

可控变色织物制备及颜色控制研究*

肖红^{1**} 代国亮¹ 王昊² 施楣梧¹ 徐坚²

(¹ 总后勤装备研究所 北京 100082) (² 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 基于聚苯胺电致变色高聚物、采用反射型电致变色器件结构模型,以柔性导电织物作为电极,构建了可控变色织物,可在 $-1.0 \sim +1.0$ V低电压范围内实现颜色变化显著的黄色和绿色的可逆响应。系统研究了变色织物在不同电压、不同弛豫时间及不同颜色工作电极下的 $L^*a^*b^*$, ΔE^* 值及反射率曲线,且讨论了透射型电致变色器件和电致变色织物的区别。随着正电压的增加,变色织物对应的 a^*b^* 依次减小,蓝绿色加深;随着负电压的增加,变色织物对应的 a^*b^* 依次增加,变色织物黄色加深。撤去电压后变色织物发生放电弛豫,慢慢回复到未加电压时的本征态。工作电极底色对电致变色织物也有显著的影响。变色织物的断电放电弛豫时间低于透射型电致变色器件。

关键词 变色织物, 聚苯胺, 电致变色, 织物电极

能够改变自身颜色以适应周围环境变化的服装,一直是人们梦寐以求的。颜色可变的织物在过去已经得到了开发应用,通常是在织物或其纤维中添加光敏、温敏、湿敏等变色材料^[1-3]。但是光强、温度或湿度等激励条件人为不可控制,强烈受到外界环境的影响,变色效果和时间有限。对于需要人为主动控制颜色变化的织物,上述方式难以实现,而在电流或电场的作用下发生可逆变色现象的电致变色则是较为理想的一种实现途径。自适应伪装、生物仿生、柔性可穿戴显示器以及流行服饰等对人为可控柔性变色器件或织物的需求强烈。

具有电致变色功能的材料有无机材料和有机材料两类。无机材料中最典型的是 WO_3 ,其变色机理是由离子或电子的双注入/抽取引起的;有机电致变色材料大多是导电共轭高聚物及其衍生物,且一般都是多色变色材料,其变色主要来自氧化还原反应。有机材料作为电致变色材料具有制备工艺简单、颜色变化对比度高、组装后的器件工作电压低、响应速度快,并可以通过分子设计制备变色所需的颜色等优点^[4-6]。在所有导电聚合物中,聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)和聚噻吩(PTh)及其衍生物是目前研究比较广泛的电致变色材料^[7-13]。

电致变色器件通常是透射型三明治结构,由两个电极层夹着电致变色层、电解质层和离子储

存层。为了使颜色变化得以对外界展示,要求其中一个电极必须是透明的,商业化的一般为ITO玻璃或ITO/PET薄膜,这大大限制了其应用及其柔性化。21世纪初,文献陆续报道了将变色层置于电极上方的具有反射型结构的电致变色器件^[4,14,15],巧妙避开了对于透明电极的需要,拓宽了对电极材料的选择,使得柔软的非透明的导电织物可以作为该类器件的电极材料。织物电极可采用多种方式制备,比如采用电镀化学镀在织物表面镀覆金属^[16,17],采用原位沉积的方式在织物表面镀覆导电高聚物^[18,19],采用导电纤维或金属纤维和其它纤维交织混纺^[20]等等。

电致变色织物研究鲜见文献报道。李昕等^[21,22]分别以白色棉布和白色涤纶作为基材,采用原位聚合法分别制得了聚苯胺基导电棉布和PEDOT/涤纶复合导电织物,在电化学工作站三电极法测试下分别呈现黄绿色-深绿色和浅灰蓝色-深蓝黑色。2010年,文献[23]采用氨纶浸渍PEDOT-PSS制成织物电极,以自制的噻吩类聚合物作为变色材料组装成织物器件,实现了红蓝互变。目前国内在采用织物电极构造反射型电致变色织物方面的研究还是空白。

本课题组一直致力于研制变色织物。本文报道了基于聚苯胺变色材料的反射型电致变色织物。

* 2011-10-26 收稿,2011-11-21 修稿;国防资助预研项目(项目号 AX106C005)资助。

** 通讯联系人,E-mail:76echo@vip.sina.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11343

1 实验部分

1.1 实验材料

苯胺 (An, AR), 十二烷基苯磺酸 (DBSA, GR), 聚乙烯醇 (PVA, 1750 ± 50 , AR), 过硫酸铵 (APS, CP), $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR), 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, 分子量 350000, ALDRICH), 碳酸丙烯酯 (PC, GR), 镀铜镍织物电极 (120 g/m^2 , $10 \Omega/\square$), 蒸馏水, 无水乙醇等.

1.2 实验仪器

DC POWER SUPPLY PS-303D (1-30V) 单路稳压电源, 深圳怡展仪器有限公司; DigiEye® 数慧眼影像颜色处理系统, 英国 VeriVide (GB) 公司.

