

Kom  
verder

SAXION

# Van kleur veranderende kunststoffen

Onder invloed van temperatuur, vocht, UV, ... etc.

Juni 2013

biomimicry/NL



SAXION



regio  
Twente

provincie  
Overijssel

## Inleiding

Van kleur veranderende kunststoffen zijn kunststoffen die onder invloed van een verandering in de omgeving van kleur veranderen. Er zijn meerdere invloeden bekend, waaronder temperatuur (thermochromatisch), vocht (hydrochromatisch) en uv-straling (fotochromatisch)<sup>1</sup>. Dit klinkt wellicht futuristisch, maar de technologie bestaat al tientallen jaren. In 1975 brachten twee New Yorkers, Josh Reynolds and Maris Ambats, de mood ring op de markt in Amerika<sup>2</sup>. De mood ring verandert onder invloed van temperatuur van kleur. Dit is mogelijk door het gebruik van vloeibare kristallen en kwartsstenen. In de jaren 80 van de vorige eeuw introduceerde Mattel de Hotwheels Color Shifters. Hotwheels Color Shifters<sup>3</sup> zijn speelgoedautootjes die in warm en koud water van kleur veranderen door leuco kleurstoffen in de lak. In dit document worden verschillende kleurstoffen/pigmenten en de verwerking er van beschreven.

<sup>1</sup> Materia, [http://www.materia.nl/575.0.html?&user\\_material\[material\\_uid\]=574&cHash=620fb7b3a8](http://www.materia.nl/575.0.html?&user_material[material_uid]=574&cHash=620fb7b3a8), [28-03-2012]

<sup>2</sup> Onbekend. (14-10-1975). Ring Buyers Warm Up to Quartz Jewelry That Is Said to Reflect Their Emotions. *Wall Street Journal*, p. 16

<sup>3</sup> Parker, B., (2001): *Hot Wheels: A Collector's Guide*, Atglen: Schiffer Pub Co.



## Inhoudsopgave

Inleiding .....	1
Algemeen .....	3
PCMIEP .....	3
Materiaal.....	4
Reversibel of eenmalig? .....	4
Temperatuur, thermochromatisch.....	5
Type kleurstoffen .....	5
Thermochrome kleurstoffen: (Commerciële) handelsnaam:.....	6
Licht (bijv. UV), photochromatisch .....	6
Fotochrome kleurstoffen: (Commerciële) handelsnaam: .....	6
Vocht en chemische beïnvloeding.....	7
Mechanische beïnvloeding .....	7
Mechanochromische stoffen: .....	8
Proces.....	9
Shaping .....	9
Surface treatment .....	9
Van kleur veranderende coatings .....	9
Intentie .....	11
Perceptie/ Esthetiek .....	13
Constructie .....	14
Toepassen .....	14
Inkapselen.....	14



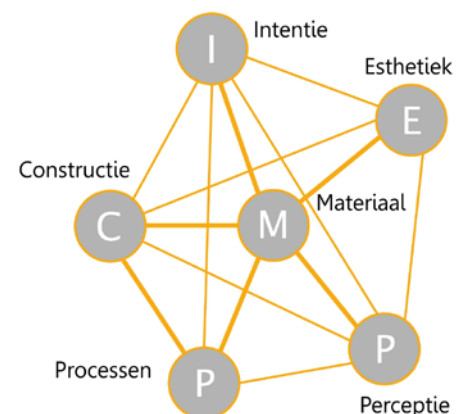
## Algemeen

Het IMPT doet onderzoek naar van kleur veranderende kunststoffen, er zijn vele toepassingen van deze kunststoffen mogelijk. Men zou een dergelijke kunststof als indicator of sensor kunnen gebruiken.

