

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra polygrafie a fotofyziky

Změna barevnosti termochromních systémů
s různými barvivy

Jan Sopuch

Bakalářská práce

2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Sopuch**
Osobní číslo: **C13229**
Studijní program: **B3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Změna barevnosti termochromních systémů s různými barvivy**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Z dostupné literatury nastudujte princip funkce, přípravy a měření reverzibilních termochromních systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje.
- 2) Připravte řadu vzorků s využitím různých barviv.
- 3) Vyhodnoťte a porovnejte dynamickou změnu barevnosti připravených termochromních systémů.
- 4) Získané výsledky přehledně zpracujte ve formě závěrečné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ondřej Panák

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. července 2015



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 11. února 2015

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na mou práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 30.6.2016



Jan Sopuch

Děkuji panu Ing. et Ing. Ondreji Panákovi, PhD. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval.

ANOTACE

V této práci bylo cílem vyhodnotit změnu barevnosti termochromních systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje. Připraveny byly systémy, které se lišily v použitém barvivu a ve vývojce. Využito bylo 7 barviv a dvě vývojky: bisfenol A a ethyl gallát a jako rozpouštědlo byl ve všech případech použit tetradekanol. Celkem bylo připraveno 14 vzorků, u kterých byly vyhodnocovány kolorimetrické parametry v závislosti na teplotě. U systémů byl vyhodnocen z kumulované barvové odchylky barvový kontrast, interval teplot, při kterém dochází k teplotní změně, rychlost barevné změny a šířka hystereze mezi zahříváním a chlazením.

KLÍČOVÁ SLOVA

Termochromní systémy, leuco barviva, bisfenol A, ethyl galát, změna barevnosti

TITLE

Dynamic colour change of thermochromic systems with different colourformer

ANNOTATION

The aim of this thesis was to evaluate the dynamic colour change of thermochromic systems based on molecular charge transfer complexes. Several systems were prepared, using different colour formers and developers. Seven colour formers and two developers (bisphenol A and ethyl gallate) were used. Tetradecanol was used in all cases as co-solvent. Altogether, fourteen samples were prepared, in which colorometrical parameters depending on temperature were evaluated. From the cumulative colour difference, these parameters were evaluated: colour contrast, temperature sensitiv interval, rate of colour change and width of hysteresis loop.

KEYWORDS

Thermochromic systems, leuco dyes, bisphenol A, ethyl gallate, changing the colorfulness

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1	Termochromní materiály	11
2.2	Termochromní systémy na bázi leuko barviv	11
2.3	Druhy termochromních systémů na bázi leuko barviv	13
2.3.1	Určení stechiometrie termochromních systémů na bázi leuko-barviv	13
2.4	Kolorimetrické vyhodnocování barevnosti	14
2.4.1	Standardní pozorovatel	14
2.4.2	Standardní světelné zdroje	14
2.4.3	Vyhodnocení barevnosti termochromních barev	14
2.4.4	Barvový prostor CIELab	14
2.4.5	Barvová odchylka	16
2.4.6	Charakteristické teploty	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	Použité materiály	18
3.1.1	Barviva	18
3.1.2	Vývojky	20
3.1.3	Rozpouštědlo	21
3.2	Použitá zařízení	21
3.2.1	Peltier 3.2 Con Brio 2016	21
3.2.2	X-Rite i1Basic Pro	22
3.3	Příprava vzorku	22
3.4	Měření	23
3.5	Vyhodnocení	25
3.5.1	Vyhodnocení pomocí kumulované barvové odchylky ΔE_c a jejího gradientu ..	26
4	VÝSLEDKY	27
4.1	Porovnání podložek pro měření	27
4.2	Cesta změny barvy termochromních systému v prostoru CIELab	27
4.3	Vyhodnocení dynamické změny barevnosti	30
4.3.1	Vyhodnocení barevného kontrastu	31
4.3.2	Charakteristické teploty	31
4.3.3	Interval teplot při kterém dochází ke změně barevnosti	32
4.3.4	Rychlost barevné změny	32
4.3.5	Šířka hysterezní smyčky	32
5	ZÁVĚR	34
6	POUŽITÁ LITERATURA	35

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1	a) CVL – Crystal Violet Lactone, b) BPA – Bisphenol A.....	12
Obrázek 2	Barvový prostor CIELab	15
Rovnice 1	Výpočet trichromatických hodnot.....	15
Rovnice 2	Výpočet hodnoty L^*	15
Rovnice 3	Výpočet hodnoty L^*	15
Rovnice 4	Výpočet hodnoty a^*	16
Rovnice 5	Výpočet hodnoty b^*	16
Rovnice 6	Výpočet barvové odchylky.....	16
Rovnice 7	Výpočet kumulované barvové odchylky.....	16
Graf 1	Šířka hysterezní smyčky pro hodnotu L^*	17
Graf 2	Teplotní průběh programu.....	22
Obrázek 3	X-rite i1Pro.....	22
Tabulka 1	Navážka jednotlivých barviv a vývojek pro poměr 1/4.....	23
Tabulka 2	Navážka barviva a vývojek pro poměr 1/7	23
Graf 3	Gradient s obsahem velkého množství šumu (pro ohřev systému s barvivem D3205).....	24
Graf 4	Gradient vytvořený z vyhlazených dat pomocí funkce LOWESS (pro ohřev systému s barvivem D3205).....	24
Obrázek 4	Hliníková podložka.....	25
Graf 5	Gradient nárůstu kumulované barvové odchylky pro ohřev systému s barvivem D3202.....	26
Graf 6	Závislost kumulované barvové odchylky na teplotě pro systém s barvivem D3202.....	26
Graf 7	Porovnání parametru L^* na teplotě pro všechny podložky.....	27
Graf 8	3D zobrazení průběhu barevné změny v prostoru CIELab a) a závislost veličiny b^* na a^* b) pro systémy s vývojkou BPA.....	28
Graf 9	3D zobrazení průběhu barevné změny v prostoru CIELab a) a závislost veličiny b^* na a^* b) pro systémy s vývojkou EG	28
Obrázek 5	Barevnost systémů při teplotě 120°C	29
Obrázek 6	Barevnost systémů při laboratorní teplotě	29

<i>Graf 10</i>	<i>Kumulovaná barvová odchylka ΔE_c pro systémy s vývojkou BPA.....</i>	<i>30</i>
<i>Graf 11</i>	<i>Kumulovaná barvová odchylka ΔE_c pro systémy s vývojkou EG.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabulka 3</i>	<i>Barevný kontrast (CC - Colour Contrast).....</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 4</i>	<i>Charakteristické teploty systémů s oběma vývojkami</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 5</i>	<i>Interval teplot při kterém dochází ke změně barevnosti (TSI - Temperature Sensitiv Interval)</i>	<i>32</i>
<i>Tabulka 6</i>	<i>Rychlost barevné změny (RCC - Rate of Colour Change)</i>	<i>32</i>
<i>Tabulka 7</i>	<i>Šířka hysterezních smyček (WHL - Width of Hysteresis Loop).....</i>	<i>33</i>

1 ÚVOD

Termochromní systémy na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje mění dynamicky svou barvu v závislosti na změně teploty. Barevný přechod je stanoven jejich termochromní teplotou, někdy označovanou jako aktivační teplota, teplota přepnutí či teplota odbarvení. Při teplotě vyšší jako tato, jsou systémy bezbarvé a naopak při teplotě nižší přechází do barevného stavu [1].

Termochromní systémy patří mezi látky, u kterých barva vzorku závisí jak na teplotě, tak i na jeho tepelné historii. Toto chování označujeme jako hystereze. Díky uzavření systému do polymerní obálky jej můžeme použít pro různé typy tiskových barev, jako například UV-tvrditelné, vodou ředitelné nebo rozpouštědlové. To umožňuje tisk různými tiskovými technikami bez rizika chemické změny použitých látek a díky tomu lze potiskovat papír, sklo, kov a textilní materiály [3][5][9][18].

Změna barevnosti je také ovlivněna složením tříložkové směsi, a záleží jak na výběru látek, tak na jejich poměru. Dalším vlivem může být také interakce barviva s různou vývojkou nebo vývojky s různými barvivy. Některá barviva mají barevnou změnu intenzivnější až při větším poměru vývojky. Jindy se barviva špatně rozpouštějí v rozpouštědle a je nutno zvýšit poměr rozpouštědla k celku.

Aby bylo možné změřit barevnost termochromního systému, je nezbytné zajistit co nejpřesnější a nejrychlejší odezvu mezi zahřívacím zařízením a daným systémem. K tomu slouží různé vodní bloky s přesným zahříváním a ochlazováním, a podložky z velmi dobře tepelně vodivého materiálu, na které je možné nanést rovnoměrný film. Dále jsou zapotřebí softwary, které zpracují data ze spektrofotometru a data ze zahřívacího zařízení.

Předmětem studie v této práci bylo zjištění barevné změny termochromních systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje s různými barvivy a vývojkami v závislosti na teplotě.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Termochromní materiály

Termochromní materiály mohou být monomery nebo polymery, organické nebo anorganické sloučeniny, jednosložkové nebo vícesložkové systémy. Můžou náhle nebo kontinuálně měnit optický vzhled v závislosti na teplotě. Tato změna je vratná i nevratná a může být v důsledku změny odrazu světla, absorpce nebo rozptylových vlastností [2].

Termochromní materiály můžeme rozdělit do dvou základních skupin a to materiály na bázi tekutých krystalů a na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje neboli na bázi leuko barviv. Základním principem změny barevnosti tekutých krystalů je změna uspořádání jejich spirálovité struktury, nazývané také jako cholesterické nebo chirálně nematické. Změna barevnosti je založena na difrakci světla na jejich krystalické struktuře.

Naproti tomu systémy na bázi leuko barviv se skládají ze tří složek, a to barviva, rozpouštědla a vývojky. U těchto systémů je zabarvení způsobeno interakcí barviva s polárnější vývojkou. Jaký bude mít daný systém barevný odstín, definuje absorpce nejdelší vlnové délky [6].

Táním rozpouštědla je interakce barviva a vývojky oslabena a dochází k odbarvení. Hlavním faktorem změny barevnosti systémů na bázi leuko barviv je teplota tání rozpouštědla. Při ochlazování probíhá barevná změna odlišně oproti zahřívání což je důsledkem hysteretního chování materiálu.

Termochromní tiskové barvy se stále více využívají v oboru grafiky k tvorbě chytrých obalů, zabezpečených tisků, ale i v oboru marketingu, kde je hlavním kritériem přidaná hodnota produktu [6].

Pomocí termochromního kompozitu s komplexním chemickým složením lze získat materiály s jedinečným dynamickým zbarvením, snadno rozeznatelné pouhým okem a obtížně reprodukovatelné [1].

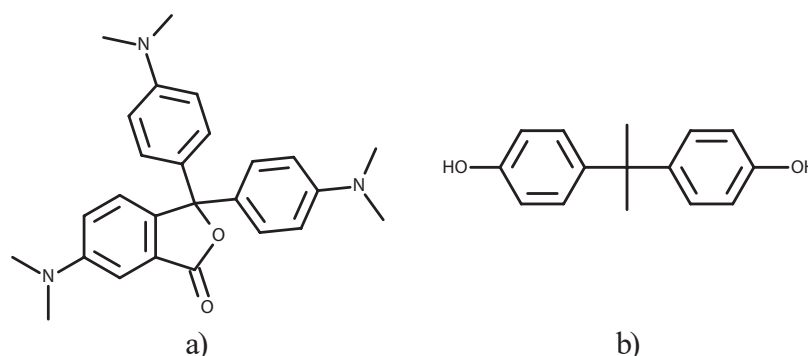
Mezi termochromní materiály patří také chromogenní materiály, které reagují na změnu teploty nebo elektrického pole reverzibilní změnou jejich transparentnosti [22][23].

