrokromnih snovi

- anorganski oksidi prehodnih kovin, kot so iridij, rodij, rutenij, volfram, magnezij, kobalt...
- prusko modra – Fe (III) heksacianoferat (II); to je anorganski pigment za barve, lake, tiskarska črnila
- kovinski ftalocianini
- viologen – 4,4'-dipiridinske spojine
- fulereni – C<sub>60</sub>, tanki filmi fulerena v prisotnosti alkalnih kovin kot protiionov spreminjajo barvo iz rumeno-rjave v srebrno-črno
- elektroprevodni polimeri: polipiropoli, polianilin, politiofen, polifurani, poliarbazoli idr.

#### 4.2 Mehanizmi elektrokromizma

Elektrokromna barvila so bila med prvimi uporabljena za merjenje električnega toka in napetosti v elektrokemiji. Elektrokromna barvila spremenijo barvo pod vplivom električnega toka, zato so uporabna v tako skonstruiranih elektrokromnih napravah, ki delujejo kot baterije. Takšno elektrokromno napravo sestavlja elektrokromna katoda, ki je ločena z ustreznim trdnim ali tekočim elektrolitom od nasprotne elektrokromne anode. Anodo pokriva elektrokromna snov, ki ima v oksidiranem stanju enako barvo, kot jo ima druga izbrana elektrokromna snov na katodi v reduciranem stanju. Shema take elektrokromne naprave je prikazana na sliki 13. Po začetnem zagonu celice s pulzom električnega toka napetosti nekaj voltov se sproži redoks reakcija, ki privede do barvne spremembe elektrokromnega barvila na elektrodah. Redoks reakcija se sama vzdržuje z malo ali celo brez dodatnega zunanje električnega toka. Ponavadi so elektrode iz prevodnega stekla, prekrite s polimerom, katerega barva se v oksidiranem stanju razlikuje od barve v reduciranem stanju. Glavna področja uporabe elektrokromnih barvil

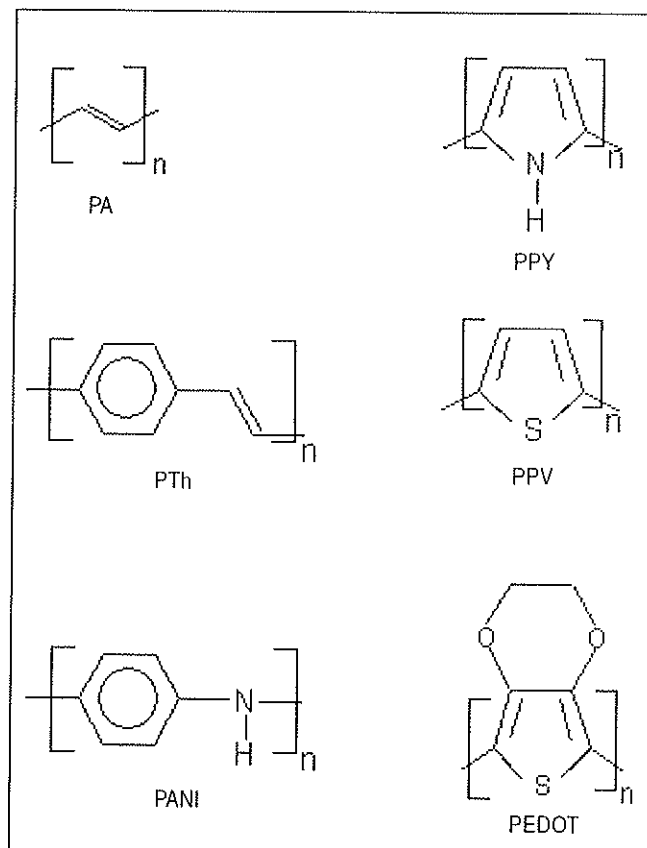


Slika 13: Shema elektrokromne naprave [22]