1.3 实验过程

聚苯胺 (PANI)、电解质凝胶液和 PANI 薄膜的制备方法参照文献[24~26].

变色器件的组装是将织物电极染成金黄色和亮灰色, 然后在未染色及染色的织物电极上涂覆聚苯胺材料, 分别裁剪成 $4 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$ 大小作为工作电极; 以聚苯胺涂覆的未染色织物电极作为对电极.

采用滴涂的方式在 ITO 导电玻璃上制备聚苯胺复合膜, 作为工作电极; 然后按照反射型和透射型器件的结构分别进行组装, 从两电极引出导线与外界控制电源连接.

1.4 颜色评价

颜色统一采用 CIE1976 色度学系统进行评价.

2 结果与讨论

2.1 电压控制下织物器件颜色的变化

图 1 是制备的变色织物在正负电压下的颜色, 在 $+0.8 \text{ V}$ 电压下 PANI 处于氧化态织物显示蓝绿色, 在 -0.6 V 电压下 PANI 处于还原态织物显示黄色.

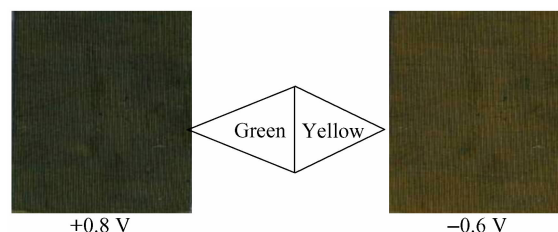


Fig. 1 The color of the electrochromic fabrics under different voltages

CIE $L^* a^* b^*$ 是 CIE (国际照明委员会) 最广泛使用的色彩空间, 其 L^* 代表亮度, a^* 代表红-绿色轴, b^* 代表蓝-黄色轴. 在 CIE $L^* a^* b^*$ 色彩空间的中心无饱和度, 当颜色远离圆心移动时颜色饱和度增加, 色相不变. 圆球形顶部的亮度最大, 沿 L 轴向下自白-灰-黑依次变化. 用 3 个数字确定该颜色在 3 维色彩空间中的位置, 并反应颜色的基本信息.

变色织物的 $L^* a^* b^*$ 值及变色织物在 0 和 $+0.8$ 、0 和 -0.6 V 及 $+0.8$ 和 -0.6 V 之间的 ΔE^* 如表 1. 当 $\Delta E(L^* a^* b^*)$ 在 3.0 以上时, 表示颜色明显不同^[27]. 从表 1 可知, 变色织物在 0、 $+0.8$ 和 -0.6 V 这 3 种状态下, 两两之间的颜色差异均大于 3.0, 可见颜色变化显著.

Table 1 CIE $L^* a^* b^*$ Values of the electrochromic fabric under different conditions

Voltage	L^*	a^*	b^*	Between the voltages	$\Delta E^* (L^* a^* b^*)$
0 V	32.03	-9.7	17.83	0 ~ $+0.8 \text{ V}$	8.058517
$+0.8 \text{ V}$	28.12	-10	10.79	0 ~ -0.6 V	3.114948
-0.6 V	33.94	-7.38	18.65	$+0.8 \sim -0.6 \text{ V}$	10.12504

图 2 是变色织物在正负电压下显示绿黄颜色的反射率曲线. 从图中可以看出, 变色织物显黄色时的反射率要高于显绿色时的反射率, 这可能与聚苯胺变色材料在正电压下处于氧化态显示绿色以及在负电压下处于还原态显示黄色的明度有关. 黄色的明度要比绿色明亮, 导致了变色织物显黄色时反射率较高. 变色织物在正电压下显示绿色, 反射峰较宽, 延伸到蓝色区域; 在负电压驱动下, 变色织物反射率曲线的反射峰变窄, 且发生红

移, 向黄色区域延伸.

2.2 不同电压下变色织物颜色的变化

将变色织物在不同电压下进行测试, 获得了不同电压下变色织物的 $L^* a^* b^*$ 值, 如图 3 所示. 沿着图中箭头方向施加电压, 聚苯胺材料由氧化态到本征态再到还原态, 伴随着变色织物由蓝绿色到黄绿色再到黄色.