Bij van kleur veranderende kunststoffen wordt er gebruik gemaakt van leuco kleurstoffen die aan het kunststof worden toegevoegd. Leuco kleurstoffen werken doordat de moleculen twee vormen aan kunnen nemen. Een van deze vormen is kleurloos. Zo kunnen producten, met behulp van een katalysator, van kleur veranderen. Er zijn meerder manieren om een leuco kleurstof te verkrijgen. Er zitten vloeibare kristallen<sup>4</sup> in kleine capsules, in de zogenaamde nematische<sup>5</sup> fase. In een nematische fase is er geen positionele orde (de capsules staan kriskras door elkaar) maar wel orde in de richting (alle capsules 'kijken' dezelfde kant op). Door deze nematische fase zullen de moleculen in een specifieke spiraalstructuur zitten. Deze spiraalstructuren reflecteren en absorberen bepaalde golflengten van het licht. Zodra de vloeibare kristallen opwarmen of aan meer uv-straling worden blootgesteld, zullen de spiraalstructuren van vorm veranderen, waardoor andere golflengten van het licht worden gereflecteerd en geabsorbeerd. Voor het menselijk oog lijkt het alsof het materiaal van kleur verandert. Wanneer de kristallen afkoelen, of aan minder uv-straling worden blootgesteld zullen ze hun vertrouwde vorm aannemen en verandert de kleur weer terug naar het origineel (kleurloos)<sup>6</sup>.

## PCMIEP

Dit document is ingedeeld met de PCMIEP structuur waarvan de indeling is te zien op Figuur 1. De verschillende toevoegingen en materialen die van kleur kunnen veranderen zijn als uitgangspunt genomen. Daaromheen wordt in dit document behandeld de verwerkingsmanieren en de redenen waarom men van kleur veranderende kunststoffen toe zou willen passen.



Figuur 1: PCMIEP structuur.

<sup>4</sup> Gennes, P.G. de, & Prost, J., (1993): *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Clarendon Press

<sup>5</sup> Informatie over nematische fase. URL: [http://www.vego.nl/4/n/n\\_026.htm](http://www.vego.nl/4/n/n_026.htm) [23-05-2013]

<sup>6</sup> Strickland, J., *How fabric display works* [serial online], [29-03-2012], **How stuff works**, URL: <http://electronics.howstuffworks.com/gadgets/high-tech-gadgets/fabric-display2.htm>



## Materiaal

Van kleur veranderende kunststoffen zijn conventionele kunststoffen (PE, ABS, PP, PS, thermoplastische PU en andere thermoplastische elastomeren) waaraan speciale kleurstoffen zijn toegevoegd. Belangrijk is dat de kunststoffen onder de 230°C<sup>7</sup> worden verwerkt, anders gaan de kleurstoffen kapot en zal het kunststof een blijvende kleur aannemen.

### Reversibel of eenmalig?

Er is onderscheid te maken tussen omkeerbare pigmenten en niet omkeerbare pigmenten. Bedenk dus van te voren of een sensor functie gewenst is (omkeerbaar) of een garantie functie gewenst is (niet omkeerbaar). Reversibele pigmenten hebben een zeer lange levensduur, thermochrome pigmenten werken nog steeds na 10.000 cycli.

Er zijn verschillende invloeden waardoor een materiaal van kleur kan veranderen:

- temperatuur, thermochromatisch;
- licht (bijv. UV), photochromatisch;
- vocht; hydrochromatisch;
- chemische beïnvloeding;
- mechanische beïnvloeding.

Actieve stoffen kunnen worden ingesloten:

- in het materiaal;
- aan de oppervlakte;
- in meerlagige films;
- in onderdelen van verpakkingen (zakjes, stickers, doppen).

Type
Fotochromie
Thermochromie
Ionochromie
Halochromie
Acidochromie
Metallochromie
Alkalinochromie
Mechanochromie
Piezochromie
Tribochromie
Barochromie
Elektrochromie
Solvatochromie
Hydrochromie
Hygrochromie
Vapochromie
Aromachromie
Diverse
Biochromie
Magnetochemie
Radiochromie
Gasochromie

**Figuur 2: Soorten kleurveranderingen.**

<sup>7</sup> <http://www.tmchallcrest.com/chromazone/tds-files/CZ%20Thermobatch%20C%20TDS.pdf> [28-05-2013]



## Temperatuur, thermochromatisch

- temperatuurgevoelige kunststof granulaat in masterbatch;
- temperatuurgevoelige micro capsules;
- tijdsgebonden toepassingen mogelijk;
- fibers die een temperatuurverandering van 0,5 °C kunnen detecteren;
- kleuromslag vindt plaats binnen het bereik -15 °C <> 60 °C;
- omslag'punt' heeft in de regel een onnauwkeurigheid van 4 °C (dit wordt nauwkeuriger bij een kleinere wanddikte).

