

# Strukturne boje za bojanje drva

---

Josipović, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:935861>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE**  
**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**DRVNA TEHNOLOGIJA**

**IVONA JOSIPOVIĆ**

**STRUKTURNE BOJE ZA BOJENJE DRVA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZAGREB, RUJAN, 2022.**



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE**  
**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**STRUKTURNE BOJE ZA BOJENJE DRVA**

**ZAVRŠNI RAD**

Prediplomski studij:	Drvena tehnologija
Predmet:	Površinska obrada drva
Mentor	Prof. dr. sc. Vlatka JiroušRajković
Student:	Ivona Josipović
JMBAG:	0068234889
Datum odobrenja teme:	19. 4. 2022.
Datum predaje rada:	22. 8. 2022.
Datum obrane rada:	16. 9. 2022.

**Zagreb, rujan, 2022.**

**Zagreb, rujan, 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Naslov:	Strukturne boje za bojenje drva
Autor:	Ivona Josipović
Adresa autora:	Andrilovečka cesta 92
Mjesto izradbe:	Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave:	Završni rad
Mentor:	Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
Izradu rada pomogao:	
Godina objave:	2022.
Opseg:	34 str., 17 slika, 59 navoda literature
Ključne riječi:	Strukturna boja, interferencija filma, bojenje drva
Sažetak:	<p>Tradicionalno bojenje drva temelji se na uporabi bojila i pigmenata koji apsorbiraju određene valne duljine vidljive svjetlosti. Strukturna boja je boja optičkoga porijekla koja nastaje interakcijama vidljive svjetlosti i mikro i submikro struktura na površini. Strukturnu boju u prirodi imaju razne vrste insekata i dragog kamenja, a posljednjih nekoliko godina istražuje se mogućnost primjene strukturnih boja na drvu. U ovom će se radu dati pregled istraživanja o mogućnostima bojenja drva strukturnim bojama, odnosno različitim kompozitnim filmovima koji daju strukturnu boju.</p>

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Title:	Structural color for wood coloring
Author:	Ivona Josipović
Address of Author:	Andrilovečka cesta 92
Thesis performed at:	Faculty of Forestry and Wood Technology, University of Zagreb
Publication Type:	Undergraduate thesis
Supervisor:	Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
Preparation Assistant:	
Publication year:	2022.
Volume:	34 pages, 17 figures and 59 references
Key words:	Structural color, film interference, wood coloring
Abstract:	<p>Traditional wood coloring is based on the use of dyes and pigments that absorb certain wavelengths of visible light. Structural color is a color of optical origin that is created by the interactions of visible light and micro and sub-micro structures on the surface. Various types of insects and precious stones have structural color in nature, and in the last few years, the possibility of applying structural colors to wood has been investigated. This paper will give an overview of research on the possibilities of coloring wood with structural color coating, that is, different composite films that provide structural color.</p>



# IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

OB ŠF 05 07

Revizija: 2

Datum: 2.2.2021.

„Izjavljujem da je moj završni rad izvorni rezultat mojega rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.“

Zagreb, 16. 9. 2022. godine

---

*vlastoručni potpis*

Ivona Josipović



**SADRŽAJ**

<b>TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA</b> .....	<b>I</b>
<b>BASIC DOCUMENTATION CARD</b> .....	<b>II</b>
<b>SADRŽAJ</b> .....	<b>IV</b>
<b>POPIS SLIKA</b> .....	<b>V</b>
<b>ZAHVALA</b> .....	<b>7</b>
<b>1 UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OPĆENITO O BOJAMA</b> .....	<b>3</b>
<b>3 FIZIKALNE OSNOVE STRUKTURNIH BOJA U PRIRODI</b> .....	<b>6</b>
Interferencija filma.....	7
Interferencija na tankom filmu .....	7
Interferencija na višeslojnom filmu .....	7
Difrakcijska rešetka.....	8
Braggov zakon.....	10
Raspršivanje svjetlosti .....	11
Fotonički kristali .....	12
<b>4 MEHANIZMI PROMJENE BOJE U NEKIM ŽIVIM ORGANIZMIMA</b> .....	<b>14</b>
<b>5 STRUKTURNE BOJE INSPIRIRANE PRIRODOM</b> .....	<b>16</b>
5.1 Biomimetički materijali .....	16
5.2 Tehnologija pripreme i samoudruživanje biomimetičkih fotoničkih kristala	
18	
<b>6 PRIMJENA STRUKTURNIH BOJA NA POVRŠINI DRVA</b> .....	<b>20</b>
<b>7 STRUKTURNE BOJE NA BAZI NANOCELULOZE</b> .....	<b>25</b>
<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>30</b>
<b>LITERATURA</b> .....	<b>31</b>

## POPIS SLIKA

Slika 1. Newtonov krug boja (Nassau, 2021).....	3
Slika 2. Strukturne boje u prirodi (Sun i sur, 2013) .....	5
Slika 3. Prikaz fizikalnih mehanizama nastajanja strukturnih boja: (a) interferencija na tankom filmu, (b) interferencija na višeslojnom filmu; (c) difrakcijska rešetka; (d i e) svjetlosno raspršenje (koherentno i inkoherentno); i (f–h) fotonički kristali (1-D, 2-D,3-D). Boje odgovaraju materijalima s različitim indeksima loma (Sun i sur, 2013). .....	6
Slika 4. Prikaz difrakcijske rešetke (Nassau, 2021) .....	9
Slika 5. Prikaz difrakcije po Braggovom zakonu (Matković-Čalogović, i sur., 2020).....	10
Slika 6. Izrada inverznih opalnih filmova: shematski prikaz pripreme polimera strukturne boje i mehanizma promjene strukturne boje stimulirane organskim otapalom (Raos, 2019).....	13
Slika 7. Mehanizmi promjene boje u živim bićima: interferencija na višestrukim filmovima (a–c): (a) širenje i kompresija izvanstaničnog prostora između proteinskih pločica u glavonožaca, (b) nagnuta proteinska pločica u iridoforu neonske tetra ribe, (c ) mijenjanje indeksa loma poroznog sloja upijanjem tekućine na oklop bube; strukture fotoničkih kristala difrakcijom vidljive svjetlosti (d–f): (d) opalni kompozit izrađen iz 3D tijesno pakiranih koloidnih kuglica povezanih elastomerom, (e) inverzni opal izrađen iz okvirne strukture iz mekog materijala – ovdje opal djeluje kao predložak za mekani materijal, (f) netijesno pakirani koloidni kristal ugrađen u meki materijal, obično hydrogel (Sun i sur., 2013) .....	14
Slika 8. Vapokromni odgovori inverznih opalnih PTMPTA filmova: Za inverzne opalne PTMPTA filmove pripremljene iz sklopova silicijevog dioksida s veličinama čestica od 241, 296 i 344 nm, boje se živo mijenjaju kako se koncentracija acetona u miješanom otapalu povećava od 0% (v /v) do 100% (v/v). Mjerna traka, 1 cm. (Wang i sur, 2019) .....	18
Slika 9. Struktura filma u boji P (St-MMA-AA) koloidnih mikrosfera na površini drva (Liu i sur., 2020) .....	20
Slika 10. (a) P(St-MMA-AA) struktura jezgre i ljuske koloidnih mikrosfera; (b) Fotoničke kristalne strukture nastale samoudruživanjem P(St-MMA-AA) na površini drva; (c) ovisnost boje filma biomimetičke strukture na površini drva o kutu; (d) Lophorina superba razvija torakalno štitasto pero sa strukturnom bojom ovisnom o kutu tijekom udvaranja (Hu i sur, 2020).....	21
Slika 11. a) SEM fotografije monodisperznih jezgra-ljuska (poli(St-MMA-AA)) kuglica od lateksa promjera 278, 260, 243, 22 and 196 nm, b) fotografije pri normalnoj pojavi kompozitnih lateksnih filmova na drvu (Núñez-Montenegro i sur., 2020.) .....	22
Slika 12. (a) sirova iverica bambusa i iverice bambusa (b-d) sa koloidno kristalnim filmovima sastavljenima iz polimernih kuglica promjera 205 nm, 241 nm i 265 nm. ....	23
Slika 13. Iverica bambusa sa strukturnim bojama iz polimernih kuglica promjera 241 nm pod različitim temperaturama (a) 15 °C, (b) 25 °C, (c) 30 °C i (d) 40 °C. ....	23
Slika 14. Priprema CNC-a iz drva (Tran i sur.,2020).....	25
Slika 15. . a) Shematski prikaz pripreme kompozita nanokristala celuloze i polietilen glikola s kiralnom nematičkom strukturom zahvaljujući samoudruživanju nanokristala celuloze (P/2 označava korak poluspirale); b) Transmisijski spektri čistih CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnih filmova pri 30% relativne vlažnosti s vrhovima refleksije u ultraljubičastom i vidljivom spektru; c) Fotografije urednih CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnih filmova koji pokazuju različite strukturne boje pod bijelim svjetlom (promjer filma, 9 cm); d) SEM slike poprečnog presjeka filma CNC-2 i CNC-2/PEG kompozita koji pokazuju dovoljnu duljinu spiralnog koraka (ljestvica, 2 μm); e) POM slike snimljene ukrštenim polarizatorima za čiste CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitne filmove (ljestvica, 200 μm) (Yao i sur., 2017) .....	26
Slika 16. a) Upijanje vode čistim CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnim filmovima pri različitoj relativnoj vlažnosti (RH); b) Transmisijski spektri CNC-2/PEG(80/20) filma s vrhovima refleksije u cijelom vidljivom spektru pri različitim RH od 30% do 100%. c) Reverzibilna strukturna promjena boje CNC-2/PEG(80/20) filma pod različitom RH (fotografije su snimljene pod bijelim svjetlom); d) Reverzibilna pretvorba položaja zaustavne trake CNC 2/PEG(80/20) filma naizmjeničnim izlaganjem između RH 30% i 100% tijekom deset ciklusa (Yao i sur., 2017).....	27

Slika 17. a) Učinak dodatka glukoze na smanjenje pukotina u kompozitima NCC/silika; b) Filmovi obogaćeni s 28 % glukoze imaju povećanu fleksibilnost; c) NCC/silika kompozit promjera 15 cm bez pukotina pripremljen s 28 % glukoze; d) silicijev dioksid promjera 11 cm s plavom bojom nakon kalcinacije; e) mezoporozni silicijev dioksid film pri normalnom upadu svjetlosni, djelomično mokar pokazuje gubitak reflektirane boje; f) Isti film fotografiran pod kosim upadom pokazujući ovisnost refleksije o kutu; g) UV spektri NCC/silika kompozita i odgovarajućih kalciniranih silicij dioksidnih filmova pripremljenih s različitim količinama glukoze. h) Grafički prikaz maksimalne reflektirane valne duljine kao funkcije koncentracije glukoze, prikazuje crveni pomak s povećanjem sadržaja glukoze u kompozitnom i kalciniranom filmu, te komplementarni plavi pomak uočen kada se povećava ionska jakost disperzije dodavanjem natrijevog klorida (Kelly i sur., 2013)..... 29

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vlatki Jirouš-Rajković, koja mi je omogućila izradu ovog završnog rada, na potpori, izdvojenom vremenu, stručnim savjetima i pristupu svoj potrebnoj literaturi.*

*Zahvaljujem svojim prijateljicama Ivi, Anđeli i Mii te svom dečku Tomislavu jer su uvijek bili uz mene i bez kojih ove tri godine ne bi prošle tako lako i zabavno.*

*Veliko hvala mojim roditeljima te bratu, koji su me uvijek podržavali i poticali na rad.*

*Veliko HVALA svima!*

### 1 UVOD

Kao jedan od materijala koji ima najbliži odnos s čovjekom i najskladniji razvoj s okolišem, drvo ima široku primjenu u graditeljstvu i namještaju zbog svojih dobrih ekoloških svojstava i izvrsne termoelektrične izolacije. U usporedbi s drugim uobičajenim građevinskim materijalima, kao što su čelik i beton, drvo ima prednosti male gustoće, visokog omjera čvrstoće i težine, jednostavne obrade, lijepe teksture, bogate boje, dobre elastičnosti i obnovljivi je prirodni resurs. Boja, tekstura i prirodni nedostaci drva važni su čimbenici koji utječu na njegovu komercijalnu vrijednost. Tako je promjena boje površine drva primarni način poboljšanja njegove vrijednosti.

Tradicionalno bojenje drva uglavnom se temelji na bazi kemijskih bojila i pigmentata koji apsorbiraju određene valne duljine vidljive svjetlosti. Kemijske (pigmentne) boje nastaju apsorpcijom svjetlosti u pigmentima, koji su tvari određenog kemijskog sastava. Proizvedene boje variraju ovisno o kemijskoj prirodi pigmenta. Prirodni pigmenti mogu se ekstrahirati iz obojenih tkiva biljaka, vode, školjkaša ili lišajeva odgovarajućim reagensima. Tkiva ili organizmi koji pokazuju samo pigmentne boje nikada nemaju površinski sjaj. Njihova se boja ne mijenja uranjanjem u bilo koji medij koji kemijski ne reagira s pigmentom.

Ekstrakcija kemikalija iz biljaka i životinja i njihova pretvorba u boje i pigmente ima povijest dugu nekoliko tisućljeća. Tek su tijekom posljednjih 150 godina prirodne boje, pigmenti i tinte zamijenjeni, isprva postupno, ali kasnije brzo, proizvodima moderne organske kemije. Iako tradicionalni pristup bojenju olakšava život ljudima, on također ima razne nedostatke, kao što su loša otpornost na svjetlost, nemogućnost recikliranja i zagađenje okoliša. Mnoga bojila sadržavaju otrovne komponente teških metala poput olova i kroma. Što je još važnije, razna pomoćna sredstva za bojenje dodana tijekom bojenja se u velikim količinama prosljeđuju u otpadnu vodu. To može dovesti do loše kvalitete vode i dugotrajne štete za prirodu i okoliš. Zbog nestabilnosti kemikalija, premazi koji sadrže pigmente nemaju veliku trajnost.

Unatoč tome što se kod tradicionalnog bojenja otpornost na svjetlost može poboljšati upotrebom pigmentata, dodavanjem apsorbera svjetla i sl., zagađenje okoliša i dalje ostaje nerješiva stavka. Prema principu generiranja boja, oponašanja prirode te korištenjem strukturnih boja na drvu, mogao bi se temeljno riješiti problem blijedenja obojenog drva kao i zaštita okoliša. Dobivanje strukturne boje za drvo inspirirano je strukturnim bojama koje se nalaze u prirodi, na primjer kod raznih vrsta insekata, paunovom perju ili dragom kamenju, a posljednjih nekoliko godina istražuje se mogućnost primjene strukturnih boja na drvu.

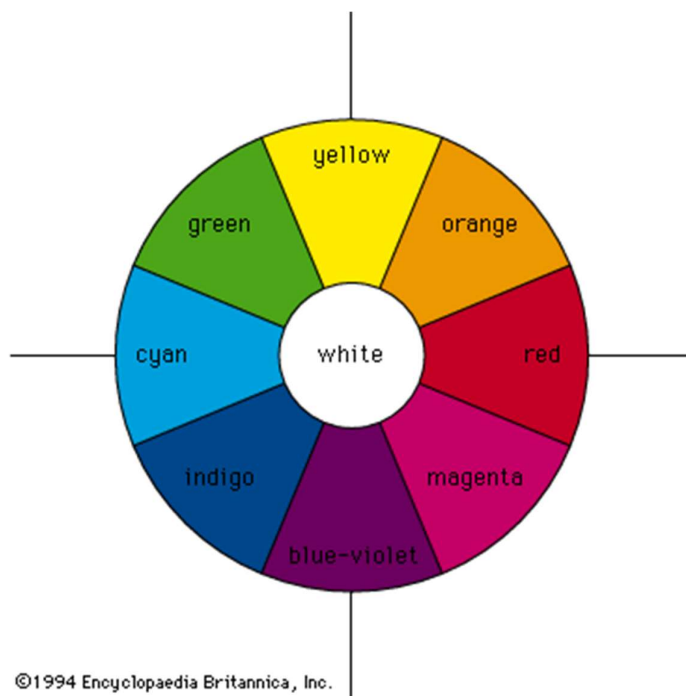
Strukturna boja je boja optičkoga porijekla koja nastaje interakcijama vidljive svjetlosti i mikro i submikro struktura na površini. Preljevanje svjetla u duginim bojama jest fenomen površine da postupno pod određenim kutom promatranja ili kutom osvjetljenja mijenja boju te se može pojaviti u bilo kojem rasponu valnih duljina. Strukturne boje vrlo su zanimljive jer u usporedbi s tradicionalnim bojenjem drva imaju

velike prednosti i bolja svojstva kao što su postojanost boje, održiva i ekonomična proizvodnja, pa čak i višenamjensko djelovanje, što je ekološki prihvatljivo.