从 $0 \sim +1.0 \text{ V}$ 的测试电压下, 变色织物对应的 a^* 值依次减小, 绿色色彩增强; b^* 值依次减

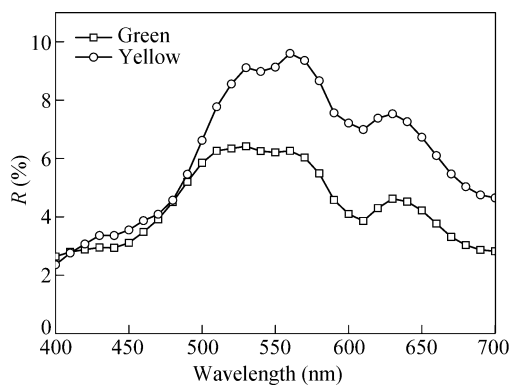


Fig. 2 The reflectivity of the electrochromic fabric
Potential/V: green +0.8 V; yellow -0.6 V

小,蓝色色彩增强.从0 ~ -1.0 V 的测试电压下,变色织物对应的 a^* 值依次增加,绿色色彩减弱; b^* 值依次增加,黄色色彩增强.由于聚苯胺本身颜色具有局限性,显示黄色时较浅,绿色褪去不完全,造成器件在负电压情况下显示略带绿色的黄绿色,图3中 a^*b^* 值在 +1.0 ~ -1.0 V 之间的变化也体现了这一情况.

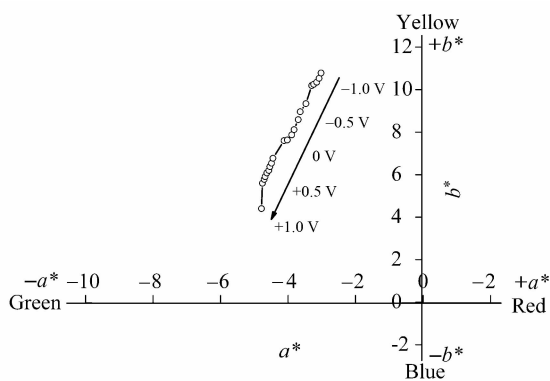


Fig. 3 The a^*b^* values at increasing applied potentials for the fabric of varying optical density from -1.0 V to +1.0 V

2.3 变色织物颜色变化及褪色的时间响应

导电共轭高聚物在不同状态时的结构是不一样的.在未加电压下,半导性聚合物处于非掺杂态,当在器件上施加一个大于半导性聚合物能隙的电压时,正极处的聚合物被氧化,负极处的聚合物被还原,同时离子(Li^+ 和 ClO_4^-)发生移动,正离子向负极移动,负离子向正极移动,并且离子从传输介质中分离出来进入聚合物相,这样过剩电荷被这种离子电荷的重新分布所补偿.变色器件中电化学掺杂是可逆的,形成的结构状态是动态的,去掉外电压之后,器件通过放电而弛豫,聚合物慢慢恢复到未掺杂的半导体状态.由于离子传

输及所伴随的离子重新分布是速度决定步骤,因此,在电压响应或撤去电压由一种结构转变成另一种结构是需要时间的,导电共轭高聚物由本征态向氧化态或还原态(或逆向)转变的时间不同,宏观上显示不同颜色之间的变化.

图4(a)给出的是变色织物在+0.9 V 加持电压下,聚苯胺由本征态向氧化态转变的情况,每条反射率测试曲线间隔8 s.由图中反射率曲线可以看出,随着时间的延长,反射率降低,并且峰值发生蓝移,这与聚苯胺结构由半氧化态($y = 0.5$)的翠绿亚胺式到完全氧化($y = 0$)的过苯胺黑式转变程度有关^[28],对应于变色织物的颜色由黄绿色向蓝绿色转变.图4(b)给出的是变色织物在-0.9 V 加持电压下,聚苯胺由本征态向还原态转变的情况,每条反射率测试曲线间隔8 s.由图中反射率曲线可以看出,随着时间的延长,反射率增加,增加的幅度较高,并且峰值发生红移,这与聚苯胺结构由半氧化态($y = 0.5$)的翠绿亚胺式到完全还原($y = 1$)的隐翠绿亚胺式转变程度有关^[28],对应于变色织物由黄绿色向黄色转变.

图4(c)和图4(d)给出了变色织物撤去电压后,聚苯胺电化学氧化/还原区发生弛豫,向原来的非掺杂状态恢复,反射率曲线随时间的变化情况.撤去正电压4 min 之后,可见光范围内反射率(图4(c))约提高了0.15%;撤去负电压4 min 之后,可见光范围内反射率(图4(d))约降低了0.5%.可见聚苯胺由氧化掺杂态向非掺杂态的回复速度要慢于由还原掺杂态向非掺杂态的回复速度,与正负离子从聚合物相脱离、传输等因素有关,这也是目前电致变色器件断电后不能长期稳定使用的主要原因.

2.4 不同颜色基底对变色织物颜色的影响

选用2种不同底座的工作电极,在其表面涂覆 PANI,研究得出不同工作电极底色对器件颜色变化的影响.如图5中1为亮灰色织物电极,1*为亮灰色电极涂覆 PANI 后;2为金黄色织物电极,2*为金黄色织物电极涂覆 PANI 后.并按照反射型电致变色器件构建了变色织物1和变色织物2,未加电压以及正负电压下变色织物颜色的 $L^*a^*b^*$ 值如图5所示,其中1-0,1-1和1-2是变色织物1分别在未加电压、+0.7 V 和 -0.7 V 电压下测试的颜色,2-0,2-1和2-2是变色织物2分别在未加电压、+0.7 V 和 -0.7 V 电压下测试的颜色.