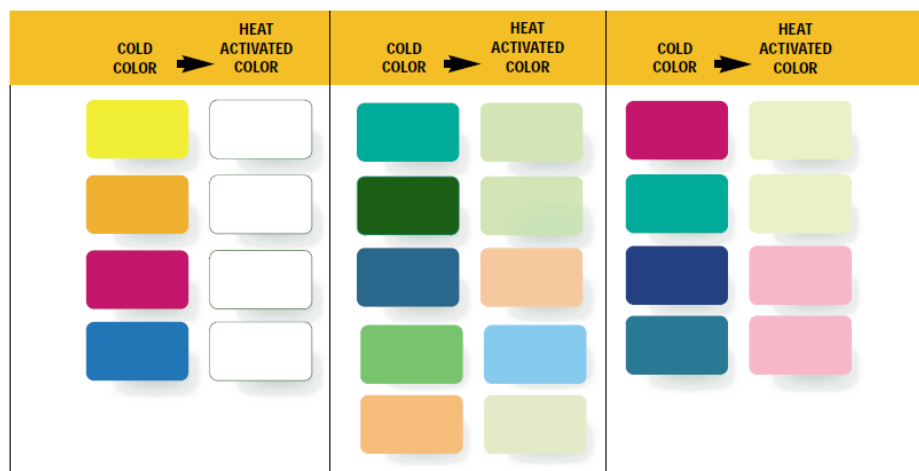
### Type kleurstoffen

Thermochrome kleurstoffen zijn gebaseerd op vloeibare kristallen en leuco kleurstoffen. Vloeibare kristallen worden gebruikt in precisietoepassingen, maar hun kleur is beperkt. Leuco kleurstoffen hebben een breder scala aan kleuren, maar hun reactie temperaturen zijn minder nauwkeurig in te stellen.<sup>8</sup>

	Nauwkeurigheid (omslagpunt)	Scala een kleuren
Vloeibare kristallen	+	-
Leuco kleurstoffen	-	+

Tabel 1: sterke/zwakke punten stoffen

De kleur gaat altijd van een donkere naar een lichtere kleur (of kleurloos). Zie hieronder een aantal voorbeelden.



The above colors are representative of a standard pallet. All thermochromic colors go from a darker color to a lighter color or even colorless. Exact colors vary based on resin selection, part thickness and pigment concentration.

Figuur 3: Kleurveranderingen

<sup>8</sup> <http://www.manufacturingterms.com/Dutch/Thermochromatic.html> [23-05-2013]



9

### Thermochrome kleurstoffen: (Commerciële) handelsnaam:

- |  |  |
|--|--|
| • Cresol Red or OCresolsulfonephthalein                            | Geel ↔ rood bruin op 51°C                              |
| • P-Dihydroxybenzene or Hydroquinone                               | Lichtblauw ↔ kleurloos op 43°C                         |
| • P-Cresol or 4- Methylphenol                                      | Donker blauw ↔ kleurloos op 43°C                       |
| • Methyl Propyl Phenol   | Blauw/paar ↔ kleurloos op 35 & 41°C (meerdere soorten) |
| • Phenolphthalein or Laxin   | Blauw/paars ↔ kleurloos op 38°C                        |
| • m-Nitrobenzoic acid or 3-Nitrobenzoic acid                       | Blauw ↔ kleurloos op 45°C                              |
| • Propyl Galatte or ProgallinP                                     | Blauw ↔ kleurloos op 49°C                              |
| • Magnesium Chloride, Hexahydrate or Magnesium Chloride Still Salt | Blauw/groen ↔ kleurloos op 47°C & 54°C                 |
| • Calcium Chloride or Caltac                                       | Lichtblauw ↔ kleurloos op 35°C & 68°C                  |
| • Lophine or Imidazole   | 13°C = groen      22°C=zwart                           |
| • 9,9'-Dixanthylidene or Bixanthylidene                            | Geel/groen ↔ Donkerblauw op 171°C                      |

### Licht (bijv. UV), photochromatisch

- lichtgevoelige kunststof granulaat in masterbatch;
- coatings met een elektrisch geladen oppervlaktestof, die gevoelig is voor magnetisch veld.