U ovom će se radu dati pregled istraživanja o mogućnostima bojenja drva strukturnim bojama, odnosno različitim kompozitnim filmovima koji daju strukturnu boju.

### 2 OPĆENITO O BOJAMA

Boja je vizualna percepcija svjetlosti proizvedena ljudskim okom, mozgom i životnim iskustvom, a svjetlost koju vidimo golim okom postignuta je vidljivim elektromagnetskim valovima. Također, ona je osjet vida što ga izaziva nadražaj mrežnice oka zrakama vidljive svjetlosti, tj. elektromagnetskim zračenjem valnih duljina između 380 i 780 nm. Vidljivu svjetlost najkraćih valnih duljina čovjek normalnog vida doživljava kao ljubičasto (380 – 450 nm), a najveće valne duljine kao crveno (630-780 nm). Prema nekim procjenama, oko može razlikovati oko 10 milijuna boja (Nassau, 2021), a sve potječu od dvije vrste mješavine svjetlosti: aditivne i suptraktivne. Kao što nazivi impliciraju, aditivna smjesa uključuje dodavanje spektralnih komponenti, a suptraktivna mješavina odnosi se na oduzimanje ili apsorpciju dijelova spektra. Dodatno miješanje nastaje kada se zrake svjetlosti kombiniraju. Krug boja, koji je prvi osmislio Newton, još uvijek se široko koristi u svrhu dizajna boja, a također je koristan kada se razmatra kvalitativno ponašanje miješanja svjetlosnih zraka. Na slici 1 prikazan je Newtonov krug boja koji kombinira spektralne boje crvenu, narančastu, žutu, zelenu, cijan, indigo i plavo ljubičastu s nespektralnom magenta bojom (mješavina plavo-ljubičastih i crvenih svjetlosnih zraka), kao što je prikazano na slici. Bijela je u središtu i nastaje miješanjem svjetlosnih zraka približno jednakih intenziteta komplementarnih boja (boja koje su dijametralno suprotne u krugu boja), kao što su žuta i plavo-ljubičasta, zelena i magenta ili cijan i crvena. Međuboje se mogu proizvesti miješanjem svjetlosnih zraka, tako da miješanje crvene i žute daje narančasto, crveno i plavo-ljubičasto daje magentu itd. (Nassau, 2021).



Slika 1. Newtonov krug boja (Nassau, 2021)

Izvor svjetlosti, objekt i promatrač tri su čimbenika koja čine sustav percepcije boja, a izmjene jednog ili više njih promijenit će percepciju boja. Boja ima tri glavna svojstva: ton, zasićenost i svjetlinu. S obzirom na to da boja ovisi i o boji samog objekta i o percepciji promatrača, percepcija boje određena je kako subjektivnim svojstvima vizualnih receptora promatrača tako i objektivnim fizičkim svojstvima reflektirane svjetlosti te orijentacijom obojene strukture. Također, različite životinje mogu imati različite stanice za percepciju boja. One koje ne vide boje ipak mogu otkriti razlike u njihovoj svjetlini. Boja većine objekata rezultat je selektivne refleksije i apsorpcije upadne svjetlosti. Kut upadanja svjetlosti na strukture može utjecati na rezultirajuću boju, a neke se strukture mogu promijeniti iz prozirne u jarko obojene jednostavno promjenom kuta gledanja. Dakle, promatrana boja će se mijenjati s promjenom kuta gledanja (Glover i Whitney, 2010).

Boja u prirodi ima tri glavna izvora: pigmente, strukturne boje i bioluminiscenciju. Strukturna boja je posebna, a to je boja koju proizvode mikro ili nano strukture, a svijetla je i blještava. Strukturna boja rezultat je selektivne refleksije svjetlosti, dok pigmentna boja potječe od selektivne apsorpcije svjetlosti elektronima pigmenta. Slika 2 (c–i) prikazuje različite primjere strukturnih boja u prirodi koje se pojavljuju kod brojnih životinja, uključujući kukce, ptice, mekušce, morske miševе i ribe, i brojne biljke prikazane na slikama 2a i 2b, koje se razlikuju od razmjerno dosadnijeg, difuznog učinka kemijskih pigmenta. U nekim slučajevima strukture mogu promijeniti boju pigmenta. Kao primjer, perje paunovog repa pigmentirano je smeđe, ali zbog svoje strukture izgleda plavo, tirkizno i zeleno, a često se čini i iridescentno (sl. 2d). Dakle, takva boja nije uzrokovana samo strukturom nego je ponekad u kombinaciji s pigmentom (Parker, 2009).

Najčešći mehanizmi nastajanja (uzrokovanja) strukturnih boja su interferencija filma, difrakcijska rešetka, raspršenje i fotonički kristali. O fizikalnim mehanizmima nastajanja strukturnih boja više će se govoriti u sljedećem poglavlju.

Strukturna boja također se može kategorizirati kao iridescentna ili neiridescentna. Široko definirano, površine čija se boja mijenja s kutom gledanja nazivaju se iridescentne (preljevne) boje, dok neiridescentne (nepreljevne) boje ostaju na izgled slične, bez obzira na kut promatranja. S gledišta fizičkih mehanizama, i interferencija i difrakcija mogu proizvesti iridescentne boje, a neki oblici raspršenja proizvode neiridescentne strukturne boje jer potječu od strukture. Cvijeće je drugačije. Ono izgleda jarkih boja jer selektivno reflektira određene valne duljine svjetlosti, koje su vidljive životinjama oprašivačima, a obično i ljudima (sl. 2a). Plava iridescencija prevladava u paprati sličnim tropskim podzemnim biljkama iz roda *Selaginella* (sl. 2b). Ljuske na krilima mnogih leptira i moljaca (*Lepidoptera*) proizvode upečatljive preljevne boje interferencijom, difrakcijom, raspršenjem ili 3-D fotoničkim kristalima (Kinoshita i sur., 2008).

Zbog evolucijskih prednosti biljaka i životinja, u prirodi su relativno rano postojale strukturne boje zahvaljujući načinu na koji svjetlost stupa u interakciju s periodičkim strukturama. Strukturne boje mogu pružiti nekoliko funkcija, kao što su uočljivost (kao

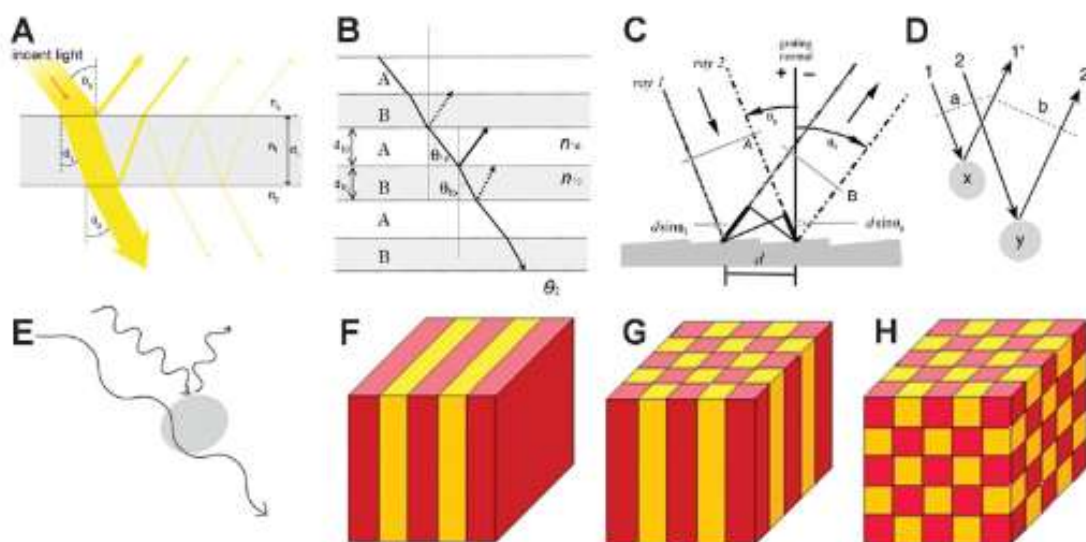




### 3 FIZIKALNE OSNOVE STRUKTURNIH BOJA U PRIRODI

Ovisno o međudjelovanju vidljive svjetlosti i mikrostrukture, strukturalna boja može se proizvesti putem više mehanizama. Najčešći su: refleksija na tankim i višeslojnim filmovima (interferencija), difrakcijske rešetke, raspršenje i fotonički kristali. Na slici 3, prikazane su sheme tih najčešćih fizikalnih mehanizama nastajanja strukturalnih boja u prirodi. Detalji pojedinog mehanizma opisani su u daljnjim potpoglavljima. Ponekad se stvarni izgled prirodne strukturalne boje može postići kombinacijom različitih fizikalnih mehanizama. Na primjer, u leptiru roda *Morpho* pronađena je interferencija višeslojnog filma u okomitom smjeru i difrakcijska rešetka u vodoravnom smjeru (Sun i sur, 2013).

Generalno, navedeni optički fenomeni nastajanja strukturalnih boja mogu se klasificirati u dvije skupine mehanizama interakcije svjetlosti s materijom: (1) raspršenje od električki malih čestica i (2) Braggov zakon koji pokazuju periodičke strukture (Dushkina i Lakhtakia, 2013).



Slika 3. Prikaz fizikalnih mehanizama nastajanja strukturalnih boja: (a) interferencija na tankom filmu, (b) interferencija na višeslojnom filmu; (c) difrakcijska rešetka; (d i e) svjetlosno raspršenje (koherentno i inkoherentno); i (f–h) fotonički kristali (1-D, 2-D, 3-D). Boje odgovaraju materijalima s različitim indeksima loma (Sun i sur, 2013).

Prirodne boje uglavnom potječu od interferencije filma koja uključuje interferenciju tankog filma i interferenciju više filmova. Mehanizam difrakcijske rešetke nalazi se u, na primjer, sjemenskim račićima, mekušcu *Halictis Glabra* i cvijetu *Hibiscus trionum*). Raspršenje uključuje koherentno i nekoherentno raspršenje. Dobro poznati primjeri koherentnog raspršenja uključuju boje koje proizvode sjajne iridescentne ljuske leptirovih krila i perje ptica kao što je paunov rep. Primjeri boja koje proizvode fotoničke kristalne strukture uključuju opalnu boju u kornjaša i iridescentne bodlje u morskog miša. Promjene boje događaju se kroz strukturalne promjene za kamuflažu, predatorstvo, signalnu komunikaciju i izbor spola.

Mehanizmi odgovorni za stvaranje strukturalnih boja sažeti su u sljedećim poglavljima. Također, prikazani su i primjeri bioinspiriranih metoda izrade i primjene strukturalnih boja (Sun i sur, 2013).

#### **Interferencija filma**

Većina materijala ima pigment koji materijalu daje obojenje, a promjena nijanse s različitim kutovima gledanja i osvjetljenja postiže se slojevima polutransparentnog ili transparentnog materijala, što rezultira različitim optičkim efektima. Ovi efekti nastaju zbog interakcije svjetlosti s površinama različitih materijala, pri čemu dolazi do apsorpcije, refleksije, transmisije i interferencije svjetlosti, čime se mijenja vidljiva valna duljina svjetlosti. Ako materijal nema pigmente, interferencija i difrakcija upadne bijele svjetlosti bit će odgovorni za percepciju boje. Ovisno o strukturi površine materijala i broju transparentnih ili polutransparentnih slojeva dobiveni efekt možemo podijeliti u nekoliko kategorija. Interferencija na filmu u biti uključuje interferenciju na tankom filmu i interferenciju na višeslojnom filmu (Kinoshita i sur, 2008).

#### **Interferencija na tankom filmu**

Dobro poznati primjer strukturalne boje uzrokovane interferencijom na tankom filmu je mjehurić od sapunice koji se prelijeva u iridescenentnim bojama. Interferencija na tankom filmu nalazi se u prirodi, gdje se svjetlost reflektira i interferira s gornje i donje granice filma. Reflektivnost tankog, neupijajućeg sloja debljine  $d_1$  s indeksom loma  $n_1$ , vezanog s dva polubeskonačna medija s indeksom loma  $n_0$  i  $n_2$ , može se odrediti teoretski zbrajanjem amplituda svih svjetlosnih zraka koje napuštaju sloj u refleksiji, a te su zrake mogle izazvati višestruke refleksije unutar sloja (Sl. 3a). U slučaju mjehurića od sapunice, uvjet za konstruktivnu interferenciju postaje (Kinoshita i sur, 2008):

$$2n_1d_1\cos\theta_1 = (m - 1/2) \lambda$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina koja daje maksimalnu refleksiju,  $m$  je pozitivan cijeli broj,  $d_1$  je debljina tankog filma,  $n_1$  je indeks loma, a  $\theta_0$  i  $\theta_1$  su kutovi upada i loma, redom. Kada se koristi s antirefleksnim premazima, jednadžba konstruktivne interferencije tankog filma postaje (Kinoshita i sur, 2008):

$$2n_1d_1\cos\theta_1 = m \lambda .$$

#### **Interferencija na višeslojnom filmu**

Interferencija na višeslojnim filmovima kvalitativno se shvaća kao spajanja više tankih optičkih filmova različitih indeksa lomova u jednu cjelinu. Interferencija na višeslojnim filmovima uobičajena je kod životinja. Strukture višeslojnih filmova koje susrećemo u živom svijetu mogu biti prilično složene: kod kornjaša *Chrysinia resplendens*, na primjer, minimalno 120 slojeva naslagano je kako bi se proizvela živa metalik zlatna boja. Razmotrimo dva sloja označena kao A i B s debljinama  $d_{1a}$  i  $d_{1b}$  te indeksima loma  $n_{1a}$  i  $n_{1b}$ , redom, kako je prikazano na slici 3b. Za  $n_{1a} > n_{1b}$ , konstruktivna smetnja javlja se kada je (Kinoshita i sur, 2008),

$$2(n_{1a}d_{1a}\cos\theta_{1a} + n_{1a}d_{1b}\cos\theta_{1b}) = m\lambda$$

ili

$$m\lambda = 2n_jd_j$$

gdje  $j$  označava odgovarajući sloj. Ako je optička razlika putanje jednaka  $(m' + 1/2)\lambda$  kada dođe do konstruktivne interferencije, tada jednadžba postaje,

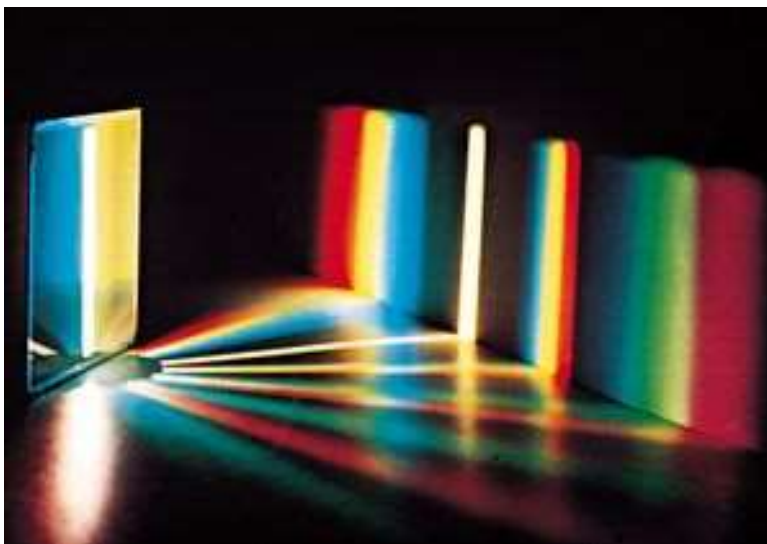
$$(m' + 1/2)\lambda = 2n_jd_j$$

gdje je  $m'$  pozitivan broj. Pri normalnom upadu svjetlosti i  $m' = 0$ , jednadžba se pojednostavljuje do  $\lambda/4 = n_jd_j$ , stoga je četvrtvalni skup idealan za višeslojni raspored. (Kolle 2011). Odnosno, kada su debljine slojeva približno veće od  $\lambda/4$  mjernog snopa i filmovi su prozirni, to se naziva idealnim višeslojnim. Ako se razmak ovih slojeva približi jednoj četvrtini valne duljine vidljive svjetlosti ( $\sim 380\text{--}750$  nm), jedna ili više boja će biti proizvedena konstruktivnom interferencijom. Ako dimenzije sustava odstupaju od četvrtvalnog stanja (tj. da stanje nije jednako za sve slojeve), tada je reflektor, u teoretskom smislu, poznat kao neidealni višeslojni (može biti „idealni“ za neke prirodne situacije) (Sun i sur. 2013; Parker, 2000). Dakle, u usporedbi s interferencijom na tankom filmu, boje proizvedene interferencijom na višeslojnom filmu svjetlije su, šarenije i zasićenije, a njihovi oblici su raznolikiji. Na primjer, zeleni kornjaš *Callodes grayanus* pokazuje jaku refleksiju zelene valne duljine zbog jednolike periodične interferencije s više filmova (Kolle 2011).