2.2 Termochromní systémy na bázi leuko barviv

Termochromní systémy na bázi leuko barviv se mění v poměrně velké oblasti teplot z barevného do bezbarevného stavu a to reversibilně. V daném rozmezí teplot dochází k takzvané hysteretzi, což znamená, že barva vzorku závisí na teplotě i tepelné historii a tuto barevnou změnu v závislosti na teplotě znázorňujeme hysteretzní smyčkou [7].

Základem těchto materiálů jsou leuko barviva ze skupiny spiropyranů, fluoranů a spirolaktonů, které jsou elektron donorem. Tyto barviva jsou citlivá na pH (polaritu) prostředí. Nejčastěji používaným leuko barvivem byl ve většině výzkumů lakton krystalové violeti (CVL) (viz. Obrázek 1a). Jako vývojka se například používají bisfenol A (BPA) (viz. Obrázek 1b),

alkalické deriváty esterů kyseliny gallové, fenoly, hydroxybenzoáty a hydroxykumarin, což jsou sloučeniny, působící jako elektronový akceptor. Jako rozpouštědla se používají estery, kyseliny nebo alkoholy s dlouhými řetězci [2][10][12].



Obrázek 1 a) CVL – Crystal Violet Lactone, b) BPA – Bisphenol A

Při teplotě nižší, než je aktivační teplota, dochází k interakci barviva s vývojkou, otevření kruhu protonovou iniciací, změně absorpčního spektra barviva a barvivo se nachází v barevné formě.

Naopak při teplotě vyšší dochází k roztavení rozpouštědla, barvivo se nachází v méně polárnějším prostředí, díky čemuž se komplex rozpadne a tím dochází k odbarvení směsi.

Specifickou vlastností TC materiálů na bázi leuko barviv je jejich nastavení termochromní teploty pomocí záměny mastných alkoholů nebo nasycených mastných kyselin [13].

Hystereze barevného odstínu u různých termochromních tiskových barev se stejnými aktivačními teplotami se může výrazně lišit a závisí na teplotě a tepelné historii vzorku [7].

Barevná změna při ohřevu i ochlazování je kontinuální a nevykazuje žádnou skokovou změnu. Odbarvení termochromních tiskových barev není úplné, i při nejvyšší teplotě si zachovávají žlutý odstín, který je odlišný od potiskovaného substrátu [6][7].

Křivky závislosti barevné změny na teplotě při ohřevu a ochlazování nejsou identické, pokud jde o jejich symetrii a strmost. Jsou-li tyto křivky od sebe velmi vzdálené, obsah mezi těmito křivkami je velký, při malé vzdálenosti křivek je malý. Tento obsah nám znázorňuje, jak velké barevné změně došlo při cyklu ohřevu a ochlazení [8][14].

Dva různé termochromní systémy se stejným zabarvením a stejnou aktivační teplotou nemusí mít stejné hysterezní křivky. Mohou být symetrické nebo asymetrické, ale také úzké či široké [14].

Hysterezní smyčku lze charakterizovat pomocí tří parametrů: šířka hysterezní smyčky určená v polovině z nejvyšší hodnoty světlosti L^* , teplota odbarvení a celkový barevný kontrast [1].

J. Luthern, A. Peredes [15] ve své práci uvádějí, že v nedávné době byly prezentovány dva možné důvody reversibilního termochromního efektu, a to že buďto je řízen stericky, nebo procesem separace fází.

2.3 Druhy termochromních systémů na bázi leuko barviv

Existují dvě základní skupiny těchto systémů. Nejjednodušší jsou dvoukomponentní systémy, u kterých dochází pouze k interakci barviva s kyselou vývojkou. Dochází tak k zabarvení, které je již nevratné [25].

Přidáním rozpouštědla do směsi barviva a vývojký lze dosáhnout vratného resp. reversibilního termochromního efektu. Vznikne tak tříkomponentní systém, u kterého je termochromismus způsoben vznikem barevného komplexu interakcí barviva a vývojký a tento komplex se při tání rozpouštědla reverzibilně rozpadá na výchozí látky, díky čemuž se systém odbarví [2].

Většina termochromních organických systémů jsou směsi barviva s přenosem náboje, vývojký a rozpouštědla. Ve většině studií byl jako barvivo využito lakton krystalové violeti (CVL) nejčastěji s bisfenolem A (BPA) jako vývojkou. Jako rozpouštědla se využívají látky s dlouhým řetězcem, které iniciují termochromní efekt táním a způsobují tak odbarvení systému [1].

2.3.1 Určení stechiometrie termochromních systémů na bázi leuko-barviv

U termochromních systémů je změna barvy závislá na správném poměru jednotlivých složek. Přidáním rozpouštědla do systému barviva a vývojký je systém schopný reverzibilní změny. Při nevhodném složení systému nemusí dojít k výrazné barevné změně, nebo dochází k nevratným změnám [2][11].

Takahaši a kol. [20] ve své práci uvádí, že nejstabilnější konfigurace bisfenolu A (BPA) s laktonem krystalové violeti (CVL) vyžaduje čtyři molekuly BPA, které obklopují jednu hybridně-iontovou molekulu CVL.

Ze stejného poměru 4:1 vycházel ve své práci i Panák [29], který tuto hodnotu použil z práce Lutherna a Peredese, věnované určení vhodné formulace pomocí měření reflexních spekter. Ti navrhuje Jobsovu metodu pro výpočet ideálního poměru pomocí kontinuální změny poměru složek. Ve své práci použili BPA a dva stericky bráněné fenoly: 2,2'-thiobis(6-t-butyl-4-metylfenol) a 4,4'-thiobis(2-t-butyl-5-metylfenol). Rozpouštědlem byl 1-tetradekanol (TD) a jako barvivo byl použit lakton krystalové violeti (CVL). Barvivo a vývojka byly v poměrech od 0/12 až do 12/0 a zároveň bylo vždy 12 molekul v 10 g rozpouštědla. Celkem bylo připraveno 11 vzorků, které byly uchovány ve tmě při laboratorní teplotě až do spektrofotometrické analýzy. Poté byla měřena spektrofotometrem reflektance a transmitance vzorků sejmutých z hliníkové misky. Z absorpčních spekter termochromních komplexů zjistili, že při molárním poměru 4/1 směsi BPA + CVL je zabarvení nejintenzivnější [16].

Seeboth zkoumal ve své práci jako vývojku bisfenol A (BPA), ethyl gallát (EG), lauryl gallát (LG) a methylparaben (p-Hbme). Při měření absorpčního spektra bylo zjištěno, že největší barevnou intenzitu měl BPA následován EG, LG a p-Hbme v kombinaci s leuko barvivem RED-40. V kombinaci s CVL měl naopak největší intenzitu EG následován BPA, LG a p-Hbme [4].

2.4 Kolorimetrické vyhodnocování barevnosti

Pro zjištění reálné barevné změny je zapotřebí držet se standardních podmínek. Mezi základní patří standardní pozorovatel a zdroj osvětlení.

2.4.1 Standardní pozorovatel

Byl stanoven pomocí psychofyzikálního experimentu, kde měli pozorovatelé pomocí různých poměrů tří monochromatických světél (RGB) získat barvu odpovídající barvě světla vybrané vlnové délky. Komise CIE díky těmto experimentům stanovila tři spektrální funkce – trichromatické členitele $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ pro standardního dvoustupňového pozorovatele. Dvoustupňový pozorovatel vyjadřuje úhel, kterým je vymezena na sítnici oblast jen s čípkou. Později byly definovány nové trichromatické činitele $\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$ pro 10° pozorovatele, který zahrnuje i okolí žluté skvrny [21].

2.4.2 Standardní světelné zdroje

Světlo vyzařované jednotlivými typy zdrojů se od sebe liší spektrální intenzitou vyzařování a teplotou chromatičnosti. Mezinárodní komise CIE stanovila několik standardních světelných zdrojů s danými spektrálními charakteristikami. Jako zdroj A je označována wolframová žárovka, jako zdroj B se označuje přímé sluneční světlo a zdroj C jako průměrné denní světlo. Později byly definovány zdroje D_{50} , D_{65} a D_{75} pro lepší reprezentaci světla i v UV oblasti. Označení D_{50} odpovídá světlu o teplotě chromatičnosti 5 000 K [21].

2.4.3 Vyhodnocení barevnosti termochromních barev

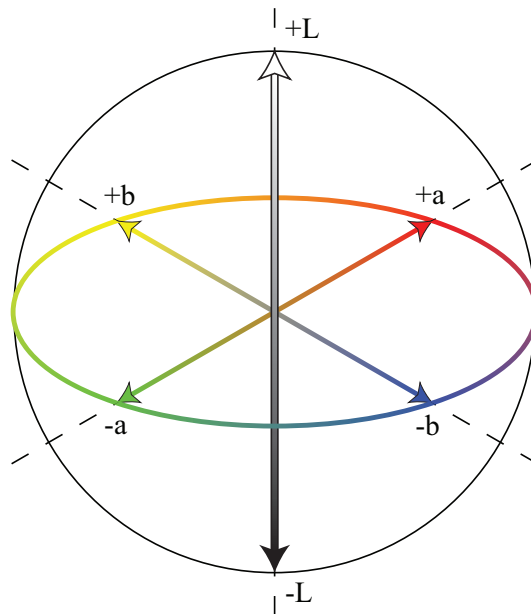
Kolorimetrické vlastnosti termochromních systémů se nejčastěji analyzují pomocí barvových atributů v barvovém prostoru CIELab [7].

Barevná změna termochromního systému se měří pomocí optických přístrojů, jako jsou například spektrofotometry. Získané hodnoty L^* , a^* a b^* v závislosti na teplotě nám znázorňují průběh barevné změny pomocí trajektorie v barvovém prostoru CIELab [6].

Pro přesné měření je zapotřebí před měřením vzorek nanést v rovnoměrné vrstvě a definovaném množství, aby byly zajištěny stejné podmínky pro všechna měření. K tomuto slouží podložky se žlábkem. Tyto podložky jsou potaženy bílým nátěrem pro zajištění bílého pozadí. Vzorek je obvykle měřen na temperovaných vodou chlazených vodních blocích s nástavcem pro optický měřicí přístroj, který nám poskytuje hodnoty CIELab [24].

2.4.4 Barvový prostor CIELab

Barvový prostor byl navržen komisí CIE s ohledem na rovnoměrnost rozložení barev a je vztažen k trichromatickým hodnotám X_0 , Y_0 , Z_0 referenční bílé barvy. Tyto hodnoty odpovídají jednomu ze standardních zdrojů, jako je například D_{50} [21].