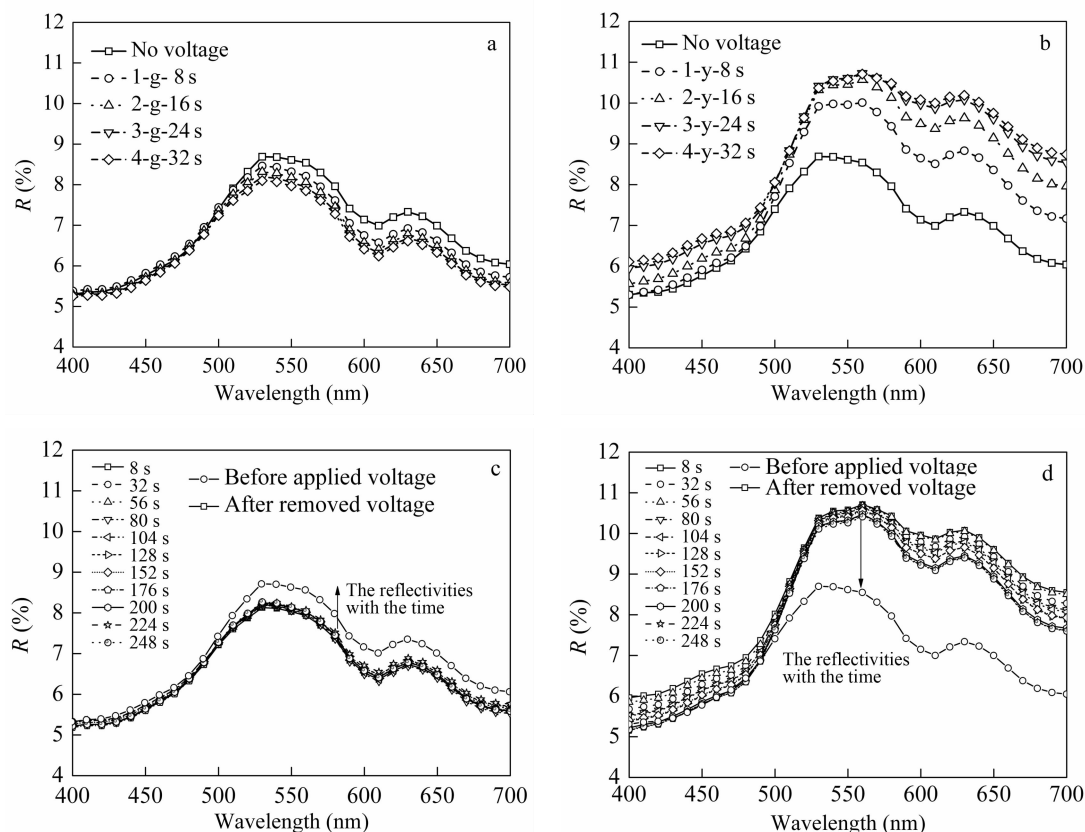


Fig. 4 The reflective spectrogram of the fabric under the potential of (a) +0.9 V (PANI; from eigenstate to oxidized state) and (b) -0.9 V (PANI; from eigenstate to reduced state), and the reflective spectrogram of the fabric for color fading time after removal of (c) +0.9 V (PANI; from oxidized state to eigenstate) and (d) -0.9 V (PANI; from reduced state to eigenstate)

Time interval is 8 s.

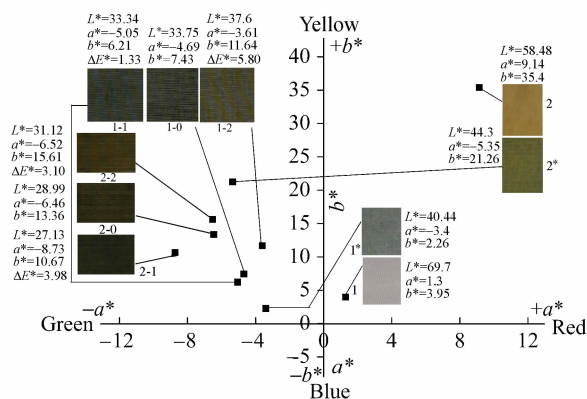


Fig. 5 $L^*a^*b^*$ values of the fabrics made with (1) gray work electrode, in their oxidized (1-1), eigen (1-0) and reduced (1-2) states, (2) yellow work electrode, in their oxidized (2-1), eigen (2-0) and reduced (2-2) states (1*) and (2*) are coated with electrochromic material respectively.