#### **Difrakcijska rešetka**

Interferencija se također povezuje s difrakcijom, još jednim fenomenom koji proizvodi boju. Difrakcija svjetlosti je valna pojava pri kojoj se svjetlosni val ogiba iza ruba zapreke i ulazi u područje geometrijske sjene. Kada monokromatski snop svjetlosti padne na jedan rub, stvara se niz svijetlih i tamnih traka, a s bijelom svjetlošću pojavljuje se niz boja sličan Newtonovom nizu boja prikazanom na slici 4 (Nassau, 2021).

Tako je 1818. godine u jednom fizikalnom laboratoriju razvijena druga vrsta fizikalne strukture sa svojstvima refleksije, difrakcijska rešetka, a do 1995. nije bilo poznato da postoji u prirodi. To je površina koja je periodički naborana u nekom smjeru duž površine (Parker, 2004). Difrakcijske rešetke postale su vrlo bitne u znanstvenom i komercijalnom svijetu optike. One su odgovorne za metalik obojene holograme koji se nalaze na kreditnim karticama ili papire za zamatanje u obliku folije, a sada se pojavljuju na poštanskim markama i novčanicama jer se ne mogu krivotvoriti (Sun i sur., 2013).



Slika 4. Prikaz difrakcijske rešetke (Nassau, 2021)

Osnovni fizikalni mehanizam rešetke isti je kao i onaj kod višeslojnog filma, osim orijentacije periodičnosti. Na slici 3c, dvije paralelne zrake, označene s 1 i 2, upadaju na rešetku s jednakim razmakom,  $d$ , i međusobno su u fazi na fronti vala  $A$ . Nakon difrakcije, načelo konstruktivne interferencije podrazumijeva da su te zrake u fazi na difraktiranoj valnoj fronti  $B$  ako je razlika u njihovim duljinama puta,  $\sin\theta_0 + \sin\theta_3$ , cijeli broj valnih duljina. Ovo pak dovodi do jednadžbe rešetke (Palmer u Loewen, 2005)

$$m\lambda = d (\sin\theta_0 + \sin\theta_3)$$

gdje su  $\theta_0$  i  $\theta_3$  upadni i difrakcijski kutovi, koji upravljaju položajima kuta glavnih maksimuma intenziteta kada je svjetlost valne duljine  $\lambda$  difraktirana od rešetke razmaka utora  $d$ . Ovdje je  $m$  difrakcijski red (ili spektralni red), koji je cijeli broj  $d = 175 \text{ nm}$  kritično je razdoblje za raspon ljudskog vida boja: za razdoblja manja od ovoga, postoji rešetka nultog reda, s periodom prekratkom da bi se proizveli redovi difrakcije koji nisu zrcalni redovi  $m = 0$ . Kada je  $m = 0$ , rešetka djeluje kao zrcalo, a valne duljine nisu odvojene (Vigneron i Simonis, 2010). To dovodi do zakona refleksije  $\theta_0$  i  $\theta_3$  i jednadžba se mijenja u

$$m\lambda = 2d \sin\theta_0.$$

Koherentna svjetlost koju emitira svaki prorez superponira se na određenu ravninu svjetlosnog polja u određenom smjeru. Kao rezultat svjetlosti emitirane iz svakog utora tijekom faze interferencije točaka koje su međusobno različite, dolazi do djelomične ili potpune destruktivne interferencije. Međutim, razlika putanje između svjetlosti iz susjednih proreza jednaka je integralnoj višestrukoj valnoj duljini, faze će se zbrojiti i konstruktivno doći će do pojačanja. Za veće vrijednosti perioda javlja se difrakcija, prvo pri velikim upadnim kutovima, emitirajući ljubičastu boju (Sun i sur, 2013).

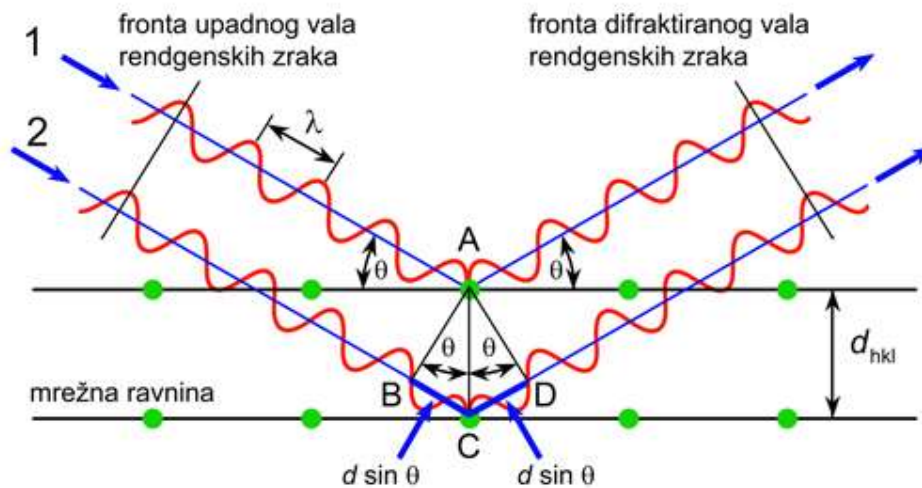


### Braggov zakon

Koncept Braggovog zakona pojavio se 1912. iz istraživanja difrakcije X-zraka na kristalnim čvrstim tvarima, a primjenjuje se i na elektromagnetiku. Fotoničku strukturu se može predstaviti kao skup diskretnih i identičnih paralelnih ravnina, odvojenih udaljenošću  $d$ , i nagnutih pod kutom jednakim kutu vektora širenja vala upadne svjetlosti (kut  $\theta$ ). Ako bijela svjetlost upada koso na fotoničku strukturu, tada se svjetlost slobodnog prostora valne duljine

$$\lambda = (2d \sin\theta)/m, (m = 1,2,3, \dots).$$

zrcalno reflektira zbog konstruktivne interferencije između susjednih ravnina. Ova kutna selektivnost Braggovog fenomena (često nazvana difrakcija) glavni je uzrok strukturne boje, kao što pokazuju periodične višeslojne strukture – koje se ponekad nazivaju Braggovi filteri (Dushkina i Lakhtakia, 2013).



Slika 5. Prikaz difrakcije po Braggovom zakonu (Matković-Čalogović, i sur., 2020)

Dakle, Braggov zakon opisuje vrijednosti kutova za koherentno i nekoherentno raspršenje iz kristalne rešetke. Kada se upadno rentgensko zračenje sudari s kristalnom rešetkom na specifičnim mjestima, zrake se reflektiraju ili difraktiraju od tih mjesta. Kako je prikazano na slici 5, Dvije paralelne zrake 1 i 2 upadaju na skup mrežnih ravnina kristala pod kutom  $\theta$ . Razmak između mrežnih ravnina je  $d$ . Zraka 2 prijeđe dulji put od zrake 1 i to za  $BC + CD$ . Kad je razlika duljine puta jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine upadnih zraka, “reflektirane” su zrake u fazi pa dolazi do konstruktivne interferencije. Kut “refleksije” tad je jednak upadnom kutu. Naravno, refleksije nema. To je samo najjednostavniji opis difrakcije zraka na mrežnim ravninama zapsjednutih atomima (Matković-Čalogović, i sur., 2020).

Difrakcijske rešetke daju još jednu jednostavnu i naširoko korištenu manifestaciju Braggovog zakona (Joannopoulos i sur., 1995). Najčešće, difrakcijska rešetka je periodično valovita ploča od metala koja je puno deblja od dubine sloja. Kada monokromatsko svjetlo pada na rešetku pod kutem  $\theta$  u odnosu na srednju ravninu

rešetke, tada se reflektirano svjetlo širi u, vjerojatno, više od jednog različitog smjera. Ovi smjerovi su usmjereni pod određenim kutovima prema formuli:

$$\theta_m = (\cos \theta + m \lambda/d), (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

gdje je  $d$  period rešetke. Zrcalni smjer je kod  $m = 0$ . Samo je nekoliko kuteva  $\theta_m$  predviđenih navedenom jednačinom realno opisano (tj.  $|\cos \theta| \leq 1$ ), odnosno postoji samo konačan broj nezrcaljenih pravaca (Dushkina i Lakhtakia, 2013).

Periodičnost ne mora biti jednodimenzionalna. Može postojati u dvije dimenzije kao i u tri dimenzije. Za optičke svrhe, možemo reći da tenzor relativne permitivnosti periodičkog materijala ima određene periodičke simetrije. Danas se ti materijali nazivaju fotoničkim kristalima koji su detaljnije objašnjeni kasnije.

#### **Raspršivanje svjetlosti**

Kada svjetlost pogodi fine čestice ili nepravilnu površinu, ona se skreće u svim smjerovima i kaže se da se raspršuje (Nassau, 2021). Raspršenje svjetlosti obično se koristi u prirodi za dobivanje plave boje. Izraz raspršenje općenito znači interferenciju svjetlosti različitih valnih duljina koja se reflektira od raspršujućih objekata bilo na konstruktivan ili destruktivan način (Prum i sur., 2006; Zobl i sur., 2011). Najjednostavnija klasifikacija mehanizama za proizvodnju strukturne boje koristi pojmove koherentnog raspršenja svjetlosti (interferencija, pojačanje, refleksija tankog filma i difrakcija, slika 3d) ili nekoherentnog (Rayleighovo, Tyndalovo i Miejevo raspršenje, slika 3e) (Prumm i Torres, 2003; Joannopoulos i sur., 2008; Prum i sur., 2004). Kod koherentnog raspršenja postoji određeni fazni odnos između nadolazećih i raspršenih valova, dok kod nekoherentnog raspršenja to nije slučaj. Tradicionalno, Tyndalovo raspršenje koristi se za označavanje nekoherentnog raspršenja na malim česticama blizu veličine vidljivih valnih duljina, dok se Rayleighovo raspršenje koristi za označavanje nekoherentnog raspršenja na svim malim česticama sve do veličine molekule. Miejevo raspršenje, što je matematički ispravan opis raspršenja svjetlosti, točnije opisuje raspršenje male veličine čestica (Sun i sur., 2013).

Kada su čestice koje se raspršuju vrlo male u usporedbi s valnom duljinom svjetlosti, intenzitet odnosno jačina raspršenja proporcionalna je sa šestom potencijom veličine čestica i obrnuto proporcionalna s četvrtom potencijom valne duljine. (Rayleighovo raspršenje). Zbog toga se svjetlost na plavom kraju spektra raspršuje mnogo intenzivnije od one na crvenom kraju. Svjetlost Sunca raspršuju čestice prašine i nakupine molekula plina, a raspršene plave zrake koje se vide na tamnoj pozadini svemira uzrokuju da nebo izgleda plavo. Pri izlasku i zalasku sunca, kada sunčeva svjetlost putuje najdalje, gotovo sve plave zrake su raspršene, a svjetlost koja dopire izravno do Zemlje vidi se kao pretežno crvena ili narančasta. Raspršivanje također uzrokuje taj primjer rijetkih pojava, plavi Mjesec (vidljiv kada šumski požari proizvode oblake sastavljene od malih kapljica organskih spojeva). Većina plavih i zelenih ptičjih perja uključuje raspršivanje, kao i mnoga životinjska i neka biljna plava perja. Rasipanje također proizvodi plavu boju očiju, posebno intenzivno plave oči većine dojenčadi, čiji žuti do tamno-smeđi pigmenti, poput melanina, još nisu potpuno

formirani, tako da se samo plavo vidi na tamnoj unutrašnjosti oka. Ako se veličina raspršujućih čestica približava valnoj duljini svjetlosti ili je premašuje, primjenjuje se složena Miejeva teorija raspršenja i objašnjava druge boje osim plave; budući da bijela svjetlost sadrži sve vidljive valne duljine, raspršena je u najvećim veličinama, kao u magli i oblacima (Nassau, 2021).

Iridescentne boje nastaju koherentnim raspršenjem, ali koherentno raspršenje ne proizvodi uvijek takve boje. Postoje tri glavne vrste koherentno raspršujućih nanostrukture: laminarne (pločaste), poput kristala, i kvazi-uređene. Laminarne nanostrukture i nanostrukture slične kristalima obično proizvode iridescenciju, koja je odsutna ili je manje uočljiva u kvazi-uređenim nanostrukturama. Nasuprot tome, nekoherentno raspršenje ne daje iridescenciju (Sun i sur, 2013).

#### **Fotonički kristali**

Fotonički kristali još su jedan važan izvor strukturnih obojenja, to su periodične strukture u 1-D, 2-D ili 3-D uređenim rešetkama koje mogu kontrolirati širenje svjetlosti na način na koji atomski kristali kontroliraju elektrone (sl. 3f–h). Najopćenitiji koncept fotoničkih kristala, koji pokriva sve slučajeve, je periodična optička struktura stupnjevanog indeksa, koja se može definirati kao bilo koji neapsorbirajući medij koji je nepromjenjiv prema translacijama kristalne rešetke. Fotonički kristali mogu se smatrati posebnim slučajem kompozita, izgrađenog od dva materijala s indeksima loma  $n_1$  i  $n_2$ , karakteriziran indeksom loma nepromjenjivim u odnosu na prostorne translacije kristalne rešetke, dok je 1-D fotonički kristal samo interferencija tankog filma (Braggova zrcala) (Sun i sur, 2013). Primjeri boja koje proizvode fotoničke kristalne strukture uključuju opale (opalescentne boje) i iridescentne boje.

Ovi materijali pokazuju fotonički pojasni razmak, tj.  $\lambda$ -raspon u kojem nije dopušteno širenje svjetlosti kroz fotonički kristal u određenom smjeru (Martín-Palma i Lakhtakia, 2010). Jednodimenzionalni fotonički kristal beskonačne debljine ne pokazuje potpuni razmak između pojaseva, što znači da ne postoji  $\lambda$ -raspon, koliko god on bio uzak, u kojem je širenje inhibirano u svim smjerovima. Dvodimenzionalni i trodimenzionalni fotonički kristali pokazuju mnoge nepotpune pojasne razmake. Potpuni pojasni razmak moguć je u nekim trodimenzionalnim fotoničkim kristalima (Dushkina i Lakhtakia, 2013). Većina fotoničkih kristala proizvedena je umjetno. Valna duljina svjetlosti mora biti usporediva s periodičnošću fotoničkog kristala da bi se pokazao Braggov fenomen i razmak između pojaseva (Martín-Palma i Lakhtakia, 2010). Za vidljive učinke, konstanta rešetke mora biti u rasponu od 100 nm – 1  $\mu$ m, što se može postići konvencionalnim tehnikama nanoprodukcije i samoudruživanja.