Obrázek 2 Barvový prostor CIE Lab

Horizontální osa a^* znázorňuje barevný přechod ze zelené, odpovídající $a^* < 0$, do červené, odpovídající naopak $a^* > 0$. Barevný přechod z modré do žluté znázorňuje osa b^* , kde modrá odpovídá $b^* < 0$ a žlutá $b^* > 0$. Obě souřadnice lze určit z trichromatických hodnot pomocí Rovnice 4 a Rovnice 5. Integrace probíhá přes oblast vlnových délek viditelného spektra, a aby hodnota Y byla rovna 100, je potřeba započítat konstantu k [21].

$$X = k \int M_e(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int M_e(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int M_e(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

$$k = 100 / \int M_e(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

Rovnice 1 Výpočet trichromatických hodnot [21]
 $M_e(\lambda)$ - spektrální intenzita vyzařování světelného zdroje
 $R(\lambda)$ - spektrální odrazivost (koeficient odrazu) povrchu vzorku
 $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ - jsou jednotliví trichromatičtí činitele

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad \text{pro } \frac{Y}{Y_0} > 0,008856$$

Rovnice 2 Výpočet hodnoty L^* [21]

$$L^* = 903 \frac{Y}{Y_0} \quad \text{pro } \frac{Y}{Y_0} \leq 0,008856$$

Rovnice 3 Výpočet hodnoty L^* [21]

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Rovnice 4 Výpočet hodnoty a^* [21]

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Rovnice 5 Výpočet hodnoty b^* [21]

2.4.5 Barвовá odchylka

Pro číselné hodnocení barevné změny v barvovém prostoru CIELab se využívá barвовá odchylka ΔE_{ab}^* , kterou znázorňuje Rovnice 6. Takto získaná odchylka zahrnuje hodnoty všech tří souřadnic prostoru a výsledná hodnota je tělesová úhlopříčka mezi dvěma barvami [21].

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Rovnice 6 Výpočet barвовé odchylky [21]

K popisu nárůstu dráhy a přesnější výpovědi o průběhu barevné změny v závislosti na teplotě nám slouží kumulovaná barвовá odchylka.

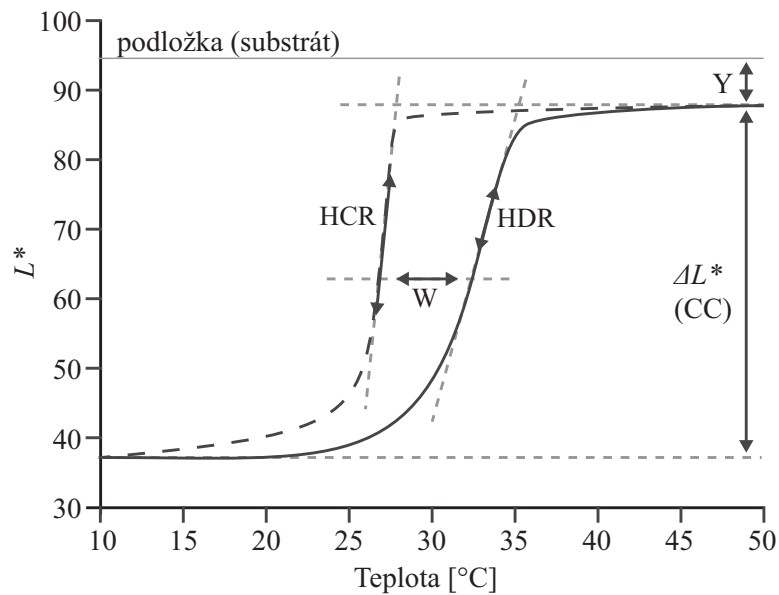
$$\Delta E_C^*(T) = \sum_i^T \sqrt{[L^*(i) - L^*(i-1)]^2 + [a^*(i) - a^*(i-1)]^2 + [b(i) - b^*(i-1)]^2}$$

Rovnice 7 Výpočet kumulované barвовé odchylky [28]

2.4.6 Charakteristické teploty

Pro termochromní systémy jsou teploty, při kterých se začíná měnit jejich barevnost, označovány jako charakteristické. Pro ohřev je to počáteční achromická teplota T_1 , při které se systém začíná odbarvovat a konečná achromická teplota T_2 , při které končí jeho barevná změna. Pro ochlazování je pak charakteristická počáteční chromická teplota T_3 , při které začíná zabarvování a konečná chromická teplota T_4 , u které končí zabarvování [6].

Teplotní rozdíl mezi křivkami hystereze je označován jako šířka hysterezní smyčky W . Hodnota W a nejvyšší hodnota míry odbarvení/zabarvení (HDR – High Decoloration Rate, HCR – High Coloration Rate) charakterizují teplotně závislé stavy [1].



Graf 1 Šířka hysterezní smyčky pro hodnotu L^* [1]

Pro popis statických stavů je definován barevný kontrast (CC – Colour Contrast) a pro některé systémy žlutost (Y – Yellowness). Barevný kontrast poskytuje informaci o barevném rozdílu mezi zcela zbarveným a zcela odbarveným vzorkem, naopak žlutost je barevný rozdíl mezi substrátem a zcela odbarveným vzorkem [1].

Změnu barvy a hysterezi barvy termochromních systémů lze vyhodnotit z funkce pro kumulovanou barvovou odchylku $\Delta E_c(T)$. Barevný kontrast (CC) je pak rozdíl mezi limitem zbarvení a limitem odbarvení. Jestliže je limit zbarvení u nejnižší teploty pro $\Delta E_c(T)$ rovný nule, je pak barevný kontrast rovný hodnotě ΔE_c při nejvyšší teplotě. Dalším vyhodnocovaným parametrem může být šířka intervalu teplot (TSI), ve kterém dochází k barevné změně, což je rozdíl $T_2 - T_1$ pro zahřívání a $T_3 - T_4$ pro chlazení.

K vyhodnocení rychlosti barevné změny (RCC) slouží poměr CC/TSI . Roste-li barevný kontrast (CC) nebo klesá šířka intervalu teplot (TSI), roste i rychlost barevné změny. Pro výpočet šířky hystereze existuje mnoho způsobů. Jedním může být výpočet pomocí rozdílů teplot, náležících polovině hodnoty $L^*_{\max} - L^*_{\min}$. V této práci byla šířka hystereze (WHL) vypočtena pomocí rozdílů teplot při limitu odbarvení $T_2 - T_3$ a při limitu zbarvení $T_1 - T_4$.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

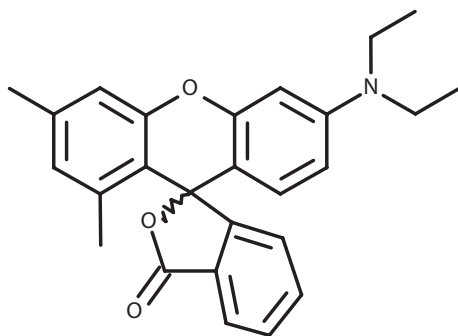
Cílem bylo proměřit změnu barevnosti v závislosti na teplotě, a proto bylo vybráno několik barviv. Jako vývojka byl zvolen bisfenol A (BPA). Kvůli problémům se zdravotní zavadností BPA [19] byl jako další vývojka zvolen ethylgalát (EG). Látky byly zakoupeny od firmy Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.. Jako jediný produkt od firmy SIGMA-ALDRICH spol. s r.o. byl ethylgalát. Všechny látky byly použity bez dalšího čištění.

V této práci bylo vycházeno z poměru 1/4/100 směsi barvivo/vývojka/rozpouštědlo, který byl převzat podle Panáka [30].

3.1 Použité materiály

3.1.1 Barviva

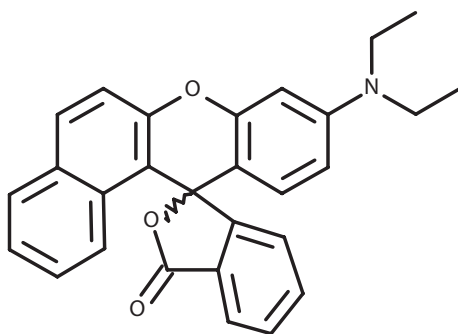
3.1.1.1 6'-(Diethylamino)-1',3'-dimethylfluoran



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (D3202).

Krystalická látka s teplotou tání 168 až 172°C a molární hmotností 399,49 g.mol⁻¹. Jeho sumární chemický vzorec je C₂₆H₂₅NO₃ [26].

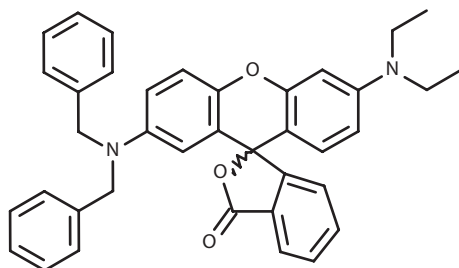
3.1.1.2 Red DCF



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (D3203).

Krystalická látka s teplotou tání 219 až 223°C, často označována jako 6'-(Diethylamino)-1',2'-benzofluoran. Jeho sumární chemický vzorec je C₂₈H₂₃NO₃ a molární hmotnost 421,5 g.mol⁻¹ [26].

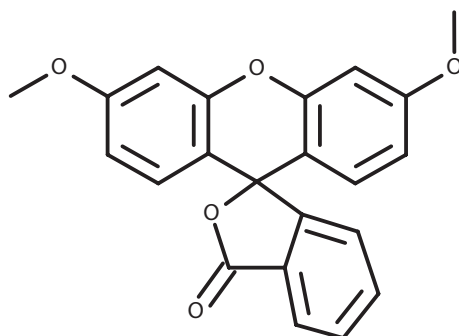
3.1.1.3 Green D-N



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (D3204).

Žlutá až sytě zelená krystalická látka s teplotou tání 174 až 176°C. Většinou označována jako 2'-(Dibenzylamino)-6'-(diethylamino)fluoran. Jeho molární hmotnost je 566,7 g.mol⁻¹ a sumární chemický vzorec C₃₈H₃₄N₂O₃ [26].

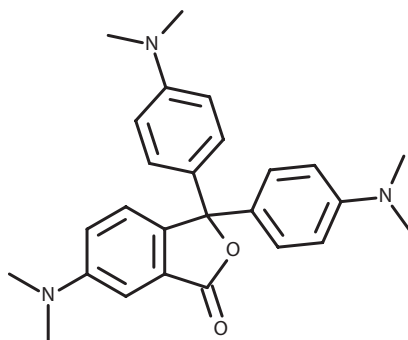
3.1.1.4 3',6'-Dimethoxyfluoran



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (D3205).

3',6'-Dimethoxyfluoran je žluté termochromní barvivo s teplotou tání 199.0 až 205.0 °C. Jeho sumární vzorec je C₂₂H₁₆O₅ a molární hmotnost 360.37 [26].

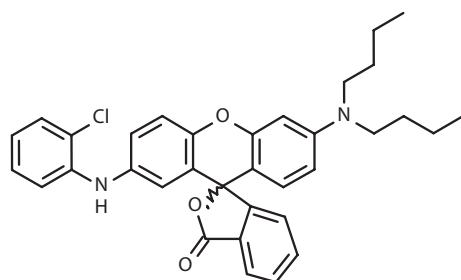
3.1.1.5 Lakton krystalové violeti (CVL -Crystal Violet Lactone)



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (C0741).

Lakton krystalové violeti je krystalický materiál nažloutlé barvy. Často označován zkráceně jako CVL nebo 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide. Teplota tání látky je 180 až 185°C a molární hmotnost je 415,54 g.mol⁻¹. Sumární chemický vzorec CVL je C₂₆H₂₉N₃O₂ [26].