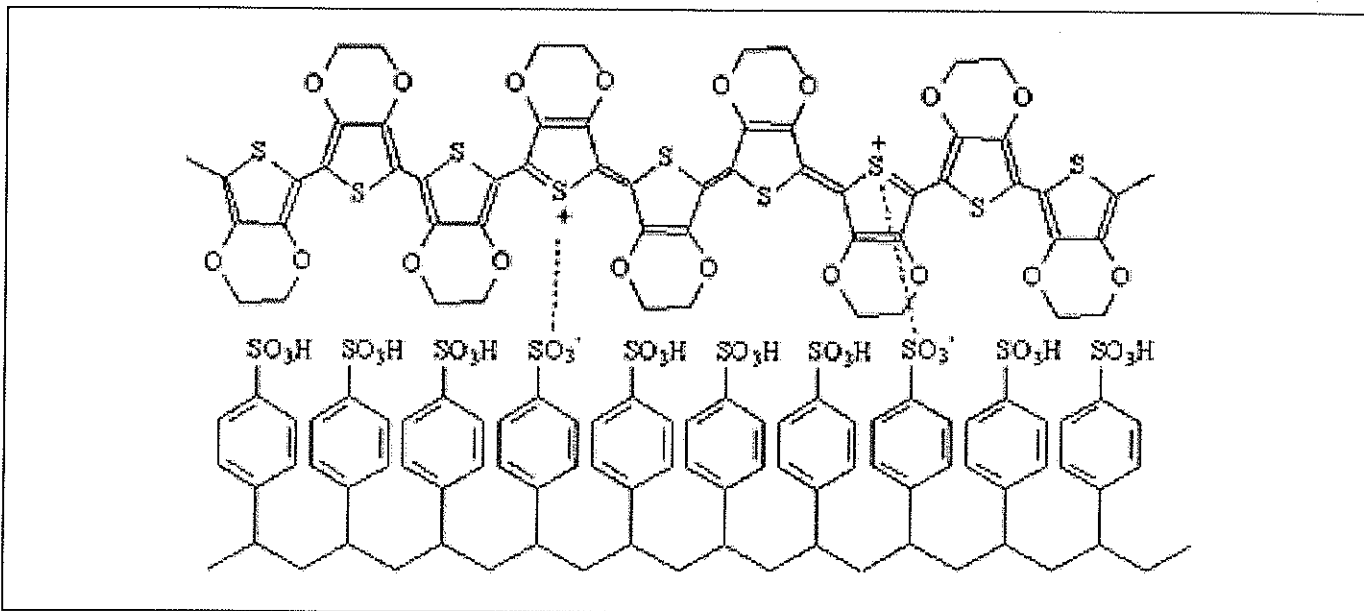
so avtomobilska ogledala, pametna okna, ki prilagajajo vpadlo svetlobo, in vizualni prikazovalniki, ki so konkurenca zaslonom LCD. Na tekstilijah so izmed naštetih elektrokromnih snovi do sedaj razvili le uporabo elektroprevodnih polimerov.

#### 4.3 Polimeri z lastno elektroprevodnostjo (intrinsically conducting polymers, ICPs)

Polimeri s konjugiranimi  $\pi$ -elektroni, kot so npr. poliacetilen (PA), polianilin (PANI), politiofen (PTh), polipirol (PPY), polifenilenvinilen (PPV), poli-3,4-etilendioksitiofen (PEDOT) in še nekateri (slika 14), imajo nizko lastno elektroprevodnost, a kažejo nenavadno lastnost velike afinitete do elektronov. Ti polimeri oksidirajo ali se reducirajo veliko lažje in hitreje kot navadni polimeri. Snovi, ki ionizirajo elektroprevodni polimer, postanejo protiioni ioniziranemu polimeru. Vplivajo na oksidacijo polimera in delujejo kot nosilci naboja (*charge carriers*). Postopek obdelave polimera s takšnimi snovmi se imenuje dopiranje. Oksidirani elektroprevodni polimeri imajo strukturo delokaliziranih  $\pi$ -elektronov, ki jih obdajajo anioni, to je negativno nabiti ioni. Ti kompenzirajo pozitivni naboj polimerne verige (slika 15). Energijska vrzel med najvišjo



Slika 14: Polimeri z lastno elektroprevodnostjo (ICPs): poliacetilen (PA), polipirol (PPY), politiofen (PTh), polifenilenvinilen (PPV), polianilin (PANI) in poli-3,4-etilendioksitiofen (PEDOT)



Slika 15: Oksidirana (dopirana) oblika poli-3,4-etilendioksitiofena (PEDOT) s protiionom kot nosilcem elektronov.