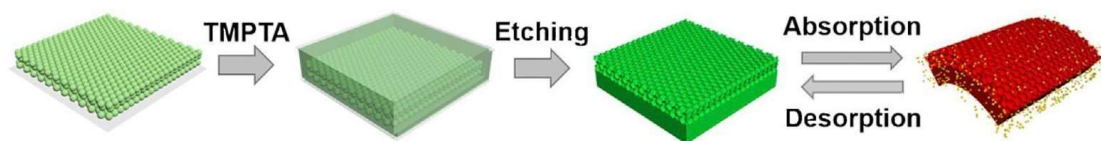
Prirodni fotonički kristal je opal, koji nastaje spontanom organizacijom koloidnih silicijevih kuglica na kristalnoj rešetki (Joannopoulos i sur., 1995). Zbog Braggove refleksije opali pokazuju „opalescentne“ boje. S fizikalnog gledišta mogu se smatrati nepotpunim fotoničkim kristalima. Smatra se da svesmjerni fotonički kristali potiskuju gustoću fotoničkih stanja u određenim frekvencijskim prozorima. Po analogiji sa strukturom elektronskog energetskog pojasa takvi prozori se također nazivaju



### 3. FIZIKALNE OSNOVE STRUKTURNIH BOJA

"fotonički razmaci između pojaseva" (PBG). Takvi materijali potencijalno nude jedinstvena optoelektronička svojstva. Za fotoničke kristale koji posjeduju duboku modulaciju dielektričnog kontrasta, predviđeni su fenomeni koji se protežu daleko izvan jednostavnog Braggovog raspršenja (Iller i sur. 2000).

Periodični nizovi mikronskih šupljina u krilima mnogih kornjaša, kao što je japanski dragulj *Chrysochroa fulgidissima*, optički funkcioniraju kao inverzni opali (Adachi i Matsubara, 2000). Također, i opali i inverzni opali mogu se izrađivati i umjetno (Dushkina i Lakhtakia, 2013). Primjerice kameleon mijenja boju zbog interferencije i refleksije svjetlosti. Riječ je o pojavi koju kemičari poznaju odavno: živin oksid (HgO) je žuti prah ako se istaloži iz otopine, a crveni ako se pripreme žarenjem žive na zraku. Srebro je pak posve crno ako se rasprši u sitne čestice. Sve navedeno događa se zbog različite veličine čestica. Na toj se pojavi, disperzivnih (ili strukturnih) boja, temelji i ljepota opala, minerala (poludragulja) koji se sastoji od hidratiziranih čestica kvarca, dakle čestica silicijeva dioksida s više ili manje vode, no postoji i inverzni opal.

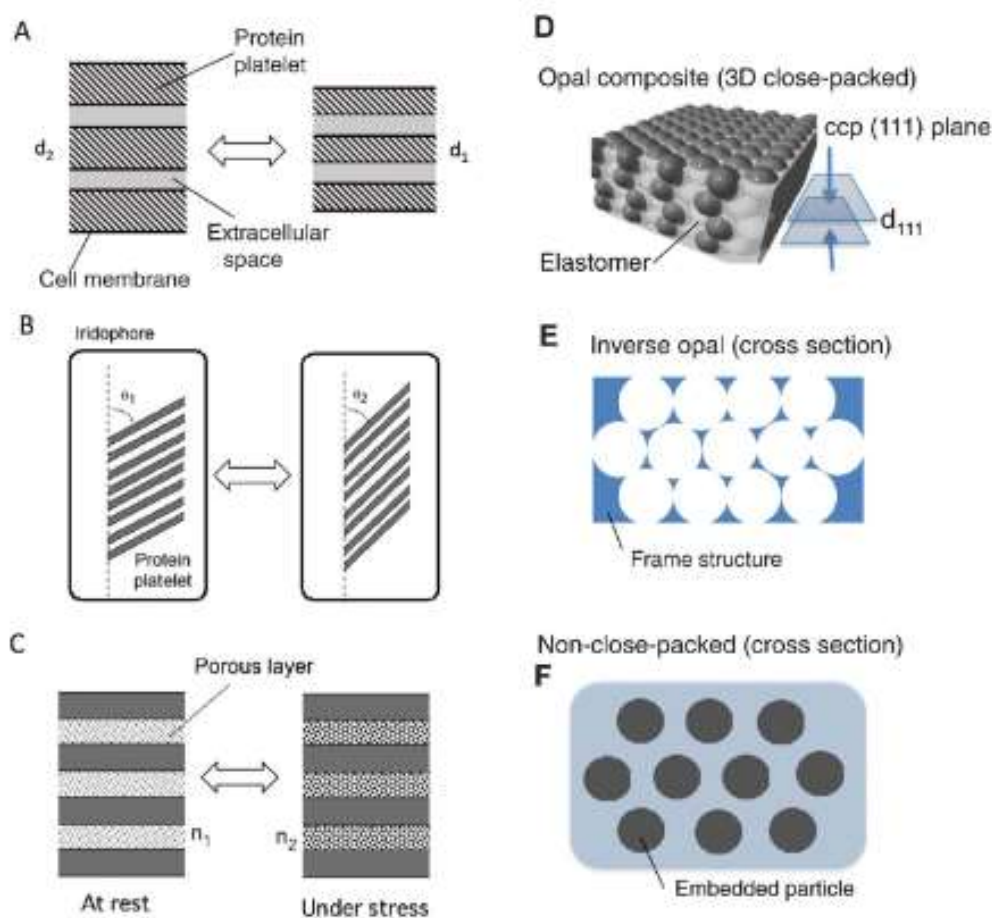


Slika 6. Izrada inverznih opalnih filmova: shematski prikaz pripreme polimera strukturne boje i mehanizma promjene strukturne boje stimulirane organskim otapalom (Raos, 2019)

Inverzni opal nije mineral, čak ni  $\text{SiO}_2$ , nego neka vrsta pjene, a naziva se opalom jer se radi od umjetnog opala. Prvo se istalože čestice silicijeva dioksida određene veličine, a potom se talogu doda TMPTA (trimetilolpropan-triakrilat) koji se potom polimerizira ultraljubičastim zračenjem u PTMPTA. Tako nastaje disperzija čestica silicijeva dioksida u polimernoj masi. Masa se zatim jetka fluorovodičnom kiselinom koja je, kako je poznato, jedino kemijsko sredstvo koje otapa kremen i staklo (Slika 6). Na kraju se dobiva šupljikava tvar koja reflektira svjetlost, a pri refleksiji svjetlost zbog interferencije mijenja boju (Raos, 2019).

## 4 MEHANIZMI PROMJENE BOJE U NEKIM ŽIVIM ORGANIZMIMA

Promjena u strukturama rezultirat će promjenama boje koje se nalaze u organizmima za kamuflažu, predatorstvo, signalnu komunikaciju i izbor spola. Na primjer, ribe, glavonošci, ptice, kornjaši i leptiri prolaze kroz promjenu boje na temelju interferencije na višeslojnim filmovima i fotoničkim kristalima (Sun i sur., 2013).



Slika 7. Mehanizmi promjene boje u živim bićima: interferencija na višestrukim filmovima (a–c): (a) širenje i kompresija izvanstaničnog prostora između proteinskih pločica u glavonožaca, (b) nagnuta proteinska pločica u iridoforu neonske tetra ribe, (c) mijenjanje indeksa loma poroznog sloja upijanjem tekućine na oklop bube; strukture fotoničkih kristala difrakcijom vidljive svjetlosti (d–f): (d) opalni kompozit izrađen iz 3D tijesno pakiranih koloidnih kuglica povezanih elastomerom, (e) inverzni opal izrađen iz okvirne strukture iz mekog materijala – ovdje opal djeluje kao predložak za mekani materijal, (f) netijesno pakirani koloidni kristal ugrađen u meki materijal, obično hydrogel (Sun i sur., 2013)

Za temeljni mehanizam interferencije višeslojnih filmova, kut loma na različitim slojevima  $\theta_{1a}$  i  $\theta_{1b}$  u sljedećoj jednadžbi može se dobiti iz Snellova zakona:

$$n_{1a} \sin \theta_{1a} = n_{1b} \sin \theta_{1b} = n_0$$

gdje je  $\theta_0$  upadni kut iz zraka,  $n_{1a,b}$  su indeksi loma, a  $\theta_{1a,b}$  su kutovi loma (indeksi predstavljaju indeks sloja). Najveća valna duljina refleksije  $\lambda_{max}$  pod kutom  $\theta_0$  može se izraziti kao (Fudouzi, 2011),

$$m \lambda_{max} = 2 \left( d_{1a} \sqrt{n_{1a}^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0} + d_{1b} \sqrt{n_{1b}^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0} \right)$$

kada je tvar osvijetljena bijelim svjetlom, vidimo određenu boju ako je odbijena svjetlost samo određenog raspona valnih duljina vidljiva našim očima (380 nm–770 nm) (Kinoshita i sur., 2008). Različite valne duljine elektromagnetskih valova rezultiraju različitom percepcijom boja ljudskog oka, tako primjerice 770–622 nm opažamo kao crveno; 622–597 nm kao narančasto; 597–577 nm žuto; 577–492 nm zeleno; 492–455 nm indigo; i 455–350 nm ljubičasto. Dakle, promjena valne duljine ( $\lambda$ ) dovest će do percepcije promjene boje. Iz jednadžbe je lako razjasniti da su  $n$ ,  $d$  ili  $\theta_0$  povezani s optičkim putem u višeslojnom filmu i stoga dovode do pomicanja vrhova interferencije na različitim valnim duljinama  $\lambda$  (Liu i sur., 2012; Fudouzi, 2011).

Slika 4a–c ilustrira varijacije od  $n$ ,  $d$  i  $\theta$  što rezultira promjenama boje u glavonožaca (širenje i kompresija izvanstaničnog prostora između proteinskih pločica), neonskih tetra riba (naginjanje proteinskih pločica) i kutikula zlatice (mijenja indeks loma poroznog sloja pomoću upijajuće tekućine). Za temeljni mehanizam 3-D fotoničkih kristala, boja također ovisi o indeksu loma, kutu nagiba i udaljenosti između ravnina kubičnog tijesnog pakiranja (CCP) (111). Reflektirana valna duljina  $\lambda$  izražena je kombinacijom Bragove jednadžbe sa Snellovim zakonom (Kinoshita i sur., 2008):

$$m \lambda = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta_0}$$

Ovdje je  $m$  pozitivan cijeli broj,  $d_{111}$  je udaljenost između ravnina CCP (111),  $n_{eff}$  je prosječni indeks loma i  $\theta_0$  je upadni kut. Iz navedene jednadžbe strukturalna boja se može promijeniti kontroliranjem tri parametra:  $d_{111}$ ,  $n_{eff}$  i  $\theta_0$ .

Zapravo, u 3-D fotoničkim kristalima, najlakša metoda za promjenu boje je promjena  $d_{111}$ . Slika 7d–f prikazuje tri tipa strukture mekih materijala na bazi koloida koji pokazuju strukturalnu boju koja se može prilagoditi difrakcijom vidljive svjetlosti: opalni kompozit (3-D zbijeni) (slika 7d), inverzni opal (slika 7e) i ne - tijesno pakirani koloidni kristali ugrađeni u meki materijal, obično hidrogel (sl. 7f), svi oni mogu promijeniti boju podešavanjem vrijednosti  $d_{111}$ . Elastomer u opal kompozitu igra važnu ulogu u reverzibilnom podešavanju koloidne kristalne rešetke kao što je prikazano na slici 7d. Korištenjem opala kao predloška, može se proizvesti inverzna opalna struktura, koja pokazuje poroznu morfologiju i podesivu boju kao što je prikazano na slici 7e. Na slici 7f, prikazan je koloidni kristal umetnut u poli(N-izopropilakrilamid) hidrogel, čiji je razmak rešetke izmijenjen faznim prijelazom izazvanim temperaturom u hidrogelu (Sun i sur., 2013).

### 5 STRUKTURNE BOJE INSPIRIRANE PRIRODOM

Niz strukturnih boja koje se danas nalaze u životinjama i biljkama rezultat su milijuna godina evolucije (Parker, 2000). Strukturna boja je bitna značajka brojnih životinja i biljaka (Ingram i Parker, 2008; Wilts i sur., 2011). Mikro- ili nanostrukture, kao što su dlaka, krzno, ljuske, filamenti, koža, šipke, školjke i egzoskeleti odgovorni su za strukturnu boju. Razumijevanje mehanizama nastajanja strukturnih boja u prirodi nadahnulo je biomimetičare na razvitak različiti optičkih premaza, boja, kozmetike, tekstila i uređaja protiv krivotvorenja (Vigneron i sur., 2007). Jedan od pristupa optičkoj biomimetici usredotočuje se na upotrebu konvencionalnih inženjerskih metoda za izradu izravnih analogija koji se nalaze u prirodi. Drugi je pristup oponašanje onoga što se nalazi u prirodi i implementacija s drugim materijalima, što dovodi do procvata novog područja istraživanja koje uključuje biomimetiku kroz stanične kulture.

Pojam biomimetika koji je uveo Schmitt izveden je iz bios, što znači život (grčki) i mimesis, što znači oponašati. Ova znanost temelji se na uvjerenju da priroda slijedi put najmanjeg otpora (najmanji utrošak energije), dok često koristi najuobičajenije materijale za postizanje zadatka. Biomimetika bi, idealno, trebala biti proces uključivanja načela koja promiču održivost slično kao što to čini priroda od upotrebe sirovina do mogućnosti recikliranja (Bello i sur., 2020). Dakle, biomimetika je ispitivanje prirode, njezinih modela, sustava, procesa i elemenata koje treba oponašati ili nadahnuti kako bi se riješili ljudski problem (Fratzl i Weinkamer, 2007). Sličan pojam je "biomimikrija", ili tzv. imitacija prirode, koja je definirana kao kopiranje ili prilagodba ili izvođenje iz prirode.

Postoje i već su dostupni neki biomimetički materijali koji su replicirali površinsku strukturu životinja, kao što su tekstil, kozmetika, školjke vozila, tehnologije protiv krivotvorenja (na novčanicama, kreditnim i debitnim karticama i robnim markama), optički filtri i optički sigurnosni uređaji. Strategija strukturnih boja ne samo da nam može pomoći da dobijemo uvid u biološku funkcionalnost strukturnog obojenja, već također može nadahnuti dizajn novih umjetnih optičkih uređaja (Sun i sur., 2013).

#### 5.1 Biomimetički materijali

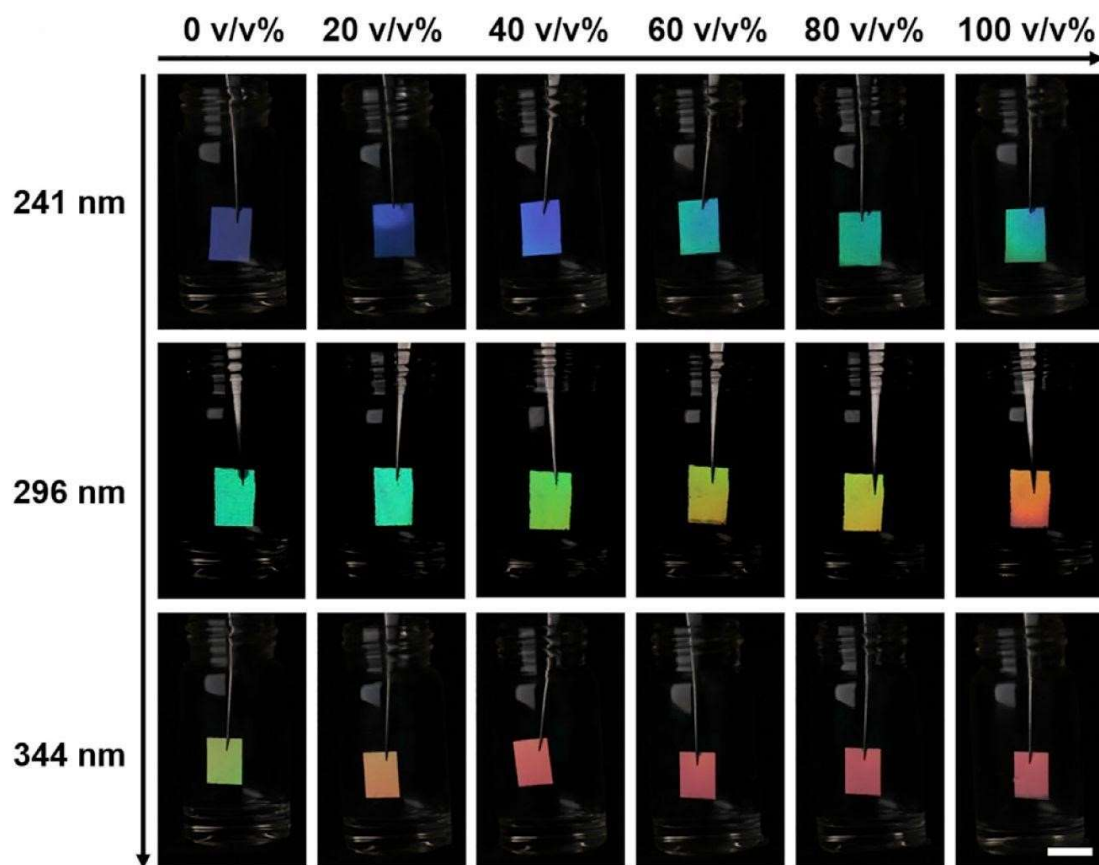
Biomimetički materijali su materijali koji su se razvili inspirirani prirodom. Prirodne strukture razvile su mnoge inspirativne primjere koje je čovjek koristio. Uobičajeni primjeri su struktura pčelinjeg saća u košnici, struktura vlakana drveta, paukova svila, sedef, kost i ježeve iglice (Bello i sur., 2020).