### Fotochrome kleurstoffen: (Commerciële) handelsnaam:

- Tetracene or Naphthacene
- Bisimidazole derivative: PseudogembisDPI[2.2]PC
- 3,1'-bis-(4-fluorophenyl)-1'-hydroperoxy-3'-hydroxy-1',3'-dihydro-3H-[2,2']biindenyliden-1-one

<sup>9</sup> Colorcomp® Thermochromics, LNP.com



- Hackmanite
- Diarylethene 1o
- Molybdenum Trioxide or Molybdena
- Spiropyran Bis-Imidazol 4, dissolved in toluene and acetonitrile
- Spironaphthoxazine
- K salt of 1,1-dinitroethane or 1,1- dinitroethan

### Vocht en chemische beïnvloeding

- voor pH verandering gevoelige stoffen;
- aanbrengen van actieve films op kunststof producten;
- gas-sensoren:  $O^2$  -  $CO^2$  , later toe te voegen aan - of aan te brengen op - de kunststof;
- bio sensoren: m.b.v. additieven of coatings met bacteriën (bacteriële vloeistoffen), enzymen, pH ; 'intelligente inktten' (bijv. op basis van nano deeltjes) kunnen informatie geven; later toe te voegen aan - of aan te brengen op - de kunststof;
- displays als 'e-paper' en 'electrochromatisch' papier;
- geprinte indicatoren voor zuurstof, vocht etc.;
- laser bewerking van kunststoffen.

Bij het produceren van granulaat (extrusie) wordt het materiaal in een waterbad gekoeld en komen er zuren vrij. Bij het toepassen van niet omkeerbare kleurstoffen o.i.v. vocht of pH zullen deze dus al blijvend van kleur veranderen. Dan zal moeten worden gekeken naar een andere manier van afkoelen.

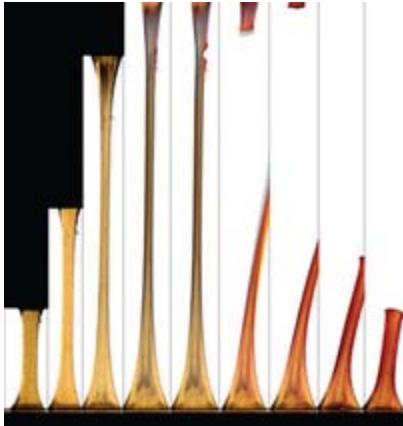
### Mechanische beïnvloeding

- vervorming van onderdelen;
- beschadigingdetectie van verpakkingen (tamper proof evident / versheid);
- toevoeging van fotoluminescente kleurstoffen als vervormings sensoren; ze wordt toegevoegd in kleine hoeveelheden,  $< 0.1\%$ , en wijzigen dus niet de structurele eigenschappen van de basiskunststof die volop haar mechanische functie in de toepassing kan vervullen. De mengsels kunnen worden verkregen aan de hand van de klassieke polymeer verwerkingstechnieken.



### Mechanochromische stoffen:

- spiropyraan dat bij uitrekking verandert in merocyanine en andersom.



Figuur 4 Kunststof kleurt rood bij grotere spanning<sup>10</sup>

<sup>10</sup> <http://news.sciencemag.org/sciencenow/2009/05/06-02.html>





## Proces

### Shaping

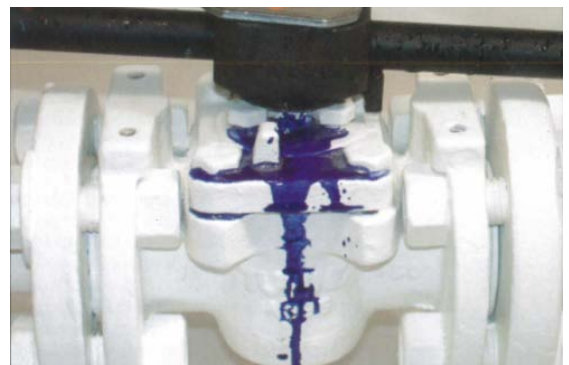
De van kleur veranderende kunststoffen zijn met conventionele technieken te verwerken. Denk hierbij aan: spuitgieten, extruderen en vacuümvormen. **Er is echter wel een beperking.** Belangrijk is dat de kunststoffen onder de 230°C worden verwerkt, anders gaan de kleurstoffen kapot. Houd dus rekening met de smeltemperatuur van het kunststof en temperatuur van de behandelingenprocessen.