从图5中可见,亮灰色电极1的 $L^*a^*b^*$ 值分别为69.7,1.3和3.95,涂覆聚苯胺材料后 $L^*a^*b^*$ 值分别为40.44,-3.4和2.26,组装成器件后 $L^*a^*b^*$ 又变为33.75,-4.69和7.43;金黄色电极2的 L^*

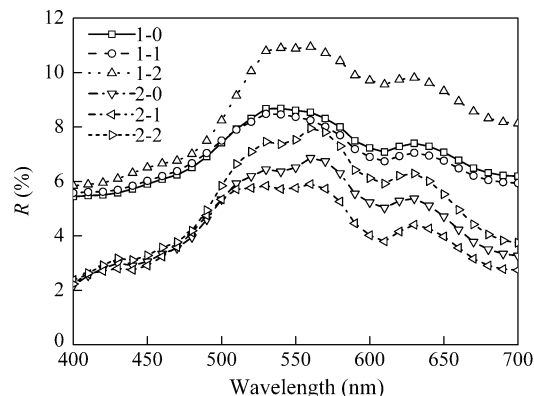


Fig. 6 The reflective spectrograms of the fabrics made with gray work electrode, in their oxidized (1-1), eigen (1-0) and reduced (1-2) states, and with yellow electrode, in their oxidized (2-1), eigen (2-0) and reduced (2-2) states

a^*b^* 值分别为58.48,9.14和35.4,涂覆聚苯胺材料后 $L^*a^*b^*$ 值分别为44.3,-5.35和21.26,组装成器件后 $L^*a^*b^*$ 又变为28.99,-6.46和13.36.可见,涂覆聚苯胺材料或组装成变色织物后, L^* 减小,也即颜色变暗.此现象可以用色彩学中色料混

合或透明色料层的叠合的减色过程解释,物体对光的选择性吸收就是减色,因为从能量的角度,物体对光的选择性吸收后反射或透射能量必然减少,在色料的混合过程,反射光波或透射光波的光能量减少更多,混合后的颜色亮度必然低于混合前的各色料颜色,即色料相加,越加越暗。

变色织物 1、2 在 $+0.7\text{ V}$ 电压下,聚苯胺发生氧化反应,由本征态的翠绿亚胺盐结构向氧化态的过苯胺黑^[28]结构转变,同时聚苯胺的颜色也由翠绿色向蓝黑色转变,因此变色织物的 $L^* a^* b^*$ 都相应降低;但是在 -0.7 V 电压下,变色织物的 $L^* a^* b^*$ 却大大增加,在此情况下,聚苯胺结构由本征态的翠绿亚胺盐结构向还原态的隐翠绿亚胺式^[28]结构转变,同时聚苯胺的颜色也由翠绿色向黄色转变,由于黄色的明度要高于绿色,因此变色织物在 -0.7 V 电压下的 $L^* a^* b^*$ 值高于变色织物未加电压或 $+0.7\text{ V}$ 时的情况。

图 6 给出了变色织物 1、2 在未加电压和 $\pm 0.7\text{ V}$ 下的反射率曲线,曲线 1-0 和 2-0 分别是变色织物 1、2 未加电压时的反射率曲线;曲线 1-1 和

1-2 是变色织物 1 分别在 $+0.7\text{ V}$ 和 -0.7 V 电压下的反射率曲线;曲线 2-1 和 2-2 是变色织物 2 分别在 $+0.7\text{ V}$ 和 -0.7 V 电压下的反射率曲线。从图中可以看出,变色织物 1 的反射率曲线无论是未加电压还是有电压情况下,都远远高于变色织物 2 的反射率曲线,这可能与变色织物 1 选用的电极颜色比较亮,而变色织物 2 本身工作电极的颜色比较暗有关。单纯从反射率曲线来看,选用电极 1 的效果较好,但是从颜色的色差(与本色相比)来看,金黄色电极 2 构成的变色织物效果较好。

2.5 反射型电致变色织物与透射型玻璃器件的区别

为了比较透射型和反射型电致变色器件显色的差异,以 ITO 导电玻璃和织物电极分别作为上下电极制备透射型和反射型电致变色器件。图 7(a)和 7(b)是以 ITO 导电玻璃为上下电极组装的透射型电致变色器件分别在 $+1.0$ 和 -1.0 V 电压下反射率曲线随时间的变化情况,反射峰较窄;图 7(c)和 7(d)是以织物电极为上下电极组装的反射