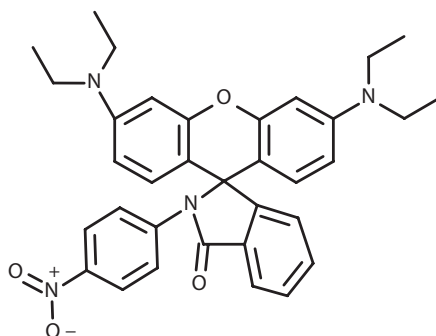
3.1.1.6 2'-(2-Chloroanilino)-6'-(dibutylamino)fluoran



V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (C1946).

Bílá, mírně načervenalá krystalická látka s teplotou tání 184 až 188°C. Na světle a teple nestabilní. Při jeho spalování vzniká plynný HCl. Jeho sumární chemický vzorec je $C_{34}H_{33}ClN_2O_3$ a molární hmotnost 553,1 $g \cdot mol^{-1}$ [26].

3.1.1.7 3',6'-Bis(diethylamino)-2-(4nitrophenyl)spiro[isoindole-1,9'-xanthene]-3-one

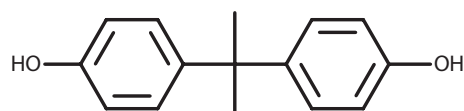


V této práci bylo barvivo pro přehlednost označováno pod kódem (B2628).

Krystalická látka s teplotou tání 197 až 201°C a molární hmotností 526,67 $g \cdot mol^{-1}$. Jeho sumární chemický vzorec je $C_{34}H_{34}N_4O_4$ [26].

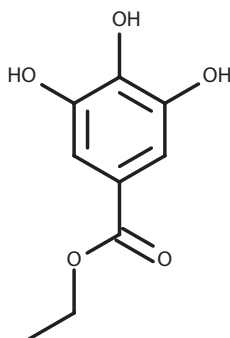
3.1.2 Vývojky

3.1.2.1 Bisfenol A (BPA – Bisphenol A)



Bílá krystalická látka připravována kondenzací fenolu s acetonem. Jeho celý název podle IUPAC je 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane. Tato organická sloučenina má bod tání 156 až 160 °C a sumární chemický vzorec $C_{15}H_{16}O_2$. Jeho molární hmotnost je 228,29 $g \cdot mol^{-1}$ [26].

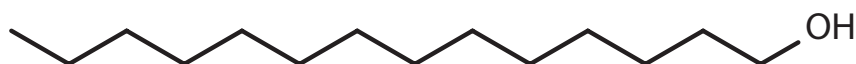
3.1.2.2 Ethyl galát (EG – Ethyl gallate)



Mírně nažloutlá krystalická látka s molární hmotností 198.17 g.mol⁻¹ a sumárním chemickým vzorcem C₉H₁₀O₅. Teplota tání této látky je 149 až 153°C. Tato antioxidační látka se vyrábí z kyseliny galové a ethanolu [27].

3.1.3 Rozpouštědlo

3.1.3.1 Tetradekanol (TD - Tetradecanol)

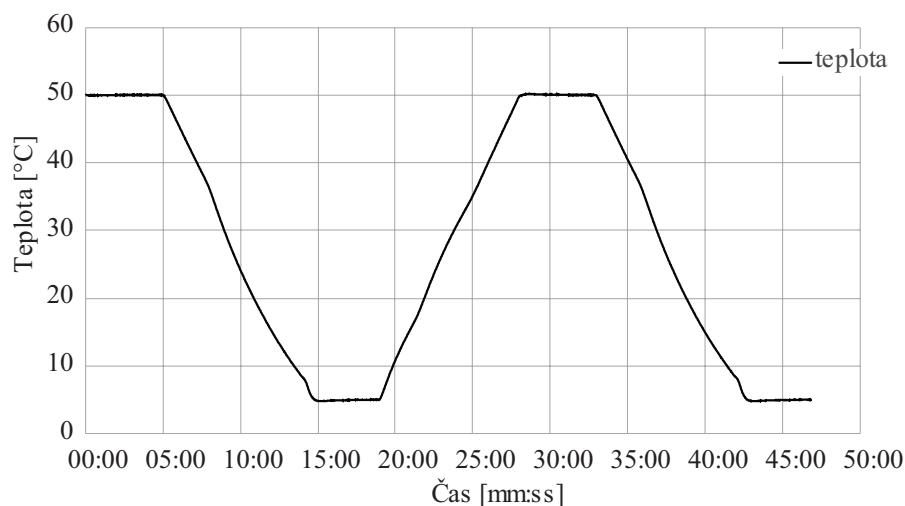


Bílá krystalická látka s teplotou tání od 38 do 41°C. Jeho sumární chemický vzorec je C₁₄H₃₀O a molární hmotnost 214,39 g.mol⁻¹. Někdy může být označován jako myristyl alcohol [26].

3.2 Použitá zařízení

3.2.1 Peltier 3.2 Con Brio 2016

Pomocí tohoto zařízení byla automaticky řízená změna teploty měděného bloku, zahříváného Pelletierovým článkem. Teplota byla snímána uvnitř tohoto bloku a Peltierův článek se zadním chlazením byl ovládán regulační jednotkou s nastaveným programem s rozmezím teplot od 5°C do 50°C. Maximální a minimální teplota byla vždy udržována po dobu 5 minut a poté následovalo chlazení/ohřev průměrnou rychlostí 4,6 °C/min. Čas a teplota byla zaznamenávána programem PA control. Průběh teploty v závislosti na čase použitého teplotního programu znázorňuje Graf 2.



Graf 2 Teplotní průběh programu

3.2.2 X-Rite i1Pro

Spektrofotometr pro měření reflexních spekter geometrií 45/0. Přes program KeyWizard byly následně zaznamenány hodnoty v prostoru CIELab (D50, 2° pozorovatel) a poté vyhodnoceny v závislosti na teplotě.



Obrázek 3 X-rite i1Pro [31]

3.3 Příprava vzorku

Připraveno bylo celkem 14 vzorků tříkomponentního systému a to vždy barvivo/vývojka/rozpouštědlo v molárním poměru 1/4/100. Jelikož vzorek s barvivem D3205 vykazoval jen slabě patrnou barevnou změnu, byl připraven v poměru 1/7/100 a to pro obě vývojky. U systémů s barvivem D3203 bylo nutné upravit molární poměr na 1/4/200 a to kvůli rozpustnosti barviva.

Připraveny tedy byly dvě sady termochromních systémů. V první sadě byl použit jako vývojka bisfenol A a pro druhou sadu byl zvolen jako vývojka ethyl gallát. V obou sadách byl jako rozpouštědlo použit 1-tetradekanol (TD) a to ve stejné navážce 10g pro všechny vzorky, s výjimkou vzorku D3203, u kterého bylo množství rozpouštědla 20 g.

Před samotnou přípravou bylo nutné vypočítat z molárního poměru hmotnosti vývojky a barviva, které byly následně naváženy na analytických vahách ABS 220-4 od firmy Kern, a to s přesností na 0,1 mg.

Tabulka 1 Navážka jednotlivých barviv a vývojek pro poměr 1/4

barvivo	B2628	D3202	D3203	D3204	C1946	C0741	D3205
m [g]	0,263	0,186	0,197	0,264	0,258	0,194	0,168
m _{BPA} [g]	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426
m _{EG} [g]	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370

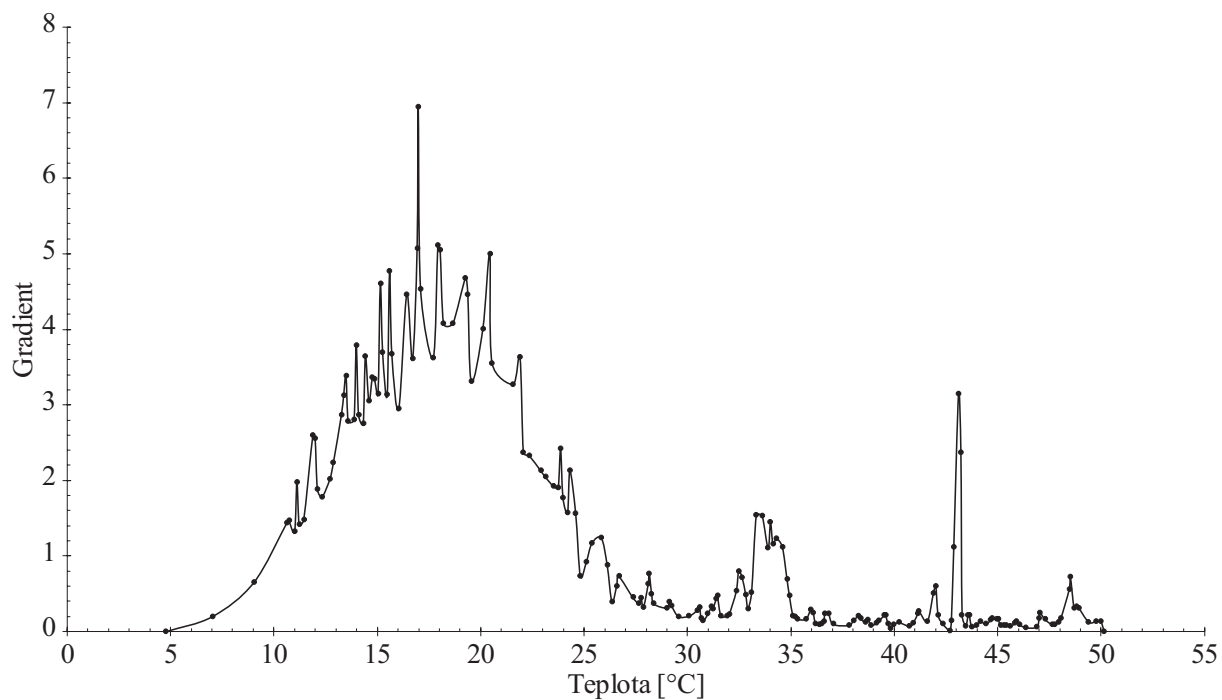
Tabulka 2 Navážka barviva a vývojek pro poměr 1/7