Jedan od najpoznatijih primjera izravne biomimetičke primjene je dodavanje sjaja vlaknima koja potječu od interferencije na višestrukim filmovima Morpho leptira (Saito i sur., 2009). Priroda je puna izvrsnih primjera gradnje vlaknima. Još očitiji primjer je u paučini koju čine određene vrste pauka. Oni se sastoje od kratkih nepravilnih niti gotovo raspoređenih vlakana nasumično, dok su paučine koje prave druge vrste pauka pravilne, elegantne i složene. Biljke i stabla pružaju druge izvrsne primjere vlaknastih struktura. U mnogim slučajevima, vlakna su raspoređena ili usmjerena na način da se strukturi daju željena mehanička svojstva. Dobar primjer je kokosova palma. Kokosovo

vlakno dobiveno iz ljuske sjemena dobro je poznato i koristi se za presvlake podova, punila za madrace i drugo. Među ostalim vlaknima pronađenim na kokosovoj palmi, slojevi vlakana u omotaču lista (baza stabljike lista pričvršćena za deblo) s vlaknima u izmjeničnim listovima orijentirani su gotovo pravokutno jedan na drugi, čini se da su već u tkanoj strukturi. Zanimljivo je da se omotač lista sastoji od tri različite vrste višestaničnih vlakana koja su većinom sastavljena od celuloze i lignina raspoređenih u visoko uređenu strukturu. Mehanička svojstva ove tri vrste vlakana listnog omotača razlikuju se jedni od drugog. Drvo i bambus izvrsni su primjeri prirodnih vlaknastih kompozita s visokim radom loma. Drvo se sastoji od paralelnih šupljih cjevastih stanica ojačanih spiralno namotanim celuloznim vlaknima ugrađenim u matricu hemiceluloze i lignina. Kut spirale spiralnih vlakana kontrolira različita mehanička svojstva uključujući krutost i žilavost .

Bambus je jedan od najjačih prirodnih vlaknastih kompozita s mnogim razlikovnim značajkama. To je šuplji cilindar s gotovo jednako udaljenim člancima. Bambus također ima funkcionalno stupnjevanu strukturu u kojoj je raspodjela vlakana u poprečnom presjeku u bambusovom klupku relativno gusta u vanjskoj regiji. Kemijski sastav bambusa je vrlo sličan drvu, ali su njegova mehanička svojstva vrlo različita. Traheide drva i bambusova vlakna šuplje su cijevi (ili s lumenom) sastavljene od nekoliko koncentričnih slojeva, a svaki je sloj ojačan spiralno namotanim mikrofibrilima. Razlika u svojstvima proizlazi iz broja slojeva vlakana i kutova orijentacije mikrofibrila. Priroda također ima obilje primjera osjetljivih vlaknastih struktura. Mnoge biljke mogu proizvesti pasivnu aktivaciju organa kontrolirajući anizotropnu deformaciju stanica nakon izlaganja vlazi. Stanične stijenke biljaka izgrađene su od krutih celuloznih fibrila ugrađenih u mekšu matricu osjetljivu na vlagu koja se sastoji od hemiceluloze, pektina i hidrofobnog lignina. Apsorpcija i desorpcija vlage od strane matrice stanične stijenke biljke uzrokuje anizotropnu deformaciju stanične stijenke. Orijentacija celuloznih fibrila u staničnim stijenkama kao i njihova krutost presudna je u određivanju stupnja kao i smjera aktivacije savijanja. Poznato je da češeri koriste ovo higromorfno ponašanje u distribuciji svojih sjemenki. Sušenje na vlažnost okoline uzrokuje polagano otvaranje zbijenog i zbijenog češera bora zahvaljujući dvoslojnoj strukturi pojedinačnih ljuski. Mehanizam otvaranja češera oslanja se na vanjski sloj ovulifernih ljuskica osjetljiv na vlagu kako bi se proširio ili skupio kao odgovor na vlagu u atmosferi, dok je unutarnji sloj ostaje relativno neodgovarajući. Od biljaka do životinja, jedna od jedinstvenih upotreba vlakana u strukturalnoj konstrukciji je kostur staklene spužve *Euplectella*, kako je izvijestio Aizenberg. Hijerarhijska struktura sastoji se od lamelarnih vlakana nanosfera silicijevog dioksida na nanorazini do pravokutne rešetke koju čine krute vlaknasto-kompozitne grede na makroskali (Bello i sur., 2020).

Wang i sur. (2019) izvijestili su da se djelovanjem para otapala površina inverznog opala savija, a kada se svine mijenjaju se položaji šupljina, a s njima i boja odražene svjetlosti. Znanstvenici su iskušali mnoge pare, od one obične, vodene, pa sve do para etilen glikola (antifriz), dimetilformamida i alkohola (etanola). Najveći su utjecaj pokazivale pare kloroforma i acetona. Na kraju su se odlučili za aceton, jer je rukovanje njime najmanje štetno i opasno.



Slika 8. Vapokromni odgovori inverznih opalnih PTMPTA filmova: Za inverzne opalne PTMPTA filmove pripremljene iz sklopova silicijevog dioksida s veličinama čestica od 241, 296 i 344 nm, boje se živo mijenjaju kako se koncentracija acetona u miješanom otapalu povećava od 0% (v/v) do 100% (v/v). Mjerna traka, 1 cm. (Wang i sur, 2019)

Boja inverznog opala ovisi o dva faktora. Jedan je veličina koloidnih čestica opala, točnije šupljina koje su nastale njihovim otapanjem. Drugi je faktor kut pod kojim svjetlost pada na površinu aktuatora, a on opet ovisi o tome koliko se njegova površina izobličila (svinula) djelovanjem otapala. Stoga se boja može regulirati veličinom istaloženih čestica silicijeva dioksida i sastavom atmosfere kojom je izložen aktuator. I ono najvažnije: aktuator može promijeniti boju za manje od sekunde (rekord iznosi 0,2 s) i opet se vratiti u staro stanje (Slika 8) (Wang i sur, 2019). Primjenom navedenog mogla bi se napraviti savršena kamuflaža koja bi se mijenjala prema okolini u kojoj se nalazi, primjerice, vojnik ili njegovo vozilo. Još se razmišlja o primjeni za senzore i uređaje za telekomunikaciju (Raos, 2019).

## 5.2 Tehnologija pripreme i samoudruživanje biomimetičkih fotoničkih kristala

Koloidne mikrosfere se same okupljaju kako bi oblikovale fotoničke kristalne strukture s uređenim rasporedom materijala s visokim i niskim indeksom loma, što je učinkovito u stvaranju strukturne boje (Mesnage i sur. 2012). U usporedbi s bušenjem rupa, snopom, mikro obradom, mikro jetkanjem i drugim tehnologijama konstrukcije fotoničkih struktura, tehnologija samoudruživanja koloidnih mikrosfera postala je važna

metoda za pripremu strukture fotoničkih kristala zbog svoje jednostavne metode, lakog pristupa sirovinama, i niske cijene. Tijekom samoudruživanja, kako bi se postigla minimalna slobodna energija sustava, koloidne mikrosfere automatski pripremaju 3D uređenu strukturu s visoko uređenim heksagonalnim bliskim pakiranjem (HCP) ili kubičnim pakiranjem u središtu lica (FCC) (Pusey et al. 1989; Cheng et al. dr. 1999.; Wang i dr. 2006.; Míguez i dr. 2007.; Finlayson i Baumberg 2013.), u skladu s Braggovim teoremom o difrakciji.

Taloženje gravitacijom (McGrath et al. 2007), vertikalno taloženje (Jiang et al. 1999; Li i Marlow 2006), centrifugalna metoda (Aguirre et al. 2010), metoda izvlačenja (Moon et al. 2005) i elektroforetska taloženja (Trau et al. 1996; Rogach et al. 2000) uobičajeni su načini samoudruživanja koloidnih mikrosfera u fotoničke kristale. Načelo ovih metoda je uravnotežiti privlačne i odbojne sile kako bi se kuglice same okupile u fotoničke kristale. Koloidni kristalni sustav postaje stabilan korištenjem pokretačke sile entropije, kapilarne sile, elektrostatskog odbijanja i gravitacije mikrosfera (Denkov et al. 1993; Visschers et al. 1997). Ne postoji sila kovalentne veze između mikrosfera. Stabilnost koloida te veličina i morfologija mikrosfera značajno utječu na optička svojstva sklopljenih fotoničkih kristala. Stabilnost koloida može se poboljšati stereoskopskim ili elektrostatskim međudjelovanjima u prostoru. Koloidni sustav s dobrom stabilnošću i visokom monodisperznošću može osigurati termodinamičku stabilnost tijekom sastavljanja (Schubert et al. 2007).

Müller i sur. (2000) demonstrirali su jednostavnu kemijsku rutinu za pripremu invertiranih fotoničkih kristala velike površine iz polimetilmetakrilat (PMMA) kuglica kristaliziranih u tankom filmu. Navedeno je postignuto kemijskim taloženjem kositar disulfida ( $\text{SnS}_2$ ) iz pare pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku. Kositar disulfid ima indeks loma dovoljno visok da otvori potpuni fotonički pojasni razmak. Ova metoda koristi prednost tankoslojne prirode PMMA predložka, jer u slučaju rasutog opala njegovo izlaganje dvokomponentnom protoku plina rezultira visokim dubinskim gradijentom sadržaja ispune. Za razliku od samostojećih invertiranih struktura, invertirani opalinski filmovi poduprti supstratom izgledaju mehanički stabilni, njima se lako može rukovati i s njima se može lako oblikovati, što daje dobre izgleda za njihovu integraciju u optoelektroničke uređaje. Optička kvaliteta tankoslojnih opalinskih fotoničkih kristala u prosjeku premašuje onu opalnih opala zbog boljeg uređenja paketa kuglica. Pokazalo se da replike poluvodiča zadržavaju isti stupanj uređenosti kao matični opalinski predlošci tankog filma, jer oba dopuštaju fine efekte difrakcije svjetlosti.

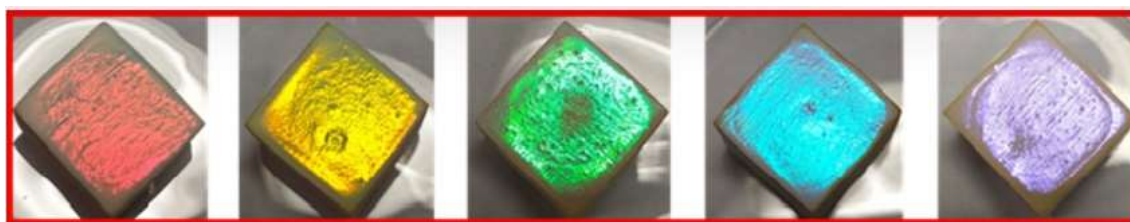


### 6 PRIMJENA STRUKTURNIH BOJA NA POVRŠINI DRVA

Strukturalna boja primijenjena je i na površini drva. Nakon stotina milijuna godina prirodne selekcije i evolucije, organizmi su razvili različite mikrostrukture, postigavši integraciju strukture i funkcije. Jarke strukturalne boje samo su jedna od njih. Pozivajući se na biološku mikrostrukturu i kombinirajući tehnologiju umjetne pripreme fotoničkih kristala s drvom, može se izbjeći ovisnost promjene boje drva o pigmentu i dati drvu sposobnost kontrole svjetlosnih valova i bojenja strukture.

Za poboljšanje površine drva korištene su mikrosfere, uglavnom od polistirena. Mikrosfere koje se koriste za poboljšanje boje površine drva uglavnom su polistiren (PSt) (Zhang i sur. 2003) i silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) (Wang i sur. 2010., Zhao i sur. 2011.) PSt mikrosfere pripremaju se emulzijskom polimerizacijom. Tijekom sinteze, pod djelovanjem emulgatora i mehaničkog miješanja, monomer može formirati stabilnu emulziju u vodi ili nevodenom mediju kako bi se postigla homogena ili heterogena polimerizacija i formirao emulzijski polimer s karakteristikama koloidne otopine. Nasuprot tome, mikrosfere  $\text{SiO}_2$  mogu se pripremiti Stöberovom metodom (Stöber i sur. 1968). Princip reakcije je da se organske tvari, kao što je etil ortosilikat (TEOS), kataliziraju amonijakom u alkoholnoj otopini i nakon reakcija hidrolize i kondenzacije tvore sfere (Hu i sur., 2020).

Liu i sur. (2020) prikazali su jednostavnu metodu izrade koloidnih fotoničkih kristalnih prevlaka s podesivom strukturalnom bojom na površini drva. Fotoničke kristalne prevlake formirali su od monodisperznih lateks kuglica sastavljenih od poli(stiren metil metakrilat-akrilne kiseline) (P(St-MMA-AA)). Kuglice od lateksa s tvrdom PSt jezgrom i elastomernom P(MMA AA) ovojnicom pripremili su metodom emulzijske polimerizacije. Za formiranje trodimenzionalnih koloidnih kristala korištena je metoda viseće kapi, brza metoda samoudruživanja u jednom koraku jednostavnim isparavanjem emulzije. Premazi s briljantnim bojama i ujednačenom Braggovom difrakcijom koji pokrivaju cijelo vidljivo područje proizvedeni su kontrolom veličine kuglica. Ova jednostavna metoda pružila je novi uvid u razvoj ukrašavanja drva bojom.



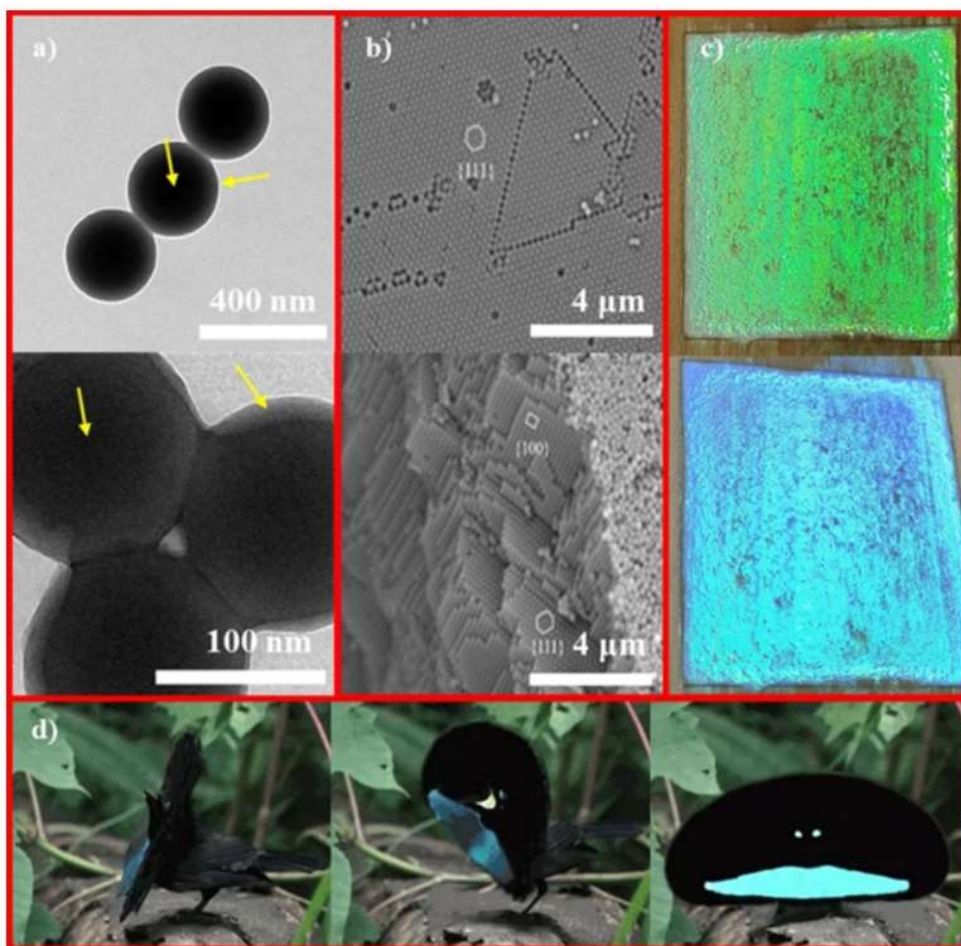
Slika 9. Strukturalni filmovi u boji P(St-MMA-AA) koloidnih mikrosfera na površini drva (Liu i sur., 2020)

Prevlake od osušenih koloidnih kristala P(St-MMA-AA) uspješno su proizvedene na površini drva metodom viseće kapi. Koloidne kristalne prevlake su se same sastavile iz kuglica od lateksa sa strukturalnom jezgrom i ljuske korištenjem metode isparavanja emulzije. Mekane ljuske s obilnim brojem COOH skupina omogućile su slaganje kuglica uvođenjem fleksibilnosti, dok je tvrda jezgra dala konačnu kristalnu stabilnost nakon potpunog sušenja. Osušene prevlake pokazale su Braggovu difrakciju i prilagodljive briljantne i monokromatske strukturalne boje koje pokrivaju cijeli vidljivi



## 6. PRIMJENA STRUKTURNIH BOJA NA POVRŠINI DRVA

raspon. SEM i spektroskopija refleksije karakterizirale su premaze i pokazale opseg kristalnog reda. Promjenom promjera mikrosfera mogla su se prilagoditi optička svojstva filмова i dobiti različite boje (sl. 9).