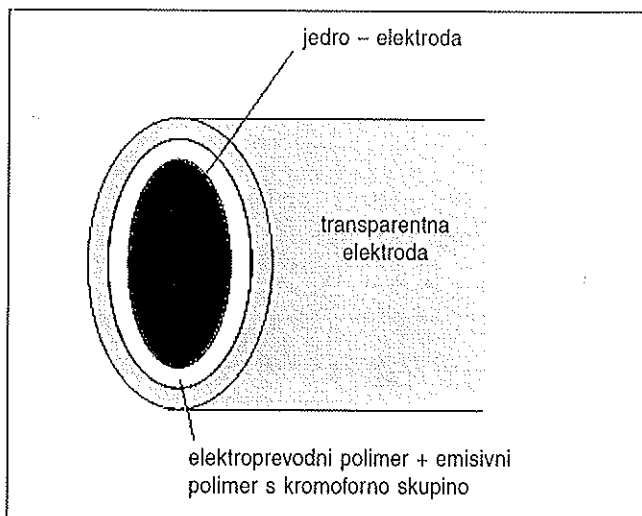
zasedeno  $\pi$ -orbitalo in najnižjo nezasedeno  $\pi$ -orbitalo v polimeru določa lastne elektrooptične lastnosti polimera. Barvo elektrokromnega polimera je tako mogoče uravnati z izbiro ustreznega protiiona oziroma ustrezne snovi za dopiranje. Elektroprevodni polimeri preidejo zopet v slabo prevodno ali neprevodno obliko z redukcijo polimera, kjer pride do odstranitve protiiona in s tem tudi odstranitve strukture delokaliziranih  $\pi$ -elektronov.

Polifenilenvinilen (PPV) in poli-3,4-etilendioksitiofen (PEDOT) sodita med zadnje odkrite ICPs, ki se v dopirani obliki odlikujeta po visoki elektroprevodnosti, stabilnosti in veliki prosojnosti. Polifenilenvinilen (PPV) je konjugiran polimer z električnimi in optičnimi lastnostmi, ki so lastne kovinam in polprevodnikom, ob tem pa ima mehanske lastnosti in sposobnost predelave, podobno plastičnim materialom. Ta kombinacija električnih in mehanskih lastnosti je pritegnila znanstvenike. Poli-3,4-etilendioksitiofen (PEDOT) prevaja električni tok pri nizkih napetostih in je polprevodnik pri visokih napetostih. Uporaben je za shranjevanje digitalnih informacij. Odkrili so ga leta 2003 na Princetonu (ZDA).

#### 4.4 Kameleonska vlakna

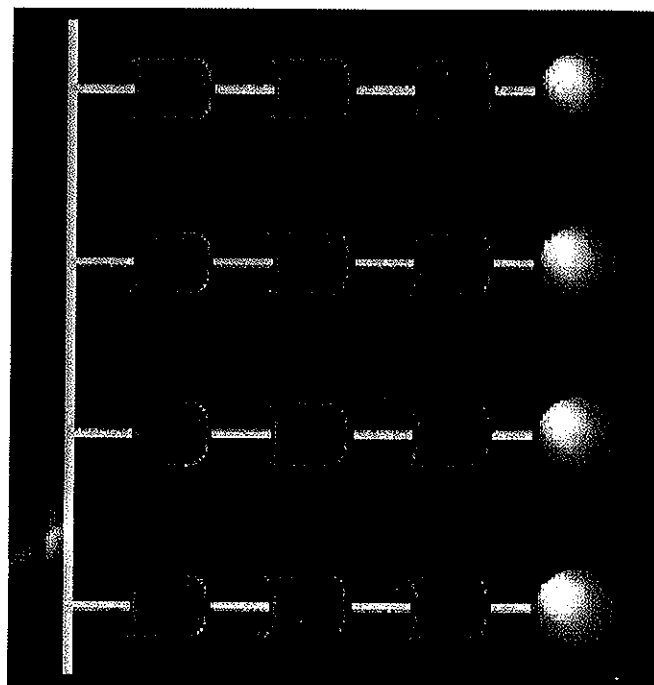
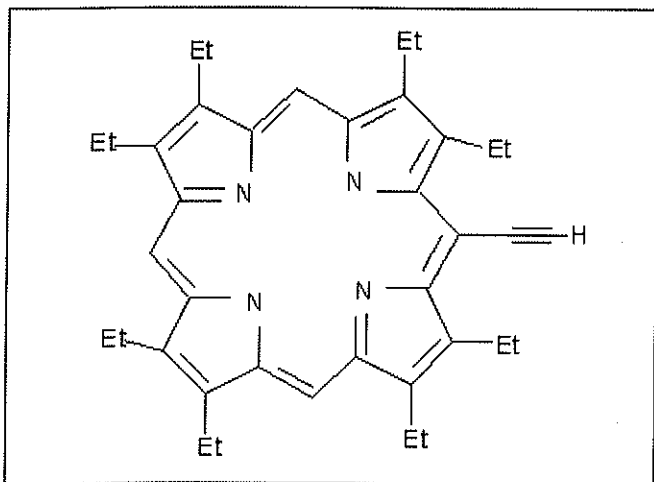
Tri ameriške raziskovalne institucije – Clemson University, Georgia Institute of Technology in Furman University, ki so povezane v National Textile Center – razvijajo elektrokromna vlakna, ki so jih izumitelji poimenovali kameleonska vlakna [22] (slika 16). Vlakna so zasnovana na elektroprevodnih polimerih in molekulah, ki vsebujejo kromofore. Elektroprevodni polimeri s strukturo številnih konjugiranih dvojnih vezi, ki iz elektronevtralnega brezbarvnega stanja v prisotnosti