barvivo	D3205
m [g]	0,180
m _{BPA} [g]	0,745
m _{EG} [g]	0,654

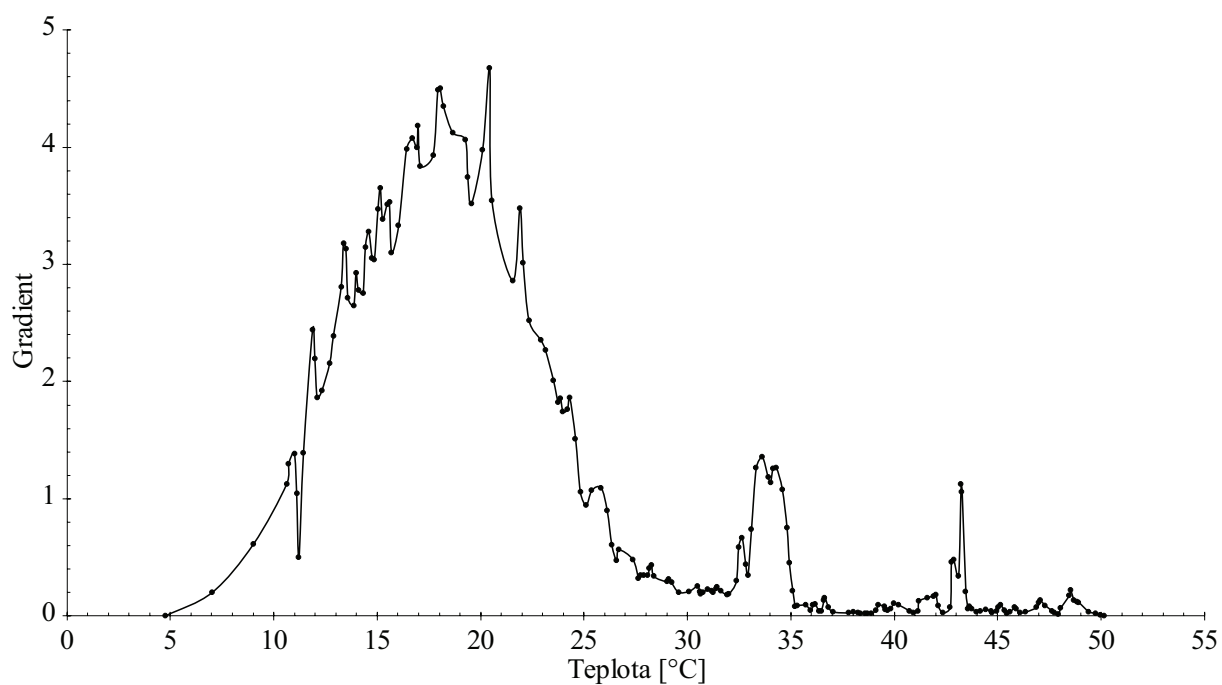
Do kádinky o objemu 50 ml bylo postupně naváženo vypočtené množství barviva a poté 10g rozpouštědla. Směs byla za stálého míchání pomocí včelky zahřívána na magnetickém míchadle s ohřevem C-MAG HS 7 od firmy IKA na teplotu 130°C a bylo sledováno, zda se barvivo zcela rozpustilo. Jakmile došlo k úplnému rozpuštění, bylo do směsi přidáno příslušné předem navážené množství vývojky, navážené na analytických vahách s využitím lodičky. Po rozpuštění vývojky byla směs vylita na předem k tomuto účelu připravený ták z hliníkové fólie. Směs tak byla pomalu ochlazována za laboratorních podmínek, až došlo k úplnému ztuhnutí termochromního systému. Takto připravený systém byl nadrcen v hmoždíři do formy prášku, která usnadňovala, další manipulaci a zpracování vzorku.

3.4 Měření

Před samotným měřením musel být nejdříve kalibrován spektrofotometr na kalibrační podložce a nastaveny podmínky měření. Tyto byly nastaveny na 2° pozorovatele, měření na absolutní bílou a standardní zdroj světla D₅₀. Dále byly nastaveny měřené hodnoty a to L*, a*, b* a čas. Měření probíhalo pomocí spektrofotometru, upevněného společně se vzorkem na automaticky řízeném měděném bloku zahříváném Peltierovým článkem. Hodnoty ze spektrofotometru byly zaznamenávány pomocí programu KeyWizard do Microsoft Office Excel a obsahovaly informace o hodnotách L*, a*, b* společně s časem pořízení záznamu. V programu PA control byla zaznamenávána každou sekundu aktuální teplota měděného bloku a příslušný čas záznamu. Pomocí funkce LOOKUP v programu Excel byla prostřednictvím času záznamu snímku a teplotní závislosti programu regulační jednotky Peltierova článku pro každý snímek přiřazena teplota, naměřená ve stejný moment kdy došlo k záznamu. Tím byla získána závislost kolorimetrických parametrů na teplotě. Jelikož získaná data vykazovala patrnou úroveň šumu (viz. Graf 3), která snižovala kvalitu vyhodnocení, byla data vyhlazená v programu Matlab pomocí funkce LOWESS (locally weighted scatterplot smoothing) s nastavením rozpětí filtru na 2 % celkového počtu měřených dat v souboru (viz. Graf 4).

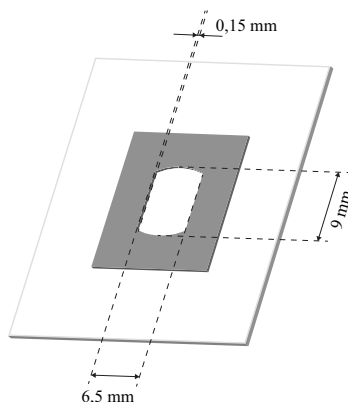


*Graf 3 Gradient s obsahem velkého množství šumu
(pro ohřev systému s barvivem D3205)*



*Graf 4 Gradient vytvořený z vyhlazených dat pomocí funkce LOWESS
(pro ohřev systému s barvivem D3205)*

Při výběru podložky k měření byly testovány tři druhy. První testování probíhalo na měděné destičce se zapékanou keramickou vrstvou, o tloušťce 2 mm a se zahloubeninou pro vzorek 300 μ m. Druhým nosičem vzorku byla hliníková destička o tloušťce 450 μ m a se zahloubeninou pro vzorek 150 μ m a s bílým nátěrem dna této prohloubeniny. Třetí variantou byla hliníková destička o tloušťce 750 μ m také s bílým pozadím 150 μ m hluboké prohlubeny (viz. Obrázek 4). Zkoumána byla také teplotní odezva hliníkové destičky o tloušťce 750 μ m s bílým nátěrem, nejdříve bez a poté s nánosem malého množství silikonového oleje mezi destičku a regulovaný měděný blok.



Obrázek 4 Hliníková podložka

Volba podložky byla určena na základě závislosti parametru L^* na postupně narůstající a klesající teplotě pro totožný vzorek měřen na různých podložkách. Z grafu (viz. kap. 4.1) byla vyhodnocena podložka, u které se jevil nejlepší tepelný přenos.

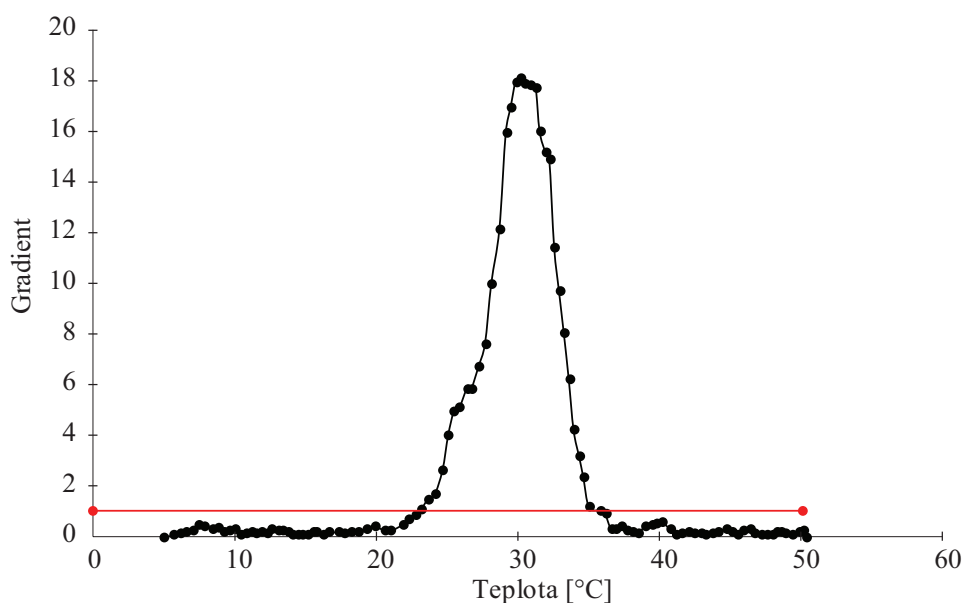
Konstantní množství vzorku naneseného na podložce bylo zajišťováno hloubkou drážky a odstraněním přebytečného množství přiložením mikroskla, které určovalo objem drážky na podložce. To muselo být v dokonalém kontaktu s podložkou a ve vytvořené vrstvě nesměly být vzduchové bubliny, které by snižovaly objem vzorku. Takto připravený vzorek byl dle výše uvedeného programu vždy temperován na teplotu 50 °C následně ochlazen na teplotu 5 °C, poté byl zahříván až do teploty 50°C a opět byl ochlazen na teplotu 5 °C. Měření spektrofotometrem probíhalo při konstantních teplotách každou minutu a při ohřevu/chlazení nejvyšší možnou rychlostí záznamu, jakou přístroj mohl pracovat. Pro vyhodnocování byla následně vybrána data jednoho celého cyklu (ohřev a chlazení).

3.5 Vyhodnocení

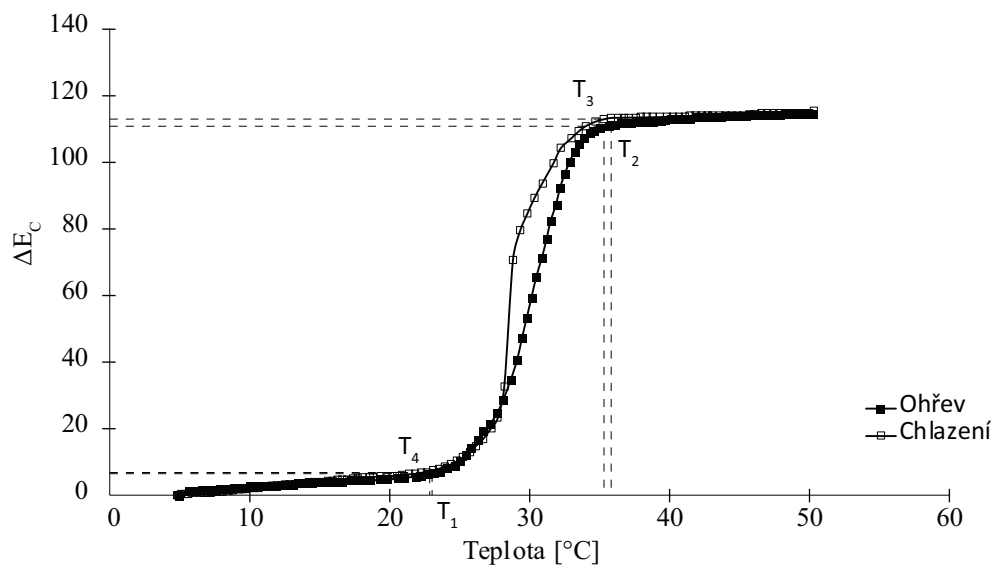
K vyhodnocování byly využity získané hodnoty L^* , a^* , b^* ze spektrofotometru a čas záznamu těchto hodnot. Pro vyhodnocení závislosti L^* , a^* , b^* hodnot v závislosti na teplotě bylo nutné přiřadit k naměřeným hodnotám ze spektrofotometru hodnoty teplot měděného bloku. K tomuto byla využita funkce LOOKUP v excelu, která vyhledala totožný čas záznamu a odečetla hodnotu teploty náležící danému času. Všechna data byla před vyhodnocením vyhlazena v programu Matlab, jak již bylo psáno dříve.