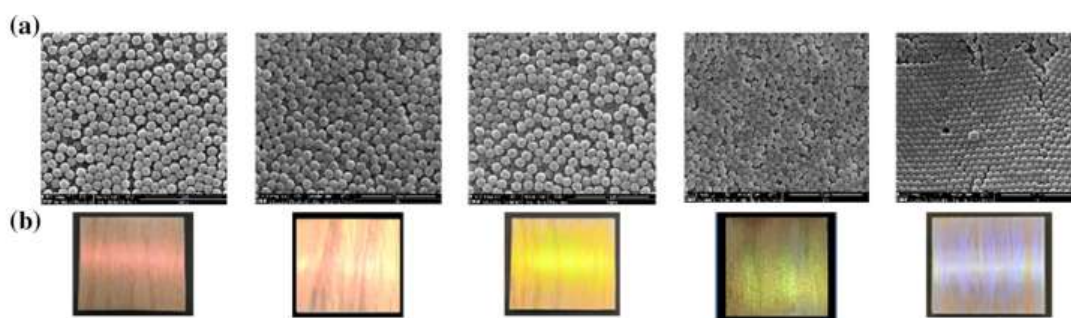
Slika 10. (a) P(St-MMA-AA) struktura jezgre i ljuske koloidnih mikrosfera; (b) Fotoničke kristalne strukture nastale samoudruživanjem P(St-MMA-AA) na površini drva; (c) ovisnost boje filma biomimetičke strukture na površini drva o kutu; (d) *Lophorina superba* razvija torakalno štitasto pero sa strukturnom bojom ovisnom o kutu tijekom udvaranja (Hu i sur, 2020)

Na slici 10a prikazane su transmisijske elektronske mikroskopske slike koloidnih mikrosfera dobivenih emulzijskom polimerizacijom, gdje je tamni dio u središtu jedne P(St-MMA-AA) mikrosfere polistiren jezgre, a svijetli dio na rubu P(MMA-AA). Slika 10b ilustrira površinski i poprečni presjek fotoničkih kristalnih struktura preliminarno pripremljenih na površini drva. Mikrosfere su raspoređene uredno na površini drva kako bi oblikovale fotoničku kristalnu strukturu, u kojoj mogu postojati FCC ili heksagonalne tijesno pakirane strukture. Iako su fotoničke kristalne strukture filma imale neke nedostatke, još uvijek je pokazivao strukturnu boju. Na slici 10c prikazana je promjena boje filma zbog različitih kutova gledanja, što ukazuje da je film poput životinjskih tkiva i organa, a strukturna boja ovisi o kutu. U prirodi se životinje mogu udvarati ili kamuflirati takvim strukturnim funkcijama boja (sl. 10d).

## 6. PRIMJENA STRUKTURNIH BOJA NA POVRŠINI DRVA

Za nanošenje strukturne boje na uzorke drva, Núñez-Montenegro i sur. (2020) odabrali su različite vrste drva: *Handroanthus chrysotrichus*, *Dipteryx odorata*, *Hymenaea courbaril*, *Quercus robur*, *Pinus pinaster* i *Bowdichia nitida*.

Kroz samoudruživanje s UV svjetlom kao izvorom topline, polimerne koloidne mikrosfere i mikrosfere SiO<sub>2</sub> konstruirale su strukturni premaz u boji na površini drva. Boje su kontrolirane promjenom prosječne veličine čestica fotoničkih kristala na temelju Braggovog zakona. Potvrđeno je da su monodisperzne kompozitne lateks kuglice P(St MMA-AA) pokazale svjetlije boje i bolju stabilnost od SiO<sub>2</sub> nakon formiranja filma toplinski potpomognutim samoudruživanjem. Nakon što su nanosene na drvo, P(St MMA-AA) sintetiziran je postupkom polimerizacije, čime su dobivene kontrolirane veličine čestica promjera u rasponu od 278 do 196 nm (slika 11). Ova koloidna disperzija modificirana je miješanjem PA emulzije kako bi se poboljšala adhezija nanočestica prije stvaranja filma. Zatim je kombinirano ljepilo s mikrosferama kako bi se poboljšala otpornost na trošenje i hidrofobnost premaza. Postignuti su visokokvalitetni filmovi s preljevnim strukturnim bojama crvene, narančaste, žute, zelene i ljubičaste, a te se boje prilagođavaju kutom gledanja. Strukturna boja površine svijetlog drva bila je sjajnija, a efekt iridescencije bio je očitiji nego u slučaju tamnog drva. Stoga se može zaključiti da se strukturni filmovi u boji koji se temelje na fotoničkim kristalima mogu lako proizvesti sa širokim rasponom boja jednostavnim samoudruživanjem dvaju polimera (Núñez-Montenegro i sur. 2020).



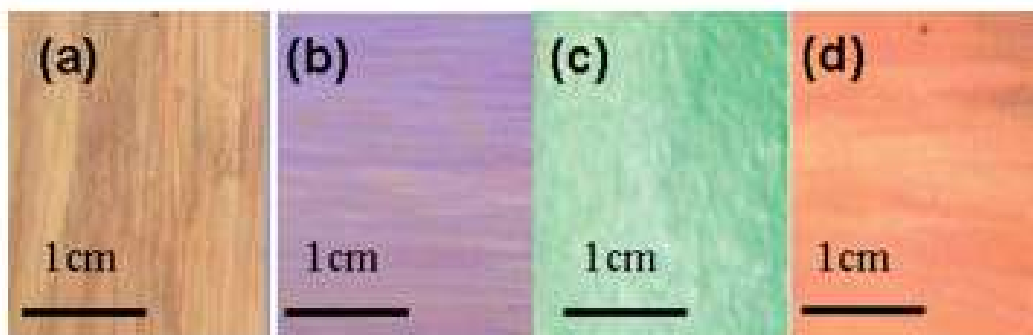
Slika 11. a) SEM fotografije monodisperznih jezgra-ljuska (poli(St-MMA-AA)) kuglica od lateksa promjera 278, 260, 243, 22 and 196 nm, b) fotografije pri normalnoj pojavi kompozitnih lateksnih filmova na drvu (Núñez-Montenegro i sur., 2020.)

Za površinsku boju ploča od bambusovog drva, Shen et al. i sur. (2012) pomiješali su poli(stiren-butil akrilat-akrilna kiselina) (P(St-BA-AA)) meku polimernu koloidnu emulziju mikrosfera s česticama SiO<sub>2</sub> kako bi formirali nanokompozitnu disperzijsku otopinu. Strukturna prevlaka u boji formirana je na površini bambusove iverice samoudruživanjem polimera i SiO<sub>2</sub> čestica. Budući da je mikrosfera P(St-BA-AA) imala nisku temperaturu staklastog prijelaza, deformirala se i spojila kada je mikrosfera sastavljena neovisno, ispunjavajući prostor između sfera i formirajući proziran film.

U ovom radu, veličina čestica SiO<sub>2</sub> bila je oko 20 nm, koje su se mogle ispuniti između P(St-BA-AA) mikrosfera u procesu uobičajenog samoudruživanja. Zbog razlike u

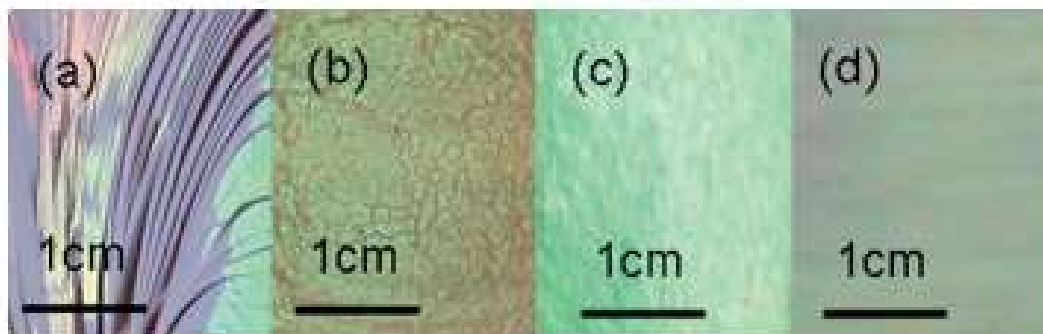
## 6. PRIMJENA STRUKTURNIH BOJA NA POVRŠINI DRVA

indeksima loma između polimera i  $\text{SiO}_2$ , nastala je strukturna boja. Slika 12a je digitalna slika sirove bambusove iverice, koja nije presvučena koloidno kristalnim filmom. Slika 12 (b–d) su slike bambusove iverice presvučene koloidno kristalnim filmovima različitih strukturnih boja. Ljubičasti, zeleni i crveni koloidno kristalni (CC) filmovi se sami sastoje od polimernih kuglica promjera 205 nm, 241 nm i 265 nm.



Slika 12. (a) sirova iverica bambusa i iverice bambusa (b-d) sa koloidno kristalnim filmovima sastavljenima iz polimernih kuglica promjera 205 nm, 241 nm i 265 nm.

U usporedbi sa staklom i plastikom, podloge od bambusove iverice sadrže više hidroksilnih (OH) skupina i formiranih vodikovih veza s karboksilnim skupinama na površini mikrosfera. Stoga su premazi na površini pokazali veću refleksiju i adheziju. Temperatura pri samoudruživanju imala je utjecaj na strukturnu boju filmova. Pri temperaturi od  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolazi do mnogo pukotina u CC filmovima, kao što je prikazano na slici 13a. Ako je temperatura sastavljanja bila niža od staklišta ( $T_g$ ), mekane polimerne sfere bile su tvrde i nisu se mogle spojiti i stopiti u kontinuirani film. Tijekom samoudruživanja, naprezanje uzrokovano isparavanjem vode i skupljanjem volumena uzrokovalo je pukotine CC filmova jer su bili tako kruti. Kada je temperatura pri sastavljanju dodatno porasla na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , više od  $T_g$ , polimerne kuglice su se spojile i stopile u obliku kontinuiranih filmova i prekrile dijelove međuprostora između polimernih kuglica, što je poboljšalo čvrstoću filma, ali su pukotine ili nabori i dalje postojali kao na sl. 13 b–d.



Slika 13. Iverica bambusa sa strukturnim bojama iz polimernih kuglica promjera 241 nm pod različitim temperaturama (a)  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  i (d)  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

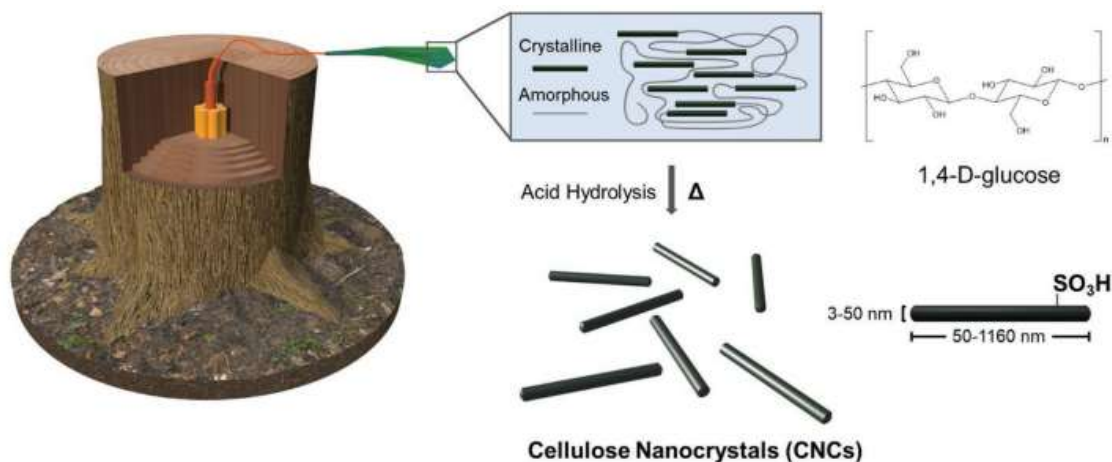
Stoga je temperatura podešena kako bi se omogućio odziv reagensa. Na 30 °C, samoudruživani film bio je bezbojan i proziran. Kada su na površinu dodani voda, etanol, aceton i drugi reagensi, film je pokazao svijetlu boju (Shen et al. 2013). U isto vrijeme, bezbojni premaz imao je dobra superhidrofobna svojstva (Shen et al. 2018).

U području novih pigmenata za drvo, Aguirre et al. (2010) pripremili su 3D fotoničke kristale centrifugalnim taloženjem. Koloidni fotonički kristali na bazi poli(metil metakrilata) (PMMA) imaju nepotpuni fotonički razmak (PBG) i obično izgledaju iridescentno u vidljivom području. Kao prah, sintetski PMMA opali su bijeli, ali kada su pomiješani s nanočesticama čađe, daju dobro definiranu boju koja pokazuje malu ovisnost o kutu gledanja. Dakle, fotoničke kristale u prahu pomiješali su s nano čađom kako bi se formirao fotonički kristalni pigment ovisan o niskom kutu gledanja. Ti su pigmenti korišteni kao boje, koristeći mješavinu polivinil acetata kao veziva i deionizirane vode kao otapala, te su nanoseni na drvene i papirnate površine za analizu boja. Kad su se fotonički kristali pomiješali s čađom, višestruko raspršenje svjetlosti je znatno smanjeno, a zasićenost strukturne boje je povećana (Aguire i sur, 2010).

## 7 STRUKTURNE BOJE NA BAZI NANOCELULOZE

U prilog primjeni strukturnih boja na drvnim materijalima, celulozni nanokristali pripremljeni iz drvnih materijala imaju svojstvo samoudruživanja pod određenim uvjetima kako bi formirali filmove sa strukturnom bojom. Kristali nanovlakana dobiveni od drva pripremaju se jakom kiselinskom hidrolizom u kombinaciji s visokotlačnom homogenizacijom i samoudruživanjem potaknutim ultrazvučnom obradom kako bi se formirali kiralno raspoređeni fotonički kristalni filmovi i proizvele strukturne boje (Hu i sur., 2020).

Fotonički materijali također se proizvode ili iz nanokristala celuloze (CNC), ili korištenjem kiralne nematičke strukture CNC-a kao predloška. Međutim, izrada osjetljivih fotoničkih struktura od nanokristala celuloze (CNC) koje mogu djelovati u cijelom vidljivom spektru veliki je izazov. Najzahtjevnija je precizna periodična modulacija veličine koraka samoudruživanih struktura, i to na skali duljine unutar valne duljine vidljive svjetlosti (Zhang i sur, 2013).