### Surface treatment

#### Van kleur veranderende coatings

##### On Guard Detecting Paint<sup>11</sup>

On Guard is een bestaande verf die het mogelijk maakt in leidingsystemen om een lek te ontdekken. De verf is in twee soorten te verkrijgen; een zuur indicator verf en een base indicator verf. De zuur indicator verf verkleurd bij een PH lager dan 3, de base versie doet dit bij een PH hoger dan 10.



Figuur 5: Base detectie verf



Figuur 6: zuur detectie verf

<sup>11</sup> [http://www.masterflex.com/Product/On\\_Guard\\_Acid\\_Detecting\\_Paint\\_Quart/HV-08779-52](http://www.masterflex.com/Product/On_Guard_Acid_Detecting_Paint_Quart/HV-08779-52) [22-05-2013]



## Onder invloed van warmte

### *Permanent*<sup>12</sup>

Dit is een coating die onder invloed van warmte van kleur zal veranderen, deze kleurverandering is onomkeerbaar en de coating zal de dus kleur behouden.

### *Omkeerbaar*<sup>13</sup>

- Eclipse
  - Een basiscoating die onder invloed van warmte van kleur verandert (thermochromie). Eclipse is in twee variaties verkrijgbaar: van zwart naar wit en van blauw naar wit.
- Xposures
  - Een coating die van kleur verandert als de temperatuur verandert (thermochromie). De basiskleur is een donkere kleur (meestal zwart) en na temperatuursveranderingen zijn er 8 mogelijke kleuren te zien.

## Onder invloed van licht

- Suntech, Transitions, Drivewear
  - Een fotochromatische laag op glas waardoor het glas kleurveranderend wordt onder invloed van licht. Hierdoor worden je ogen beschermd tegen stralen en schitteringen van de zon.

## Onder invloed van vocht

- Hydrochromatische inkt
  - Inkt die wanneer hij droog is van een witte kleur naar wanneer hij nat is naar kleurloos verandert. Door een kleur onder deze inkt aan te brengen is het mogelijk een product te maken dat van wit naar een bepaalde kleur en terug verandert bij contact met vocht.

Mogelijke manieren om een van kleur veranderende laag aan te brengen:

- Printen
- In mould labeling
- Sticker
- Zeefdrukken

<sup>12</sup> <http://www.colorchange.com/permanentchangeink>

<sup>13</sup> <http://technotheek.utwente.nl/wiki/Coatings>



## Intentie

### Fun factor<sup>14</sup>

Een van kleur veranderend product kan toegepast worden voor de fun factor. Bekende toepassingen zijn bij speelgoed, hierbij wordt het voor kinderen leuk gemaakt dat wanneer een product met warm of koud water wordt behandeld het van kleur verandert.



Figuur 7: van kleur veranderend speelgoed

### Sensor

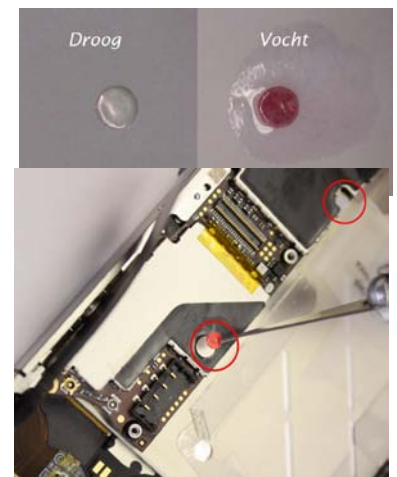
een van kleur veranderend product kan gebruikt worden als sensor, in veel gevallen wordt gebruik gemaakt van materialen die bij bepaalde temperaturen van kleur veranderen. In het voorbeeld hier onder is te zien dat wanneer een ei een bepaalde temperatuur heeft bereikt hij klaar is om op te eten.