protiiona oksidirajo v obarvano elektronabito stanje, kažejo barvne spremembe v ozkem območju vidnega spektra. S kopolimerizacijo s cepljenjem (*graft copolymerisation*) prevodnega polimera z molekulami, ki vsebujejo kromoforne skupine, so dosegli, da imajo ICPs večjo občutljivost, in kažejo barvne spremembe v širšem območju vidnega spektra. Te molekule s kromofornimi skupinami so sposobne spremeniti absorpcijo svetlobe v vidnem, UV ali IR območju pod vplivom električnega polja. Take molekule, ki se dajo zelo močno polarizirati, so npr. porfirini in obročaste porfirinske strukture (slika 17). S kopolimerizacijo teh molekul na ICPs so odkrili elektrokromne sisteme, ki dinamično spreminjajo barve. Uporabili so jih za izdelavo kameleonskih vlaken (slika 16) ali za neposredno vezavo na tekstilijo (sliki 18 in 19). Ta vlakna pod vplivom statičnega ali dinamičnega električnega ali magnetnega polja lahko hitro spremenijo barvo, barvni ton, barvno globino ali prepustnost svetlobe.



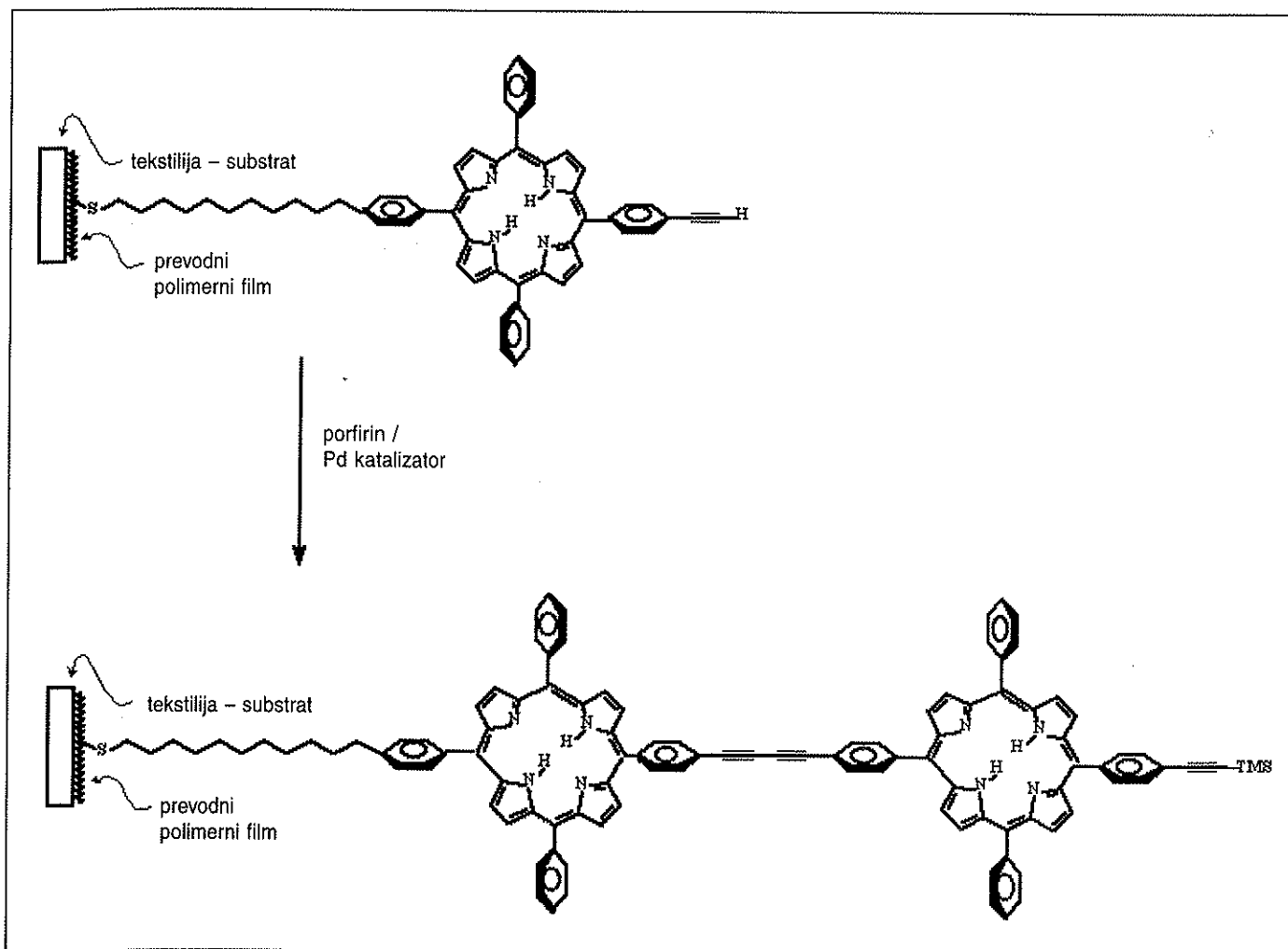
Slika 16: Shema kameleonskega vlakna.

Njihovo uporabo vidijo v premazih in aditivih, pri tekstilijah načrtujejo uporabo na preprogah, zavesah, stenskih tapetah, kamuflažnih oblačilih, T-shirts, pametnih uniformah ipd. Kameleonska vlakna danes še niso na trgu.



**Slika 17:** Obročaste porfirinske strukture kot elektrochromni molekularni kromoforji [22]

**Slika 18:** Shema elektrochromnega sistema: tekstilija (modra barva) - prevodni polimer (svetlo modra barva) - blok kromofornih molekul (rdeča in zelena barva) [23]



**Slika 19:** Elektrochromni sistem na tekstilnem substratu [24]

## 5.0 Solvatokromizem (solvatochromism, solvation chromism)

Uporaba solvatokromizma na oblačilih je omejena na redke primere, kot so kopalne obleke, kjer nastopi-jo spremembe barve v stiku z vodo.