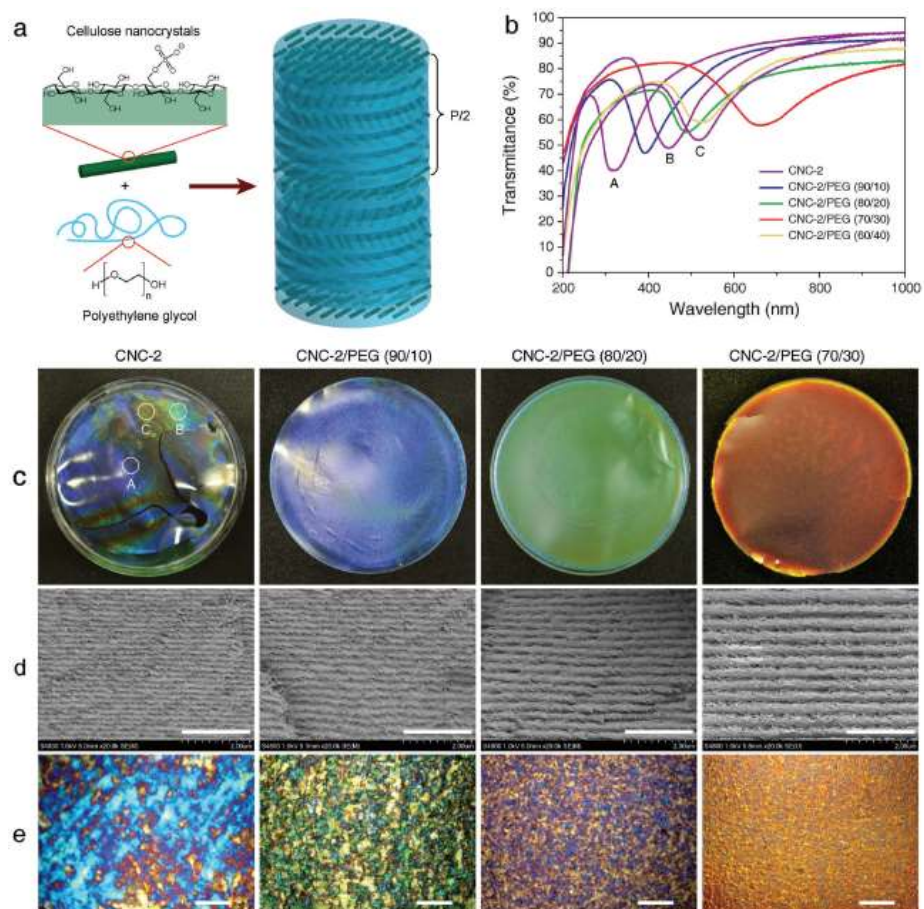
Slika 14. Priprema CNC-a iz drva (Tran i sur.,2020)

CNC-ovi se proizvode hidrolizom celulozne biomase sa sumpornom kiselinom, čime se dobivaju sulfatne esterske skupine na površini CNC-a (slika 14). Površinski naboji su ključni za stabilizaciju koloidnih suspenzija CNC-a u vodi i formiranje kiralne nematičke (ili kolesterične) tekuće kristalne faze (Zhu i sur., 2016). Suspenzija CNC-a može se sušiti do nastajanja iridescentnog čvrstog filma sa spiralnom strukturom koja pokazuje optička svojstva kiralnog nematičkog tekućeg kristala (Dumanli i sur, 2014). Reflektirana valna duljina čvrstih CNC filmova može se kontrolirati promjenom kiralne nematičke visine suspenzije, ultrazvučnom obradom ili dodavanjem elektrolita u CNC suspenziju. Metode pripreme kao što su diferencijalno zagrijavanje, vakuumsko samoudruživanje, varijacije supstrata i brzina isparavanja mogu utjecati na reflektiranu boju iridescentnih CNC filmova (Nguyen i sur., 2013, Chen i sur., 2014). Osim toga, spiralni korak samoudruživanih CNC-ova s polimerima topivim u vodi, kao što su anionski poliakrilat, hidroksipropilceluloza, poli(vinil alkohol) i kopolimeri na bazi poli(oligoetilen glikol metakrilata), može se kontrolirati mijenjanjem sastava polimera i



## 7. STRUKTURNE BOJE NA BAZI NANOCELULOZE

CNC-a u kompozitima. Reflektirana boja iridescenčnih CNC filmova može se promijeniti i kao odgovor na relativnu vlažnost (RH), ali promjena boje nije ujednačena (Yao i sur., 2017; Zhang i sur., 2013). Za napredne optičke primjene ključno je upravljanje odnosno podešavanje veličine koraka i kiralne nematičke strukture čvrstih CNC filmova za postizanje ujednačenog spiralnog poretka i homogene strukturne boje (Kimura i sur., 2017). Na kiralni nematički korak samoudruživanih CNC-ova u suspenziji utječe veličina i distribucija čestica, površinska gustoća naboja (tj. sadržaj sumpora) i ionska jakost (Lagerwall i sur., 2014). Na primjer, korak kiralne nematičke faze u CNC suspenzijama proizvedenim od drvene srževine smanjuje se kako opada duljina CNC-a (Beck-Candanedo i sur., 2005). Na veličinu koraka kiralne nematičke strukture u čvrstim CNC filmovima također utječu početna koncentracija suspenzije, ionska jakost medija i uvjeti sušenja.

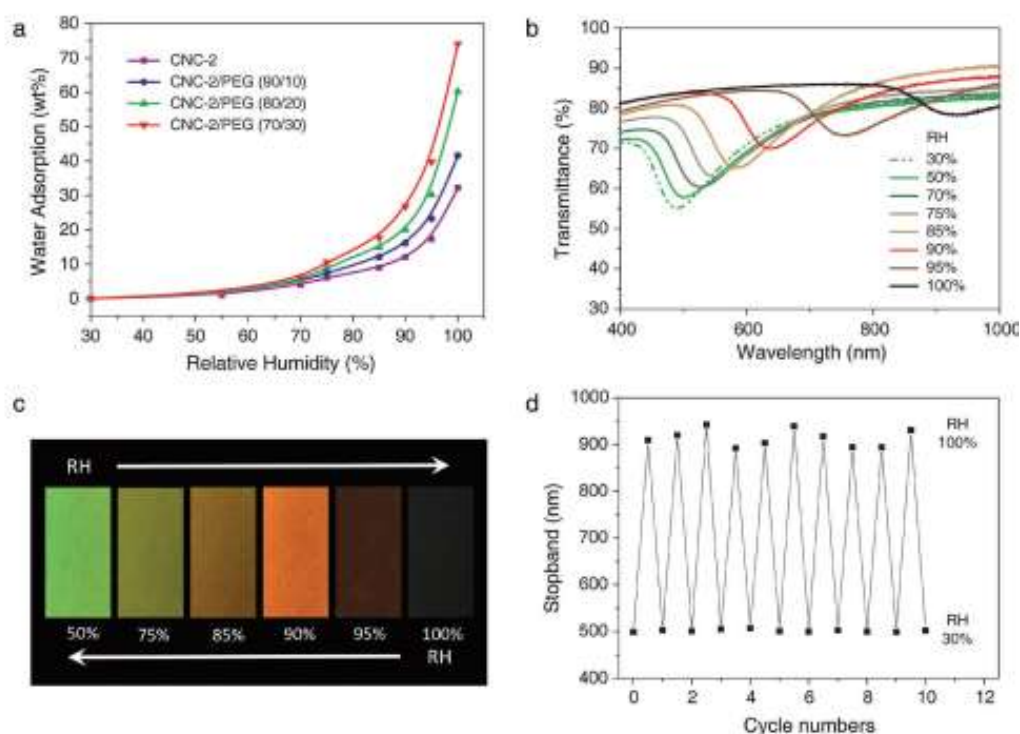


Slika 15. . a) Shematski prikaz priprave kompozita nanokristala celuloze i polietilen glikola s kiralnom nematičkom strukturom zahvaljujući samoudruživanju nanokristala celuloze (P/2 označava korak poluspirale); b) Transmisijski spektri čistih CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnih filmova pri 30% relativne vlažnosti s vrhovima refleksije u ultraljubičastom i vidljivom spektru; c) Fotografije urednih CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnih filmova koji pokazuju različite strukturne boje pod bijelim svjetlom (promjer filma, 9 cm); d) SEM slike poprečnog presjeka filma CNC-2 i CNC-2/PEG kompozita koji pokazuju dovoljnu

## 7. STRUKTURNE BOJE NA BAZI NANOCELULOZE

duljinu spiralnog koraka (ljestvica, 2  $\mu\text{m}$ ); e) POM slike snimljene ukrštenim polarizatorima za čiste CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitne filmove (ljestvica, 200  $\mu\text{m}$ ) (Yao i sur., 2017)

Gustoća površinskog naboja CNC-a važan je čimbenik u kontroli veličine koraka kiralne nematičke strukture osušenih krutih CNC filmova. Spajanje poli(etilen glikola) (PEG) zajedno s CNC-ovima u manje kiralne nematičke slojeve rezultira čvrstim filmovima s jednolikom spiralnom strukturom nakon sporog sušenja. Yao i sur. (2017) pripremili su celulozne nanokristalne/PEG kompozitne filmove velike veličine i glatkoće. Kada se omjer supstanci prilagodi na 90:10, 80:20 i 70:30, film može dobiti tri strukturne boje plavu, zelenu i crvenu (sl. 15c-e). U navedenom radu, struktura kiralnog stupca doživjela je reverzibilno bubrenje i utezanje nakon sušenja zbog promjene vlažnosti vanjskog okruženja, što je dovelo do promjene boje filma i pokazivanja izvrsnih performansi detekcije vlažnosti (sl. 16a-d). Zahvaljujući dodatku PEG-a, kompozitni film pokazao je bolju mehaničku čvrstoću i toplinsku stabilnost. Također, tako pripremljene strukture mogu djelovati u cijelom vidljivom spektru što je jedan od glavnih izazova kod nanokristala celuloze (sl. 15b; sl. 16a-d).



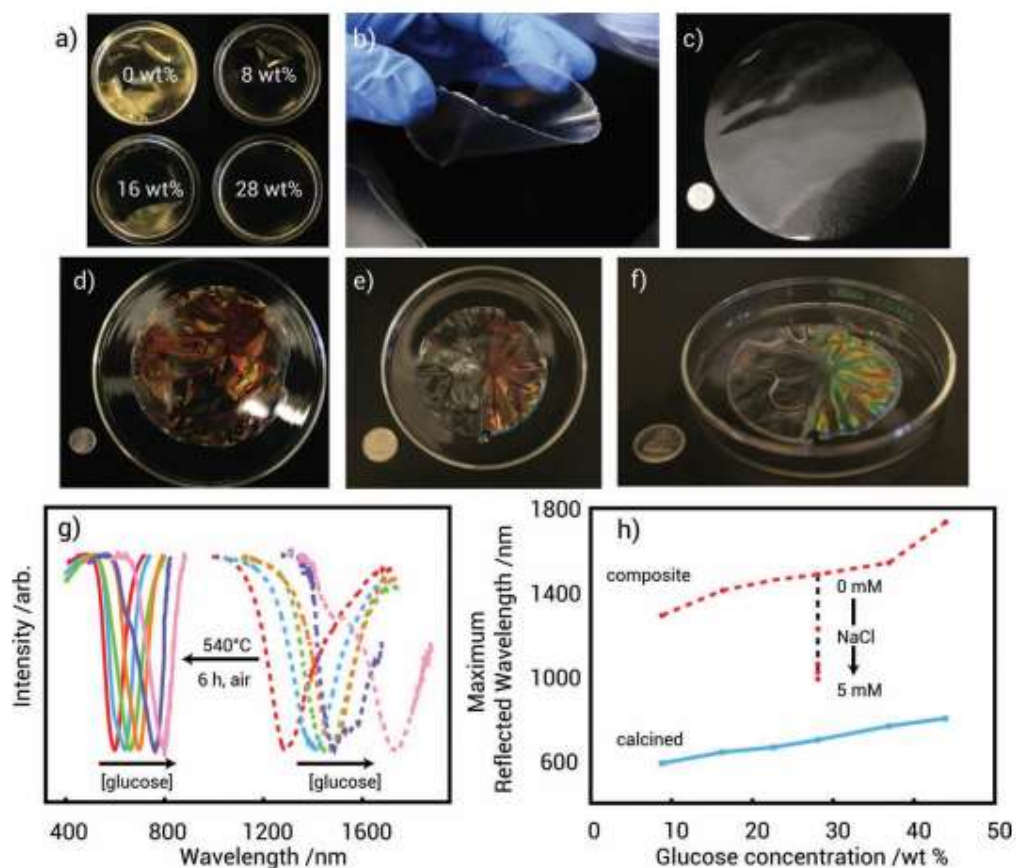
Slika 16. a) Upijanje vode čistim CNC-2 i CNC-2/PEG kompozitnim filmovima pri različitoj relativnoj vlažnosti (RH); b) Transmisijski spektri CNC-2/PEG(80/20) filma s vrhovima refleksije u cijelom vidljivom spektru pri različitim RH od 30% do 100%. c) Reverzibilna strukturna promjena boje CNC-2/PEG(80/20) filma pod različitom RH (fotografije su snimljene pod bijelim svjetlom); d) Reverzibilna pretvorba položaja zaustavne trake CNC 2/PEG(80/20) filma naizmjeničnim izlaganjem između RH 30% i 100% tijekom deset ciklusa (Yao i sur., 2017)

Dakle, ekološka i financijski pristupačna metoda dobivanja fleksibilnih i osjetljivih kiralnih nematičkih čvrstih CNC filmova koji pokazuju ujednačene strukturne boje kao odgovor na relativnu vlažnost dodavanjem polietilen glikola (PEG), sastojala se od 2 koraka. U prvom koraku, proizvodnja CNC-a kiselinskom hidrolizom optimizirana je odabirom početnog materijala i vremena reakcije kako bi se dobili CNC filmovi s kiralnom nematičkom veličinom koraka koja odgovara valnoj duljini vidljive svjetlosti. U drugom koraku, PEG, jedan od najučinkovitijih polimera za poboljšavanje otapanja (vezanja) u vodi veže se s CNC-ovima u vodenoj suspenziji i zatim se polako suši kako bi se formirao prelijepi čvrsti film s kiralnim nematičkom struktura; a kao što je shematski prikazano na slici 16a. Variranjem sastava CNC i PEG, veličina koraka kiralne nematičke strukture u krutim filmovima može se podesiti, što rezultira kompozitnim filmovima s podesivim fotoničkim pojasnim razmakom.

Nanometarske dimenzije i liotropno kiralno nematsko ponašanje daju filmovima na bazi CNC-a jedinstvenu kombinaciju kiralnih fotoničkih svojstava i mezoporoznosti. Međutim, tijekom isparavanja otapala i kondenzacije silicijevog dioksida, filmovi imaju tendenciju pucanja u fragmente veličine centimetra, vjerojatno zbog stvaranja gradijenata kapilarnog tlaka tijekom kondenzacije i sušenja, slično onome što se opaža za mezoporozne sustave s površinski aktivnim tvarima. Ovo pucanje ozbiljno je ograničenje za bilo kakvu praktičnu primjenu silika kompozitnih filmova (Shopsowitz i sur., 2012; Kelly i sur., 2013).

Kelly i sur. (2013) izvijestili su o jednostavnoj i jeftinoj metodi za uklanjanje pukotina u NCC/silika kompozitnim filmovima, dakle mezoporoznim filmovima, dodavanjem jednostavnih šećera kao što je glukoza u disperziju prije samoudruživanja (17a i g). Dobiveni filmovi bez pukotina pokazuju poboljšana mehanička svojstva (sl. 17a-c) i mogu se kalcinirati ili karbonizirati kako bi se dobio monolitni mezoporozni silicij, odnosno ugljik (sl. 17d-f i 17h). Realizacija velikih mezoporoznih filmova bez pukotina s kiralnom nematičkom strukturom mogla bi omogućiti njihovu upotrebu za aplikacije kao što su fotoničke prevlake ili superkondenzatori, gdje su potrebni veliki homogeni supstrati.





Slika 17. a) Učinak dodatka glukoze na smanjenje pukotina u kompozitima NCC/silika; b) Filmovi obogaćeni s 28 % glukoze imaju povećanu fleksibilnost; c) NCC/silika kompozit promjera 15 cm bez pukotina pripremljen s 28 % glukoze; d) silicijev dioksid promjera 11 cm s plavom bojom nakon kalcinacije; e) mezoporozni silicijev dioksid film pri normalnom upadu svjetlosti, djelomično mokar pokazuje gubitak reflektirane boje; f) Isti film fotografiran pod kosim upadom pokazujući ovisnost refleksije o kutu; g) UV spektri NCC/silika kompozita i odgovarajućih kalciniranih silicij dioksidnih filmova pripremljenih s različitim količinama glukoze. h) Grafički prikaz maksimalne reflektirane valne duljine kao funkcije koncentracije glukoze, prikazuje crveni pomak s povećanjem sadržaja glukoze u kompozitnom i kalciniranom filmu, te komplementarni plavi pomak uočen kada se povećava ionska jakost disperzije dodavanjem natrijevog klorida (Kelly i sur., 2013).