3.5.1 Vyhodnocení pomocí kumulované barvové odchyly ΔE_C a jejího gradientu

Kumulovaná barvová odchylyka vychází ze součtu po sobě jdoucích barvových odchylek, které jsou získány z hodnot L^* , a^* , b^* (viz. Rovnice 6 a Rovnice 7) a popisuje tedy nárůst dráhy barvové odchylyky v barvovém prostoru CIELab. K vyhodnocení TC systému slouží závislost kumulované barvové odchylyky na teplotě, z které se získá gradient nárůstu kumulované barvové odchylyky (viz. Graf 5). V gradientu byl určen práh, od kterého dochází k patrné barevné změně. Hodnota práhu byla zvolena 1 a byl využit při určování charakteristických teplot. Charakteristické teploty byly určeny průsečíkem gradientu a práhu. Takto byly získány teploty achromické T_1 a T_2 pro ohřev a chromické T_3 a T_4 pro chlazení, které byly následně vyneseny do grafu závislosti kumulované barvové odchylyky na teplotě (viz. Graf 6). Rozdíly $T_2 - T_1$ a $T_3 - T_4$ vypovídají o rychlosti odbarvení resp. zbarvení (viz. kap. 2.4.6).



Graf 5 Gradient nárůstu kumulované barvové odchylyky pro ohřev systému s barvivem D3202



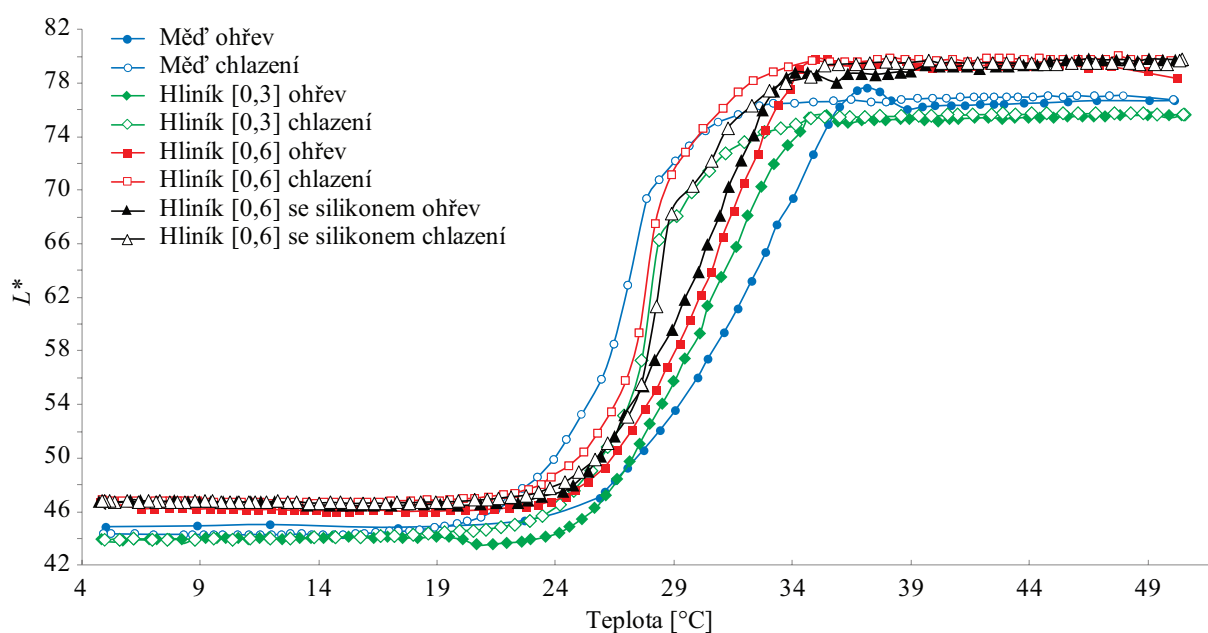
Graf 6 Závislost kumulované barvové odchylyky na teplotě pro systém s barvivem D3202

4 VÝSLEDKY

4.1 Porovnání podložek pro měření

Nejdříve bylo potřeba zhodnotit vhodnost jednotlivých podložek pro měření kolorimetrických parametrů. Proto bylo provedeno vyhodnocení závislosti $L^*(T)$ pro vzorek D3202, které prezentuje Graf 7.

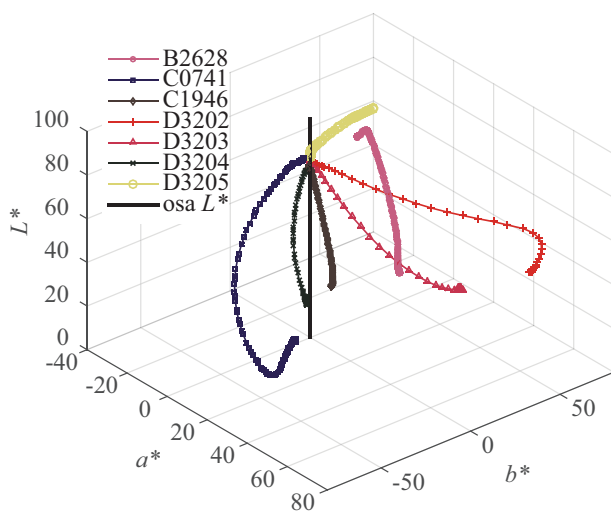
Ze závislosti parametru L^* na teplotě bylo zjištěno, že měděná destička má pomalou odezvu na teplotní změny a nejrychlejší odezvu měla hliníková destička tloušťky 0,6 mm se silikonem.



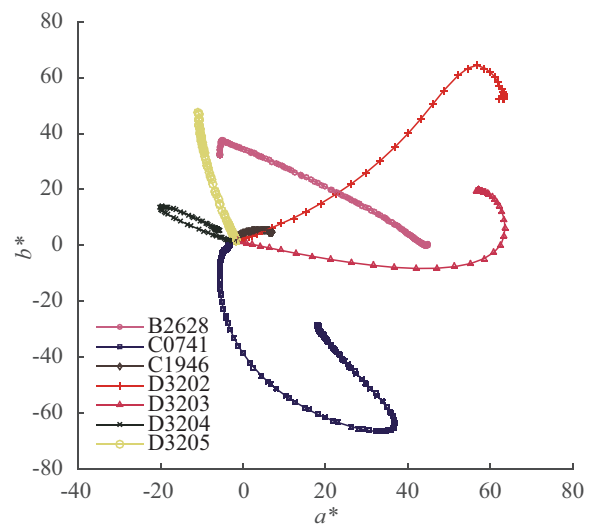
Graf 7 Porovnání parametru L^* na teplotě pro všechny podložky

4.2 Cesta změny barvy termochromních systému v prostoru CIELab

Pro popis změny barevnosti byly využity 3D grafy zobrazující cestu v prostoru CIELab. Z grafů (viz. Graf 8 a Graf 9) lze usoudit, že u systémů s bisfenolem A docházelo k vyššímu odbarvení, než u systémů s ethyl gallátem. Z grafu je zřejmé, že systém s barvivem B2628 a vývojkou BPA měl nepředpokládaný průběh a jeho cesta nesměruje k ose L^* . Tento problém již u systému s vývojkou EG nenastal. Lze také vidět, jak moc byly barvy systémů v zabarveném stavu vzdáleny od osy L^* , neboli jak moc byly tyto barvy čisté.

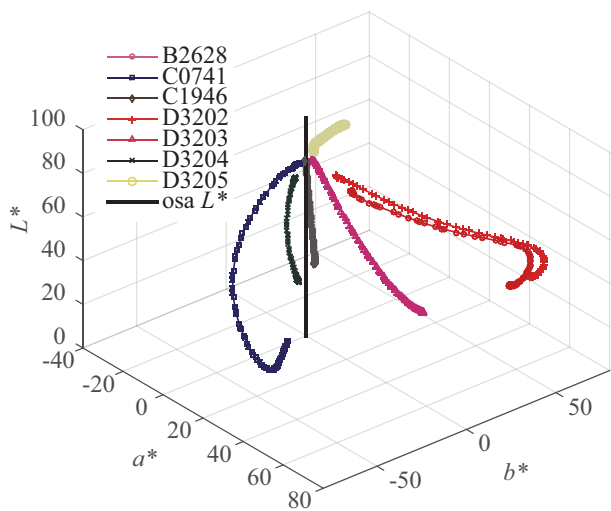


a)

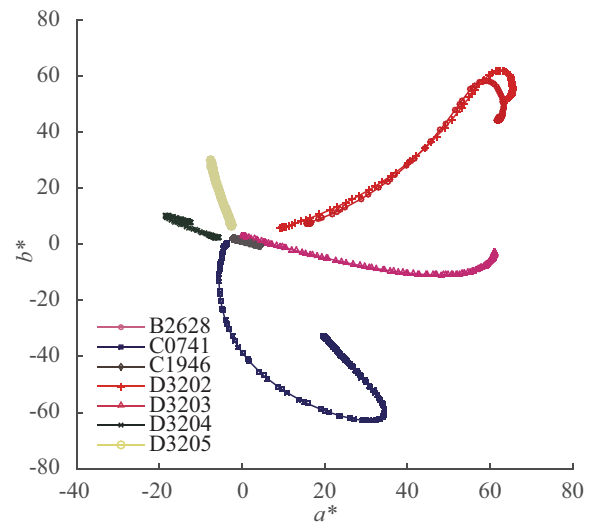


b)

Graf 8 3D zobrazení průběhu barevné změny v prostoru CIELab a) a závislost veličiny b^* na a^* b) pro systémy s vývojkou BPA



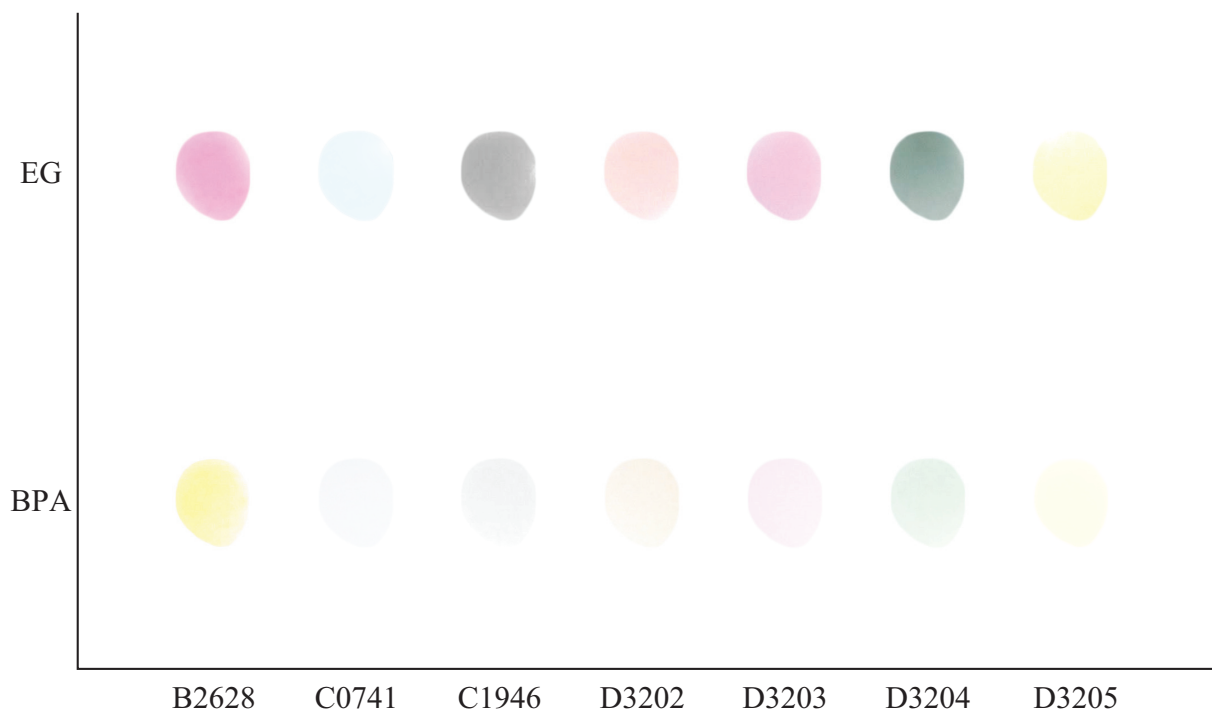
a)