Primer uporabe solvatokromizma na tekstilijah je tudi robček, na katerega je nanesen bel pigment  $\text{TiO}_2$ . Robček postane prozoren, ko se zmoči, podobno kot mokro mlečno brušeno steklo [25]. Na trgu so tudi robčki, ki so suhi beli, mokri pa obarvani.

Na tem področju potekajo raziskave solvatokromizma na higienskih izdelkih, in sicer za sanitarne brisače, plenice in vložke. Te impregnirajo s solvatokromnimi pigmenti, ki v odvisnosti od koncentracije glukoze in nitratov v telesnih izločkih spremenijo barvo.

Raziskujejo tudi uporabo solvatokromizma za napoved začetka ovulacije, nosečnosti, prisotnost določenih bakterij in virusnih infekcij.

## 6.0 SKLEP

Barva je za tekstilije izjemno pomembna, saj praviloma odigra odločilno vlogo pri nakupu tekstilij. Izraba fenomenov različnih kromizmov se v zadnjem desetletju zelo hitro širi na področje tekstilij, kjer pa za sedaj še zaostaja za drugimi področji. Izkoriščanje kromizma na tekstilijah daje možnost kreiranja barvno aktivnih materialov, ki se odzivajo na okoljske spremembe. Barvno aktivna vlakna vstopajo na področje klasične tekstilne industrije, kjer pomenijo novo dodano vrednost tekstilij, po drugi strani pa osvajajo nova področja uporabe, od promocijskih, kamuflažnih, signalizacijskih, varovalnih idr.: vojaške »pametne« uniforme, ki se barvno prilagajajo okolju, talne obloge, zavese, tapete in modna oblačila, inteligentne medicinske tekstilije idr.