Također, Kelly i sur. (2013a) miješali su nanokristale lignoceluloze s akrilamidnim monomerom, sredstvom za umrežavanje i inicijatorom 2,2-dietoksiacetofenona kako bi pripremili nanokompozitne hidrogelove sa svjetlosnim odgovorom kroz samoudruživanje izazvano isparavanjem i fotopolimerizacijom. Kada je omjer smjese nanokristala celuloze i akrilamidnog monomera bio 1:0,52, kiralni nematički hidrogel pokazao je duginu boju blisku infracrvenom. Kada je smjesi dodana mala količina NaCl, ionska snaga emulzije je porasla, a reakcija hidrogela na svjetlosni val rezultirala je plavim obojenjem nakon samoudruživanja.

### ZAKLJUČAK

Unatoč tome što se kod tradicionalnog bojenja drva otpornost na svjetlost može poboljšati upotrebom pigmenata, dodavanjem apsorbera svjetlosti i sl., zagađenje okoliša i dalje ostaje nerješiv problem. Međutim, postoje još neki problemi kao što su loša otpornost na vremenske uvjete, ograničenost primjene novih tehnologija poboljšanja boje drva te inducirana diskoloracija. Prema principu nastanka obojenja, učenje od prirode i uvođenje strukturne boje u polje poboljšanja obojenosti drva ima sljedeće prednosti u usporedbi s tradicionalnim bojilima i pigmentima: (1) sjajnije i življe boje; (2) otpornije je na sunčevu svjetlost odnosno neće izblediti s vremenom zbog Braggove difrakcije u nanostrukturama; (3) ekološki je prihvatljivije, ne proizvode se otrovne tvari niti onečišćuje okoliš. Strukturne boje imaju veliki potencijal u zamjeni nekih toksičnih bojila i pigmenata koji se koriste u premazima, ukrasima, tekstilu pa tako i bojenju drva. Pogotovo jer će u narednim godinama biti ograničena ili potpuno zabranjena primjena toksičnih bojila i pigmenata. Posljednjih su godina izvor inspiracija bile biološke strukture za one koji pokušavaju dobiti biomimetičke strukturne boje izradom fotoničkih kristala. Ukratko, buduća istraživanja biomimetičkih strukturnih boja za primjenu na drvu trebala bi se usredotočiti na sljedeće aspekte: Prvo je potrebno istražiti novi pristup konstrukcije filma i mehanizma stvaranja strukturne boje na površini drva. Potrebno je zatim simulirati toplinsku, kinetičku i molekularnu dinamiku samoudružujućih koloidnih mikrosfera kako bi se razjasnio mehanizam nastajanja filmova s uređenim fotoničkim kristalnim strukturama. Drugi aspekt trebao bi proučiti reakciju na svjetlost i mehanizam sučelja površine drva i filma u boji. Potrebno je predstaviti više varijanti boja kako bi se obogatio dekorativni učinak površine drva, a trebalo bi simulirati nanostrukturu sučelja između strukturalnog filma u boji i površine drva kako bi se otkrio mehanizam regulacije sučelja. Otkrivanje mehanizma doprinijet će ciljanoj pripremi strukturnog filma za bojenje površine drva. Treći je proučavanje tehnologije konstrukcije filma u boji velike veličine i uzorkovane biomimetičke strukture na površini drva koji se može dobiti štrcanjem i digitalnim inkjet tiskom. Ova tehnika može imitirati boju, sjaj i teksturu plemenitog drva te umetke od sedefa i kamena. Na taj bi se način mogla poboljšati vrijednost drva niske kvalitete. Također, razraditi i metode za pripremu kiralnih strukturnih materijala u boji sa specifičnim bojama i funkcijama koristeći lignocelulozne nanokristale kao glavne sirovine. Postoji mnogo istraživanja koja su se bavila dobivanjem, izradom i primjenom strukturnih boja, ali ograničen je broj radova koji su strukturne boje primjenjivali na površini drva. Stoga se razvijanje strukturnih boja za primjenu na površini drva čini kao idealan smjer za poboljšanje estetskih, uporabnih ekoloških svojstava premaza za drvo.

**LITERATURA**

1. Aguirre, C. I., Reguera, E., and Stein, A. "Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence," *ACS Appl. Mater. Inter.* 2(11), DOI: 10.1021/am100704f, 2010., 3257-3262 str.
2. Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G., *Biomacromolecules* 2005, 6, 1048-1054 str.
3. Bello, S. O., Adegoke, K.A., Rhoda Oyeladun Oyewole, *Biomimetic Materials in Our World*, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), e-ISSN: 2278-5736. Volume 5, 2013., 22-35 str.
4. Chen, Q, Liu, P., Nan, F. C., Zhou, L. J., Zhang, J. M. *Biomacromolecules* 2014, 15, 4343-4350 str.
5. Dumanli, A. G., Kamita, G., Landman, J., van der Kooij, H., Glover, B. J., Baumberg, J. J., Steiner, U., Vignolini, S., *Adv. Opt. Mater.* 2014, 2, 646-650 str.
6. Dushkina N, Lakhtakia A, *Structural Colors, Engineered Biomimicry*, DOI: 10.1016/B978-0-12-415995-2.00011-8, USA, 2013.  
E. Adachi and K. Matsubara, Reproducibility and applicability of gallium replication as evaluated by biological specimen use, *J. Electron Microscop.* 49 (2000), 371-378.
7. Fudouzi H., Tunable structural color in organisms and photonic materials for design of bioinspired materials, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, 12, 064704.
8. Glover B. J. i Whitney H. M., Structural colour and iridescence in plants: the poorly studied relations of pigment colour, *Annals of Botany*, 2010., 105: 505-511 str.
9. Hu, J., Liu, Y., i Wu, Z., "Structural color for wood coloring: A Review," *BioResources*, 15(4), 2020., 9917-9934. Str.
10. Ingram, A. L. i Parker, A. R., A review of the diversity and evolution of photonic structures in butterflies, incorporating the work of John Huxley (The Natural History Museum, London from 1961 to 1990), *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 2008, 363, 2465–2480 str.
11. Joannopoulos, J. D., Johnson, S. G., Winn, J. N. i Meade, R. D., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Second Ed., Princeton University Press, Princeton, NJ, 2008.
12. Joannopoulos, J. D., Meade, R. D., i Winn, J. N., *Photonic Crystals*, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA, 1995.
13. Kelly, J. A., Marcus Yu , Wadood Y. Hamad i Mark J. MacLachlan, Large, Crack-Free Freestanding Films with Chiral Nematic Structures, *Adv. Optical Mater.* 1, 2013., 295–299 str.
14. Kimura F., Kimura, T., Tamura, M., Hirai, A., Ikuno, M., Horii, F., *Langmuir*, Elsevier, 2005., 21, 2034;
15. Kinoshita, S., Yoshioka, S., J Miyazaki, *Physics of structural colors*, *Reports on Progress in Physics* 71(7):076401, Osaka university, DOI: 10.1088/0034-4885/71/7/076401, 2008.
16. Kinoshita, S., Yoshioka, S. i Miyazaki, J., *Physics of structural colors*, *Rep. Prog. Phys.*, 2008., 1-28 str.

17. Kolle, M., *Photonic Structures Inspired by Nature*, Springer Theses, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2011.
18. Kun Yao, Qijun Meng, Vincent Bulone, and Qi Zhou, Flexible and Responsive Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene glycol) Composite Films with Uniform and Tunable Structural Color, *Advanced materials*. 29, 1701323, 2017.
19. Lagerwall, J. P. F., Schutz, C., Salajkova, M., Noh, J., Park, J. H., Scalia, G., Bergstrom, L., *NPG Asia Mater.* 2014, 1-12 str.
20. Liu F, Dong B. Q. I Liu X. H., *Bio-Inspired Photonic Structures: Prototypes, Fabrications and Devices*, In *Optical Devices in Communication and Computation* (ed. P. Xi), InTech, 2012.
21. Liu F., B. Q. Dong B. Q. and Liu X. H, *Bio-Inspired Photonic Structures: Prototypes, Fabrications and Devices*, In *Optical Devices in Communication and Computation* (ed. P. Xi), InTech, 2012.
22. Liu, Y., Hu, J. i Wu, Z., *Fabrication of Coatings with Structural Color on a Wood Surface*, *Coatings*, 10, 32; doi:10.3390/coatings10010032, 2020., 1-12 str.
23. Martín-Palma, R. J. , I Lakhtakia, A., *Nanotechnology—A Crash Course*, SPIE, Bellingham, WA, USA (2010). 158 str.
24. Matković-Čalogović, D., Popović S., *Mala škola kristalografije*, 2020. <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm> (16.5.2022.),
25. Mesnage, A., Lefèvre, X., Pascale, J., Deniau, G., and Palacin, S., 2012., "Spontaneous grafting of diazonium salts: Chemical mechanism on metallic surfaces," *Langmuir* 28(32), DOI: 10.1021/la3011103, 11767-11778. Str.
26. Müller, M., Zentel, R., Maka, T., G. Romanov, S., I Clivia M. Sotomayor Torres, *Photonic Crystal Films with High Refractive Index Contrast*, *Advanced materials*, 2000.
27. Nassau, Kurt. " Geometrical and physical optics", *Encyclopedia Britannica*, 17 Nov. 2021, <https://www.britannica.com/science/color/Geometrical-and-physical-optics>, (2.9.2022.)
28. Nassau, Kurt. "colour". *Encyclopedia Britannica*, 17 Nov. 2021, <https://www.britannica.com/science/color> (2.9.2022.)
29. Nguyen, T. D., Hamad, W. Y., MacLachlan, M. J. *Chem. Commun.* 2013, 49, 11296
30. Núñez-Montenegro, A., Diana M. A. Crista, Joaquim C. G. Esteves da Silva, *Structural coloration based on photonic crystals for coating applications on wood*, *European Journal of Wood and Wood Products*, 2020., 78:293–300 str.
31. Parker, A. R., 515 million years of structural colour, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2000, 2, R15–R28 str.
32. Parker, A. R., A vision for natural photonics, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2004, 362, 2709–2720 str.
33. Parker, A. R., Natural photonics for industrial inspiration, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2009, 367, 1759–1782.
34. Parker, R. i Townley, H. E., Biomimetics of photonic nanostructures, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 2007., 347–353 str.

35. Parker, R., McKenzie, D. R. i Large, M. C. J. , Multilayer reflectors in animals using green and gold beetles as contrasting examples, *J. Exp. Biol.*, 1998, 1307–1313 str.
36. Prum, R. O., Cole, J. A. I Torres, R. H., Blue integumentary structural colors in dragonflies (Odonata) are not produced by incoherent Tyndall scattering, *J. Exp. Biol.*, 2004, 207, 3999–4009 str.
37. Prum, R. O., I Torres, R. H., A fourier tool for the analysis of coherent light scattering by bio-optical nanostructures, *Integr. Comp. Biol.*, 2003, 43, 591–602.
38. Prum, R. O., Quinn, T. i Torres, R. H., Anatomically diverse butterfly scales all produce structural colours by coherent scattering, *J. Exp. Biol.*, 2006, 209, 748–765 str.
39. Qi, Y. i Zhang, S., Structural Color due to Self-assembly, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527828722.ch6> (18.7.2022.)
40. R. Parker, Natural photonics for industrial inspiration, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 367, 2009., 1759–1782 str.
41. Raos, N., Do savršene kamuflaže imitacijom kameleonove kože, 2019, <https://www.bug.hr/znanost/do-savrsene-kamuflaze-imitacijom-kameleonove-koze-11561> (16.5.2022.)
42. Rassart, M., Simonis, P., Bay, A., Deparis O. i Vigneron, J. P., Scale coloration change following water absorption in the beetle *Hoplia coerulea* (Coleoptera), *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2009, 80, 031910.
43. Saito, A., Miyamura, Y., Ishikawa, Y., Murase, J, Akai Kasaya, M. i Kuwahara, Y., Reproduction, mass-production, and control of the morpho-butterfly's blue, In: *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics II* (ed. T. J. Suleski, W. V. Schoenfeld and J. J. Wang), Proceedings of SPIE 2009, vol. 7205, p. 720506
44. Shen, Y., Wu, Y., Shen, Z., and Chen, H. “Fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces from water-soluble polymer suspensions free of inorganic particles through polymer thermal reconstruction,” *Coatings* 8(4), Article number 144. DOI: 10.3390/coatings8040144, 2018., 1-12 str.
45. Shen, Z., Yang, Y., Lu, F., Bao, B., and You, B. “Self-assembly of binary particles and application as structural colors,” *Polym. Chem.* 3(9), DOI: 10.1039/C2PY20305G, 2012., 2495-2501 str.
46. Shen, Z., Yang, Y., Lu, F., Bao, B., You, B., and Shi, L. “Self-assembly of colloidal spheres and application as solvent responding polymer film,” *J. Colloid Interface Sci.* 389(1), DOI: 10.1016/j.jcis.2012.08.063, 2013., 77-84 str.
47. Shopsowitz, K. E., Hamad, W. Y., MacLachlan, M. J., Am. Chem., J. Soc. 2012, 134, 867 – 870 str.
48. Stöber, W., Fink, A., and Bohn, E. “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interface Sci.* 26(1), DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5 ,1968. 62-69 str.
49. Sun, J., Tong, J. i Bhushan, B., Structural coloration in nature, *RSC Advances*, 3, 14862, 2013.

50. Tran, A., E. Boott, C., J. MacLachlan, M., Understanding the Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals—Toward Chiral Photonic Materials, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905876-1905876 str.
51. Vigneron, J. P. i Simonis, P., Structural Colors, *Adv. Insect Physiol.*, 2010, 38, 181–218 str.
52. Vigneron, J. P., Pasteels, J. M., Windsor, D. M., Ve´rtesy, Z., Rassart, M., Seldrum, T., Dumont, J., Deparis, O., Lousse, V., Biro´, D. Ertz, V., Welch, Switchable reflector in the Panamanian tortoise beetle L. P., *Charidotella egregia* (Chrysomelidae: Cassidinae), *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, 76, 031907.
53. Wang, X., Shen, Z., Sang, T., Cheng, X., Li, M., Chen, L., and Wang, Z. “Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate,” *J. Colloid Interface Sci.* 341(1), DOI: 10.1016/j.jcis.2009.09.018, 2010., 23-29 str.
54. Wang, Y., Cui, H., Zhao, Q., Du, X.: Chameleon-Inspired Structural-Color Actuators, *Matter*, Volume 1, Issue 3, ISSN 2590-2385, 2019, 626-638 str.,
55. Wilts, B. D., Pirih, P. i Stavenga, D. G., Spectral reflectance properties of iridescent pierid butterfly wings, *J. Comp. Physiol., A*, 2011, 197, 693–702 str.
56. Zhang, Y. P., Chodavarapu, V. P., Kirk, A. G., Andrews, M. P., Structured color humidity indicator from reversible pitch tuning in self-assembled nanocrystalline cellulose films, *Sens. Actuators, B* 2013, 176, 692-697 str.
57. Zhao, B., Tian, C., Zhang, Y., Tang, T., i Wang, F., Size control of monodisperse nonporous silica particles by seed particle growth, *Particuology* 9(3), DOI: 10.1016/j.partic.2010.07.028, 2011., 314-317 str.
58. Zhu, H. L., Luo, W., Ciesielski, P. N., Fang, Z. Q., Zhu, J. Y., Henriksson, G., Himmel, M. E., Hu, L. B., Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications, *Chem. Rev.* 2016, 116, 9305., 4318-4326 str.
59. Zobl, S., Matin, T. R., Majlis, B. Y., Schwerte, T., Schreiner, M. i Gebeshuber, I. C., Structural colours in the focus of nanoengineering and the arts: a survey on state-of-the art developments, *Proceedings of the Third European Conference on Tribology (Ecotrib 2011) and Fourth Vienna International Conference on Nanotechnology (Viennano '11)*, Vienna, Austria, 2011, 815–821 str.