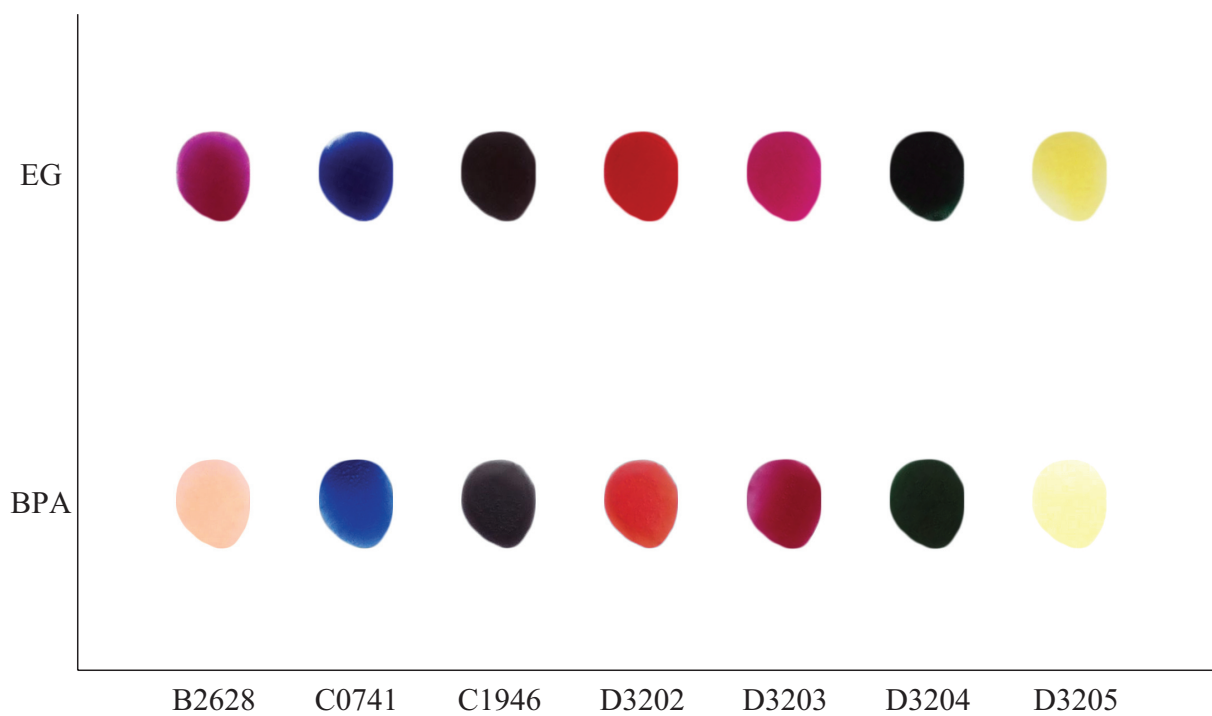
b)

Graf 9 3D zobrazení průběhu barevné změny v prostoru CIELab a) a závislost veličiny b^* na a^* b) pro systémy s vývojkou EG

Následující obrázky byly vytvořeny z fotografií záhřátých vzorků na teplotu 120°C a ochlazených vzorků na laboratorní teplotu. Jsou jen ilustrativní, jelikož jejich barevnost není zcela přesná.



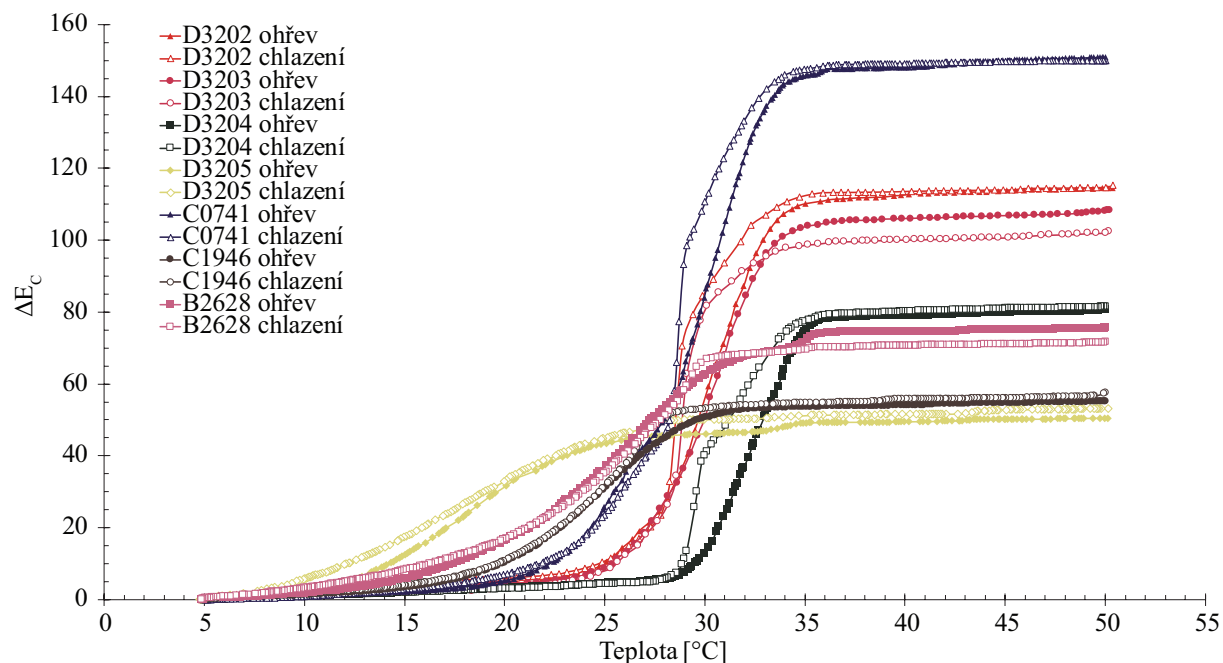
Obrázek 5 Barevnost systémů při teplotě 120°C



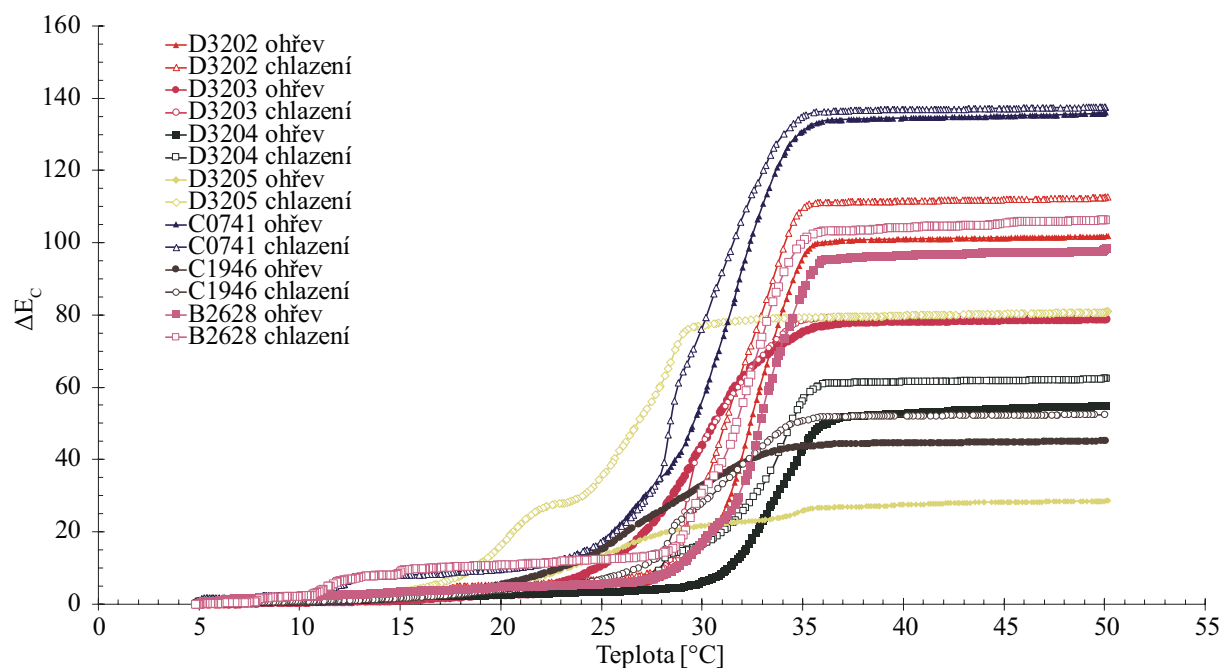
Obrázek 6 Barevnost systémů při laboratorní teplotě

4.3 Vyhodnocení dynamické změny barevnosti

K vyhodnocení dynamických změn barevnosti byla využita kumulovaná barvová odchylka ΔE_C (viz. Rovnice 7), z které byl vypočten barevný kontrast a charakteristické teploty.



Graf 10 Kumulovaná barvová odchylka ΔE_C pro systémy s vývojkou BPA



Graf 11 Kumulovaná barvová odchylka ΔE_C pro systémy s vývojkou EG

4.3.1 Vyhodnocení barevného kontrastu

Barevný kontrast (CC) (Tabulka 3) byl získán z nejvyšší hodnoty kumulované barvové odchylky ΔE_c . Aby bylo možné porovnat systémy, byly vzaty pouze hodnoty pro ohřev.

U systémů s bisfenolem A byl naměřen vyšší barevný kontrast než u systémů s ethyl gallátem s výjimkou barviva B2628, kde byla hodnota nižší. Systém s barvivem C0741 vykazoval u obou vývojek největší kumulovanou barvovou odchylku (viz. kap. 4.3) a díky tomu i největší barevný kontrast. V molárním poměru 1/4/100 barvivo D3205 vykazovalo malou barevnou změnu, byla proto zkoumána jeho barevnost ve dvojsložkové směsi, kde mělo výrazně žlutou barvu. Proto byla připravena trojsložková směs v poměru 1/7/100, ta však vykazovala nejnižší barvovou odchylku a tím i nejnižší barevný kontrast u obou vývojek.

Tabulka 3 Barevný kontrast (CC - Colour Contrast)

barvivo		D3202	D3203	D3204	D3205	C0741	C1946	B2628
CC	BPA	114,35	107,83	80,49	50,45	150,92	55,26	75,53
	EG	101,70	78,91	54,74	28,47	135,74	45,08	97,84

4.3.2 Charakteristické teploty

Charakteristické teploty byly získány z gradientu nárůstu kumulované barvové odchylky pomocí určeného práhu, od kterého začala být patrná změna. Bylo předpokládáno, že teploty chromické budou nižší než achromické. Získané chromické teploty však byly v jednom případě u BPA a ve čtyřech případech u EG vyšší, než achromické. Teplotu tání rozpouštědla uvádí výrobce od 38 do 41°C, charakteristické teploty byly ovšem daleko nižší (viz. Tabulka 4). Rozpouštědlo tedy tálo až poté, co došlo k odbarvení systému. Charakteristické teploty systémů s BPA se od systémů s EG lišily o +1,61 až -14,68 °C.