Figuur 8: toepassing als sensor voedselbereiding

### Garantie

Er bestaan stickers die permanent van kleur veranderen wanneer ze in contact met vocht komen. Deze stickers worden gebruikt in de mobiele telefonie en andere elektronische apparaten. Dit omdat waterschade in deze gevallen meestal buiten de verzekering vallen, en hieraan



Figuur 9: vochtstickers

<sup>14</sup> <http://asusbien.blogspot.nl/>



is te zien of het product in aanraking met water is geweest.

## Veiligheid

Een van kleur veranderend product zou gebruikt kunnen worden voor de veiligheid. In feite is het dan een sensor die er voor zorgt dat mensen een kind niet te warm voedsel geven. Zie Figuur10. Een ander voorbeeld is de van kleur veranderende drankdeksels. Deze waarschuwen dat de warme drank nog te heet is om te drinken, zie Figuur 11.



Figuur 11 Deksel warme dranken (thermochroom)



Figuur10:Lepel (thermochroom) babyvoeding temperatuur



## Perceptie/ Esthetiek

Een van kleur veranderend product kan verschillende gevoelens bij mensen oproepen. Zo kan het een gevoel oproepen van veiligheid. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de drinkbekers die aangeven of een drank te warm is om te drinken. Ook de stickers op elektronische apparatuur vallen hier onder, de producent weet dan dat hij niet opgelicht wordt en iets gaat repareren wat normaal buiten de garantie zou vallen.

Een ander gevoel dat het op kan roepen is het “fun” gevoel. Dit vooral bij kinderen. Speelgoed dat van kleur kan veranderen heeft in de ogen van kinderen een meerwaarde en daarom is het leuker daar mee te spelen. Naast “fun” heeft het ook een verrassingseffect.



## Constructie

De regels voor kunststof verwerking gaan hierbij op. Belangrijk om te weten is dat het omslagpunt/bereik nauwkeuriger wordt bij een kleinere wanddikte. Verder zal het toevoegen van een kleurstof geen nadelige gevolgen hebben op de mechanische eigenschappen want de eigenschappen van de kleurstof zijn hetzelfde als die van een normale kleurstof. De hoeveelheid van de toegevoegde kleurstof is minimaal dus zal geen invloed hebben.

## Toepassen

Het IMPT zoekt toepassingen voor van kleur veranderende kunststoffen. De verwerking is weinig anders dan conventionele kunststof verwerking. Er wordt granulaat met de leuco kleurstof toegevoegd aan standaard kunststoffen zoals polypropyleen, polyetheen, polystyreen, ABS en PVC. Dit granulaat wordt gedoseerd tussen de 3% en 10% aan het eindproduct, naar gelang de wanddikte en kleurintensiteit. Belangrijk is dat de verwerkingstemperatuur van de kunststof lager is dan 230°C. Boven deze temperatuur gaan de pigmenten kapot. Na toevoeging van het additief kan het kunststof worden verwerkt, bijvoorbeeld met spuitgieten en extruderen<sup>15</sup>. Het effect kan minimaal 10.000 cycli optreden<sup>16</sup>.

Over het algemeen kunnen de van kleur veranderende kunststoffen dezelfde toepassingen hebben als normale kunststoffen, dit omdat het in feite gewone kunststoffen zijn met kleurstof. Alleen de kleurstof is anders als de normale kleurstof.

## Inkapselen

Kleurstoffen kunnen in veel gevallen niet gewoon aan een kunststof of verf toegevoegd worden, in veel gevallen is het nodig de kleurstof in te kapselen. Dit inkapselen is nodig omdat de kleurstoffen zullen reageren met de drager en dit zorgt er voor dat de kleurstof niet meer werkt na de toevoeging er van aan een kunststof of andere drager.

---

<sup>15</sup> B&H Colour Change,  
[http://www.colourchange.com/interactive\\_plastics.php?products=plastics&type=raw\\_masterbatch&batch=inks](http://www.colourchange.com/interactive_plastics.php?products=plastics&type=raw_masterbatch&batch=inks), [29-03-2012]

<sup>16</sup> H. Frijters, kleurspecialist bij Sabic Innovative Plastics