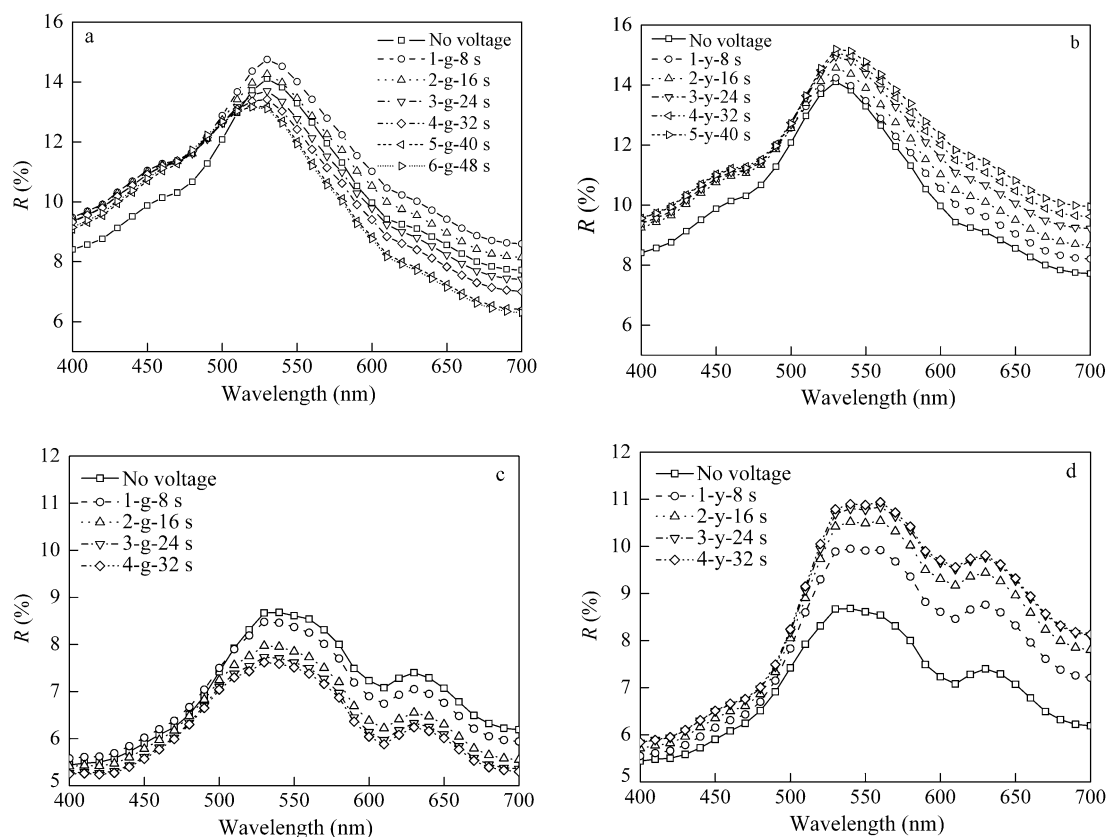


Fig. 7 The reflectivity of the transmission-type electrochromic glass devices under the potential of (a) $+1.0\text{ V}$ (PANI; from eigenstate to oxidized state), (b) -1.0 V (PANI; from eigenstate to reduced state), and the reflective-type electrochromic fabrics under the potential of (c) $+1.0\text{ V}$ (PANI; from eigenstate to oxidized state) and (d) -1.0 V (PANI; from eigenstate to reduced state)

Time interval is 8 s.

型电致变色织物分别在 1.0 和 -1.0 V 电压下反射率曲线随时间的变化情况,反射峰较宽。

从图 7(a) 可以发现,透射型电致变色器件在 +1.0 V 电压下的反射率曲线随时间先升高后降低,并且峰值向低波长偏移,而图 7(c) 给出的反射型电致变色织物在 +1.0 V 电压下反射率曲线随时间降低,峰值同样向低波长偏移,但是反射峰较透射型的宽,并且 610 nm 处有吸收峰,这可能与织物电极对某些波段光的吸收有关。从图 7(b)、7(d) 可以发现,无论是透射型玻璃器件还是反射型电致变色织物在 -1.0 V 电压下的反射率曲线都随时间增加,并且峰值向高波段偏移,但是反射型电致变色织物的反射率变化大、反射峰宽。从整个反射率曲线来看,以 ITO 导电玻璃为电极组装的透射型电致变色器件无论是在正电压还是负电压下,其反射率都要明显高于反射型电致变色织物的反射率。

图 8(a)、8(b) 分别给出了透射型电致变色器件和反射型电致变色织物在加持电压以及撤去电压后 a^*b^* 值的变化。其中箭头 1、2 为器件分别在 +1.0、-1.0 V 电压下 a^*b^* 值随时间的变化情况,而箭头 3、4 为器件分别撤去 +1.0、-1.0 V 后 a^*b^* 值随时间的变化情况,0 为器件未加电压时的 $L^*a^*b^*$ 值。