Uporaba kromizmov na tekstilijah je še vedno omejena predvsem na fotokromizem, termokromizem in solvatokromizem, v začetni fazi razvoja je uporaba elektrokromizma na tekstilijah.

Poleg cene je obstojnost fotokromnih in termokromnih barvil glavna ovira za njihovo širšo uporabo na tekstilnih materialih, ki so izpostavljeni ponavljajočemu se pranju. Nekatera od teh barvil so občutljiva na vlago, kisik v belilnih sredstvih, pralna sredstva in mehansko obdelavo. Zato se je bolj kot neposredni nanos na tekstilije v obliki premazov ali kot neposrednega dodatka v vlakna kot aditiva uveljavila tehnologija mikrokapsuliranja. Mikrokapsule iz stekla, sečnine ali melaminformaldehida [17] varujejo pred prehitrim staranjem fotokromnih in termokromnih barvil, ki ob primerno izbranim vezivu omogočajo želeno življenjsko dobo izdelka.

## Fotokromna barvila na trgu

Na področju fotokromnih barvil za tekstilije ima široko ponudbo ameriško podjetje SolarActive International, ki pod zaščitenim imenom SolarActive™ trži fotokromna črnila, trži pa tudi s temi barvili obarvane preje za vezenje in tkanine, ki jih potiskajo ali tudi obarvajo s fotokromnimi barvili, ter različne izdelke od oblačil (T-shirts, poročne obleke, otroška oblačila) do gumbov, nakita, igrač ipd. [27]

Podjetje Detco Enterprise iz Severne Karoline (ZDA) prav tako prodaja fotokromna barvila in oblačila, potiskana s fotokromnimi barvili [28].

Ameriško podjetje PPG Optical Products [29] je specializirano za proizvodnjo fotokromnih barvil. Trži fotokromna barvila pod zaščitenim imenom Photosol (Photosol® 0265, 33672, 5-3, 7-106 in 7-49). Barvila so v rdečem, rumenem in modrem barvnem tonu, s kombinacijo pa je mogoče doseči tudi zeleni, rjavi in sivi barvni ton in različne barvne globine. So netopna v vodi. Topna so v organskih topilih in v večini organskih polimerov. Primerna so za uporabo na tekstilijah; za varovanje, ki je vidno spektroskopsko ali s posebnimi instrumenti; za črnila za tiskanje s šablonami; za premaze laminatov, avtomobilov, industrijskih in vesoljskih naprav; za optične leče idr. Nanašajo jih s tiskanjem, brizganjem, barvanjem v kopeli ali jih dodajajo plastičnim masam kot barvni koncentrat (*masterbatch*), kar je mogoče tudi pri izdelavi nekaterih sintetičnih vlaken, obarvanih v masi.

## VIRI:

- [1] *Chromic Materials*. <http://www.tut.fi/units/ms/teva/projects/intelligent.../chromic.ht> [30. 11. 2004]
- [2] BOUAS-LAURENT, H. in DÜRR, H. Organic photochromism. (IUPAC Technical report.) *Pure and Applied Chemistry*, 2001, vol. 73, no. 4, p. 639-665.
- [3] SUH, HJ. et al. The crystalline-state photochromism, thermochromism and X-ray structural characterization of a new spiroxazine. *Dyes and pigments*, 2002, vol. 57, 2002, p. 149-159.
- [4] *ISO 105-B05:1993 Textiles – Tests for colour fastness – Part B05: Detection and assessment of photochromism.; AATCC Test Method 139-2000: Colorfastness to Light: Detection of Photochromism*.
- [5] NEVES, J. et al. Potentialities and limitations of simultaneous application of flavours, photo and thermochromic pigments. *Book of Proceedings of the International Textile Clothing & Design Conference. Magic World of Textiles. Dubrovnik, October 03rd-06th 2004*. Zagreb: Faculty of Textile Technology University of Zagreb, 2004, p. 911-915.
- [6] SCHLECHTE, J. *Photochromic systems and their use in data storage*. <http://www.chem.umn.edu/studsem/abstract9798/schlechte3398/Abstract.html> [30. 11. 2004]