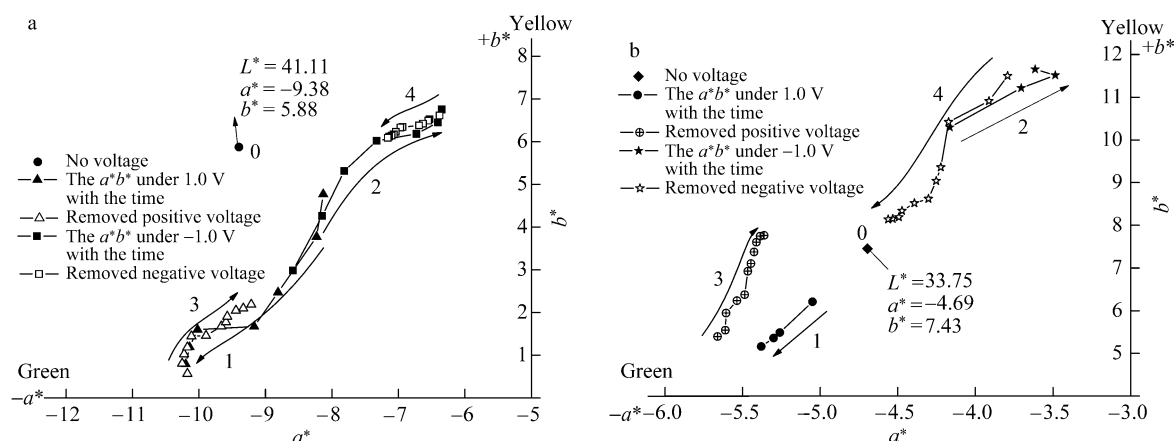


Fig. 8 The a^*b^* values of the transmission-type electrochromic glass devices (a) and the reflective-type electrochromic fabrics (b)

The arrow (1) and (2) show the changes under +1.0 V and -1.0 V, respectively, while arrow (3) and (4) show the changes after removed voltage respectively, and 0 is the $L^*a^*b^*$ value of device under no voltage. Time interval is 8 s.

3 结论

基于聚苯胺电致变色高聚物、采用反射型电致变色器件结构模型,以柔性导电织物作为电极,构建了可控变色织物,可在 -1.0 ~ +1.0 V 低电

从图 8(a)、8(b) 中可以看出,在 +1.0 V 电压下透射型电致变色器件和反射型电致变色织物的 a^*b^* 值都随时间减小,器件显示的绿色和蓝色饱和度增加,对应于图 7(a)、7(c) 中反射率峰值随时间发生蓝移,整个过程中透射型电致变色器件的 a^*b^* 值远小于反射型电致变色织物的 a^*b^* 值;撤去电压后,由于电化学氧化/还原区发生弛豫,器件向原来的非掺杂状态恢复,在 5 min 时间内以 ITO 导电玻璃为电极组装的透射型电致变色器件回复的能力要低于反射型电致变色织物,由图 8(a)、8(b) 中的箭头 3 可以说明,此现象可以用离子的迁移能力来解释:以 ITO 导电玻璃为电极组装的电致变色器件为准固态器件,电解质中离子的移动受到限制,因此无论是电化学掺杂还是放电弛豫所用时间都要比凝胶态反射型电致变色织物的长,即断电颜色保持时间长。

同样,在 -1.0 V 电压下透射型电致变色器件和反射型电致变色织物的 a^*b^* 值都随时间增加,绿色减少、黄色增加,对应于图 7(b)、7(d) 中反射率峰值随时间发生红移;撤去电压后,器件同样发生放电弛豫回复到本征态,透射型电致变色器件的回复能力同样低于反射型电致变色织物,原理同上。

压范围内实现颜色变化显著的黄色和绿色的可逆响应,并且在不同电压下评价了变色织物的 Lab 值。变色器件撤去电压后会发生放电弛豫,由氧化态向本征态恢复的能力要低于由还原态向本征态恢复的能力。研究了工作电极底色对变色织物的

影响,发现底色越亮组装成变色织物后反射率越高.透射型电致变色器件的反射率要高于变色织物的反射率,并且撤去电压后其放电弛豫时间也长.

上述基础研究为可控变色织物制备提供了新

的技术途径和支持.该制备方式及织物可广泛用于自适应伪装、柔性电致变色器件如柔性显示器等.为了获得性能优良的可控电致变色织物,需要对凝胶电解质及其断电保持性做进一步研究.