<sup>1</sup> *Fotokromen: ki spreminja svojo barvo pri različnih stopnjah osvetlitve: fotokromni materiali; fotokromno steklo.* [26]

- [7] SHAH, RB. *Photochromic dyes and photochromic phenomena on textile and leather*.  
<http://www.tex.hw.ac.uk/ResearchSemminars/html/seminars1.htm> [12.11.2004]
- [8] VIKOVÁ, M. *Visual assesment UV radiation by colour changeable textile sensors*. V AIC 2004 Color and Paints, Interim Meeting of the International Color Association; Porto Alegre, Brazil, November 2-5, 2004.
- [9] VIKOVÁ, M. *UV sensible sensors based on textile fibres*.  
<http://centrum.vslib.cz/sekceB/publikace/2003/3331.pdf> [30. 11. 2004]
- [10] VIKOVÁ, M. *Textile photo chromic sensors for protective textile*. V 5<sup>th</sup> International Conference TEXSCI 2003 Textile Science 2003, June 16 – 18, 2003, Liberec, Czech Republic.  
<http://www.ft.vslib.cz/english/news/ts2003/schedule.doc> [30. 11. 2004]
- [11] *Photochromic liquid crystal*.  
<http://www.aist.go.jp/NIMC/overview/v21.html>
- [12] TOWNS, A. The Heat is on for New Colours. *JSDC*, 1999, vol. 115, no. July/Avgust, p. 196-198.
- [13] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. (<http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>) [25. 01. 2005]
- [14] COATES, D. et al. Thermochromic liquid crystalline medium. *US Patent No. 6,660,345 B2*, 9. Dec. 2003.
- [15] *What are Twisted and Chiral Liquid Crystals?*  
<http://www.fys.ruu.nl/~emepplnk/pola/twist.html> [30. 11. 2004]
- [16] *DynaColor. Material safety data. Chromatic Technology Inc.* <http://www.ctiinks.com/tech/docs/pdf/MSDS/MSDSScreenTextile.pdf> [30.11.2004]
- [17] AITKEN, D. et al. Textile applications of thermochromic systems. *Review of Progress in Coloration*, 1996, vol. 26, p. 1-8.
- [18] *New fibers. Second edition*. Uredila T. Hongu in G. O. Phillips. Cambridge : Woodhead Publishing, 1997, p. 56-58.
- [19] NELSON, G. Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, vol. 242, p. 55-62.
- [20] ORTH, M. et al. An Electronically controllable, visually dynamic textile, fabric or flexible substrat. *U.S. Patent Application Serial No. 10/455,683*.
- [21] *Electric plaid*. <http://www.ifmachines.com/company.html> [30. 11. 2004]
- [22] GREGORY, RV, TIMOTHY, H. and SAMUELS, RJ. *Chameleon fibers: color tunable molecular & oligomeric devices*.  
<http://www.p2pays.org/ref/04/03831.htm> [30. 11. 2004]
- [23] *Surface mounting of chromophores*.  
<http://alpha.furman.edu/~hanks/ntc/Surface1.html> [25.01.2005]
- [24] *Surface mounting of chromophores*.  
<http://alpha.furman.edu/~hanks/ntc/Surface3.html?26,17> [25. 01. 2005]
- [25] *New fibers. Second edition*. Uredila T. Hongu in GO. Phillips. Cambridge: Woodhead Publishing, 1997, p. 58-59.
- [26] *Slovar slovenskega knjižnega jezika. Prva knjiga A-H*. Ljubljana : Državna založba Slovenije, 1987, str. 648.
- [27] *SolarActive™ International*.  
<http://www.solaractiveintl.com/> [30. 11. 2004]
- [28] *Thermochromic T-shirt. Photochromic T-shirt. Detco Enterprise*. <http://www.designinsite.dk/htmlsider/r3302.htm> [30. 11. 2004]
- [29] *Photosol Photochromic Dyes*.  
<http://www.corporate.ppg.com/PPG/opticalprod/en/photosol/default.htm> [30. 11. 2004]

Prispelo/Received: 11-2004; sprejeto/accepted: 01-2005