REFERENCES

- 1 Lin T, Wang X G. *Int J Nanotechnol*, 2009, 6: 579 ~ 598
- 2 Cheng T, Lin T, Brady R, Wang X. *Fibers and Polymers*, 2008, 9: 521 ~ 526
- 3 Huang Y Y, Liang W, Poon J K S, Xu Y, Lee R K, Yariv A. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 181102/1 ~ 181102/3
- 4 Argun A A, Aubert P-H, Thompson B C, Schwendeman I, Gaupp C L, Hwang J, Pinto N J, Tanner D B, MacDiarmid A G, Reynolds J R. *Chem Mater*, 2004, 16: 4401 ~ 4412
- 5 Pang Y H, Li X Y, Ding H L, Shi G Y, Jin L T. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 6172 ~ 6177
- 6 Zheng J, Zheng Y J, Wan X H. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(1): 117 ~ 123
- 7 Kim E Y, Kim Y. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2006, 447: 173 ~ 179
- 8 Kim E, Jung S. *Chem Mater*, 2005, 17: 6381 ~ 6387
- 9 Huang L M, Chen C H, Wen T C, Gopalan A. *Electrochem Acta*, 2006, 51: 2756 ~ 2764
- 10 Inganas O, Johansson T, Ghosh S. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2031 ~ 2034
- 11 Roncali J. *Chem Rev*, 1992, 92: 711 ~ 738
- 12 Alkan S, Cutler C A, Reynolds J R. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(4): 331 ~ 336
- 13 Yasuda T, Ooi H, Morita J, Akama Y, Minoura K, Funahashi M, Shimomura T, Kato T. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 411 ~ 419
- 14 Li Xiaoxia(李晓霞), Ma Chaojie(马超杰). *Electronic Component and Materials(电子元件与材料)*, 2008, 27(3): 44 ~ 46
- 15 Vasilyeva S V, Unur E, Walczak R M, Donoghue E P, Rinzler A G, Reynolds J R. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2009, 1(10): 2288 ~ 2297
- 16 Yang Dongliang(杨栋梁). *Dyeing & Finishing(印染)*, 2001, 9: 31 ~ 35
- 17 Huang Shaoqiang(黄少强), Qiu Wenge(邱文革), Li Shenghua(李生华). *Journal of Beijing University of Technology(北京工业大学学报)*, 2005, (1): 75 ~ 80
- 18 Zhou Yi(周懿), Zhao Yaping(赵亚萍), Cai Zaisheng(蔡再生). *Dyeing & Finishing(印染)*, 2009, (5): 01 ~ 05
- 19 Fang Na(方娜), Wang Wei(王炜). *Textile Auxiliaries(印染助剂)*, 2010, 27(8): 49 ~ 51
- 20 Chen Xuhua(陈旭华), Yi Jianzheng(易建政), Bi Junjian(毕军建), Duan Zhiqiang(段志强). *Materials Review(材料导报)*, 2010, 24(20): 15 ~ 17
- 21 Li Xin(李昕), Qian Jing(钱晶), Fu Zhongyu(付中玉). *Journal of Beijing Institute of Clothing Technology(北京服装学院学报)*, 2009, (4): 12 ~ 17
- 22 Li Xin(李昕), Zhao Guoliang(赵国樑), Qian Jing(钱晶), Fu Zhongyu(付中玉). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2009, (5): 1052 ~ 1054
- 23 Invernale M A, Ding Y J, Sotzing G A. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2010, 2(1): 296 ~ 300
- 24 Dai Guoliang(代国亮), Xiao Hong(肖红), Wang Hao(王昊), Shi Meiwei(施楣梧), Xu Jian(徐坚), Li Xin(李昕). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1284 ~ 1290
- 25 Ma Li(马利), Hu Rui(胡睿), Gan Mengyu(甘孟瑜). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2003, (6): 321 ~ 323
- 26 Lv Shuyuan(吕淑媛), Dai Fuping(代福平), Feng Boxue(冯博学). *Journal of Lanzhou University(Natural Sciences)(兰州大学学报(自然科学版))*, 2007, (2): 65 ~ 69
- 27 Cheng Jieming(程杰铭), Chen Xiajie(陈夏洁), Gu Kai(顾恺). *Color Science(色彩学)*, 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2006. 107
- 28 Wallace G G, Spinks G M, Kane-Maguire L A P, Teasdale P R. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, 2nd ed. Translated by Wu Shikang, Beijing: Science Press, 2007. 149 ~ 155

THE PREPARATION AND COLOR CONTROL OF THE CONTROLLABLE ELECTROCHROMIC FABRIC

Hong Xiao¹, Guo-liang Dai¹, Hao Wang², Mei-wu Shi¹, Jian Xu²

(¹ The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100082)

(² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Using electrochromic polymer-polyaniline, taking flexible conductive fabric as electrodes and based on the reflective electrochromic device structure model, a kind of controllable chromic fabric is assembled, which shows distinct color change between yellow and green in the low-voltage range of $-1.0 \sim +1.0$ V, and provides the foundation for the preparation of the man-made controllable electrochromic fabric. The $L^* a^* b^*$ values, ΔE^* and the reflectivity curve of the electrochromic fabric are studied systematically at different voltages, with different relaxation time and with different color of working electrode. The difference between transmission-type electrochromic devices and the electrochromic fabric is also discussed. As the positive voltage increases, the corresponding $a^* b^*$ values of the electrochromic fabric decrease and blue-green color deepens. With the growth of the negative voltage, the $a^* b^*$ values of the electrochromic fabric increase and yellow color deepens. When the voltage of the electrochromic fabric is removed, the discharge relaxation phenomenon appears, and the fabric returns to the eigenstate. The background color of the electrode has significant effect on the electrochromic fabric. The relaxation time of the electrochromic fabric after removing the voltage is shorter than that of the transmission-type electrochromic devices.

Keywords Chromic fabric, Polyaniline, Electrochromic, Fabric electrode