Tabulka 4 Charakteristické teploty systémů s oběma vývojkami

barvivo		D3202	D3203	D3204	D3205	C0741	C1946	B2628
BPA	T ₁	23,04	23,52	28,12	14,68	19,22	16,64	13,92
	T ₂	35,91	35,72	36,09	20,45	35,62	30,72	35,78
	T ₃	35,38	34,64	36,00	-2,64	35,47	28,74	30,35
	T ₄	22,87	22,92	27,47	3,14	18,23	16,52	12,75
EG	T ₁	26,52	21,92	29,14	20,81	19,89	19,25	26,82
	T ₂	35,82	35,90	36,87	35,39	36,07	34,20	36,14
	T ₃	35,62	35,20	36,15	29,69	35,60	35,82	35,86
	T ₄	26,50	25,50	27,16	15,67	21,65	24,48	27,43

4.3.3 Interval teplot při kterém dochází ke změně barevnosti

Při ohřevu byl interval teplot, ve kterém dochází k barevné změně u systému s vývojkou BPA vyšší než s EG (viz. Tabulka 5), mimo systémy s barvivem D3203 a C1946, kde byl interval nižší. Při chlazení byly rozdíly různé, ale opět převažovalo menší rozmezí u systému s vývojkou EG. Jedinou výjimkou byl systém s barvivem D3204.

Tabulka 5 Interval teplot při kterém dochází ke změně barevnosti (TSI - Temperature Sensitiv Interval)

barvivo		D3202	D3203	D3204	D3205	C0741	C1946	B2628	
TSI	T_2-T_1	BPA	12,87	12,20	7,97	14,68	16,39	14,09	21,86
	T_3-T_4		12,51	11,72	8,54	20,45	17,24	12,22	17,60
	T_2-T_1	EG	9,30	13,98	7,73	14,58	16,19	14,95	9,32
	T_3-T_4		9,12	9,69	8,99	14,01	13,95	11,33	8,42

4.3.4 Rychlost barevné změny

Rychlost barevné změny byla vypočtena z poměru barevného kontrastu (CC) ku intervalu teplot (TSI). U systémů s BPA byla ve třech případech rychlost barevné změny při ohřevu vyšší než při chlazení a u systémů s EG byla vyšší pouze jednou (viz. Tabulka 6).

Tabulka 6 Rychlost barevné změny (RCC - Rate of Colour Change)

barvivo		D3202	D3203	D3204	D3205	C0741	C1946	B2628	
RCC	ohřev	BPA	8,886	8,840	10,098	3,438	9,205	3,923	3,456
	chlazení		9,141	9,199	9,429	2,467	8,754	4,521	4,292
	ohřev	EG	10,933	5,643	7,080	1,953	8,387	3,016	10,493
	chlazení		11,154	8,141	6,089	2,032	9,732	3,977	11,614

4.3.5 Šířka hysterezní smyčky

Šířka hysterezních smyček (viz. Tabulka 7) systémů s BPA se ve čtyřech případech rozšiřovala směrem k odbarvenému stavu, což vyplývá i z vypočtených hodnot rychlosti barevné změny při chlazení (viz. Tabulka 6). Je-li rychlost při chlazení nižší než při ohřevu, šířka se naopak zúžuje směrem k odbarvenému stavu. V jednom případě byla naměřena záporná hodnota, jelikož chromatická teplota T_3 byla vyšší, než achromatická teplota T_2 (viz. Tabulka 4).

U systémů s EG se šířka hysterezních smyček v šesti případech rozšiřovala směrem k odbarvenému stavu a zároveň ve čtyřech případech byly vypočteny záporné hodnoty rozdílu charakteristických teplot způsobené vyššími chromatickými teplotami T_3 nebo T_4 , než achromatickými teplotami T_1 nebo T_2 (viz. Tabulka 4).

Tabulka 7 Šířka hysterezních smyček (WHL - Width of Hysteresis Loop)

barvivo		D3202	D3203	D3204	D3205	C0741	C1946	B2628	
WHL	BPA	T_1-T_4	0,16	0,60	0,65	3,14	0,99	0,11	1,17
		T_2-T_3	0,52	1,08	0,08	-2,64	0,15	1,98	5,43
	EG	T_1-T_4	0,02	-3,59	1,98	5,14	-1,77	-5,23	-0,62
		T_2-T_3	0,21	0,70	0,72	5,70	0,47	-1,62	0,28

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo změřit a vyhodnotit barevnost termochromních systémů v závislosti na použitých barvivech a vývojkách. K tomuto bylo využito sedm barviv a dvě vývojky, které byly rozuštěny v 1-tetradekanolu. Jako vývojka byl použit bisfenol A a ethyl gallát. Vzorky byly připraveny ve dvou skupinách po sedmi barvivech vždy s jednou vývojkou. Při porovnávání podložek bylo zjištěno, že hliníkové destičky o tloušťce 450 μm nelze používat vícekrát než jednou, jelikož se systémy usazovaly v hranách prohlubně a tím měnily odstín dalšího měřeného systému. Měděná destička měla pomalou odezvu na změnu teploty měděného bloku. Byly proto připraveny nové hliníkové destičky o tloušťce 750 μm , u kterých byla zkoumána teplotní odezva nejdříve bez a poté s nánosem malého množství silikonového oleje mezi destičku a regulovaný měděný blok. Bylo zjištěno, že silikonový olej zvýšil tepelnou vodivost mezi měděným blokem a destičkou. Následně byly všechny systémy proměřovány pouze na destičce o tloušťce 750 μm s nánosem silikonového oleje. Kolorimterické hodnoty byly měřeny na temperovaném vodou chlazeném měděném bloku v rozmezí teplot od 5°C do 50°C. Při vyhodnocování bylo sledováno, že systémy s vývojkou EG měly menší schopnost se odbarvovat, ale zároveň měly výraznější zabarvení při laboratorní teplotě. Přesto však jejich barevný kontrast byl obecně menší než u systému s BPA, které se velmi dobře odbarvovaly a jejich barevný kontrast byl větší. Menší schopnost odbarvení byla pravděpodobně způsobena tvorbou barevných komplexů již v rozpuštěném stavu, což může být díky silnější interakci barviva a vývojky. Je možné, že při menším poměru vývojky by byla zachována barevnost při ochlazení a zároveň by byly tyto systémy v roztaveném stavu bezbarvé.

Hodnoty koncentrací tří složek v této práci vycházely ze získaných hodnot pro barvivo CVL (C0741) a toto barvivo také vykazovalo největší barevný kontrast. Dalé bylo pozorováno, že systémy ochlazené na 5°C měly sytější barvu než systémy ochlazené na laboratorní teplotu. Důvodem je nejspíš lepší separace vývojky a barviva vlivem menší pohyblivosti v pravidelné struktuře rozpouštěla. U barviva D3205 bylo nutné zvýšit poměr vývojky, jelikož vykazovalo velmi nízké zabarvení. Byl proto zvolen poměr 1/7/100, u kterého bylo předpokladem, že se zvýší intenzita zabarvení. Ta se zvýšila, přesto však byla nedostatečná. Na barevnost v trojsložkové směsi má vliv rozpouštědlo, ve kterém dochází k lomu a odrazu světla na jeho krystalické struktuře, což může ovlivnit vnímanou barevnost systému.

Jelikož termochromní systémy byly s různými barvivy a v kombinaci s dvěma vývojkami, nelze říct, že by všech systémy vykazovaly podobné chování. Některé systémy se zabarvovaly pomalu a začátek změny byl již při nízkých teplotách, jiné naopak měly až skokovou změnu zabarvení.

Obecně lze říct, že tyto systémy v tomto molárním poměru jsou funkční a vykazují až na výjimky dostatečnou dynamickou změnu barevnosti. Pro lepší pochopení chování jednotlivých systémů by bylo zapotřebí věnovat se každému barvivu i v závislosti na poměrech jednotlivých složek.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIŠKOVEC, M., R. KULČAR and M. K. GUNDE. *Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks*. *Coloration Technology*, **2013**, 129(3): p. 214-222. ISSN 1472-3581.
- [2] SEEBOTH A, LÖTZSCH D. *Thermochromic and Thermotropic Materials*. Singapore: Pan Stanford, **2014**. ISBN 978-981-4411-02-8.
- [3] SEEBOTH, A., J. KRIWANEK and R. VETTER. *Novel Chromogenic Polymer Gel Networks for Hybrid Transparency and Color Control with Temperature*. *Advanced Materials*. Weinheim: Wiley-VCH, **2000**, roč. 12, č. 19, s. 1424-1426. ISSN 0935-9648.
- [4] SEEBOTH, A., A. KLUKOWSKA, R. RUHMANN and D. LÖTZSCH. *Thermochromic Polymer Materials*. *Chinese Journal of Polymer Science*, MAR, **2007**, 25(2): p. 123-135. ISSN 0256-7679.
- [5] PHILLIPS, G. K., R. L. VAN RENESSE a W. A. VLIEGENTHART. *Combining thermochromics and conventional inks to deter document fraud*. *Proc. SPIE 3973: Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques III*. **2000**, p. 99-104.
- [6] KULČAR, R., M. FRIŠKOVEC, N. HAUPTMAN, A. VESEL, M. K. GUNDE. *Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks*. *Dyes and Pigments* **2010**. 86(3): p.271-277
- [7] KULČAR, R., M. FRIŠKOVEC, M. K. GUNDE, N. KNEŠAUREK. *Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks*. *Coloration Technology*. **2011**. 127(6): p. 411-417
- [8] KULČAR R., *Colorimetric Analysis and Stability Parameters of UV-thermochromic Printing Inks*. Zagreb, **2010**. 73 s. Disertační práce. University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts. Croatia.
- [9] WHITE, M. A. and M. LEBLANC. *Thermochromism in Commercial Products*. *Journal of Chemical Education*. **1999**, 76(9): p. 1201
- [10] ONO, Y., F. KATSUYUKI, inventors. The Pilot Ink Co., Ltd, assignee. *Thermochromic coloring color-memory composition and thermochromic coloring color-memory microcapsule pigment containing the same*. US 7494537 B2. **2012-07-17**.
- [11] BURKINSHAW, S. M., J. GRIFFITHS and A. D. TOWNS. *Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive functional dyes*. *Journal of Materials Chemistry*. **1998**; 8(12): p. 2677-2683.

- [12] TSUTSUI, K., T. YAMAGUCHI, H. EMA, M. SHIMADA, I. GOTO HS, E. KAWAMURA, et al, inventors. Ricoh Company L, assignee. *Method of reversible recording*. EP 0 576 015 B1. **1998-01-07**
- [13] LI F., Y. ZHAO, S. WANG, D. HAN, L. JIANG, Y. SONG. *Thermochromic Core–Shell Nanofibers Fabricated by Melt Coaxial Electrospinning*. Journal of Applied Polymer Science. **2009**, 112(1) p. 269-274. DOI 10.1002/app.29384.
- [14] GUNDE M. K., M. FRIŠKOVEC, N. HAUPTMAN, R. KULČAR, M. KAPLANOVÁ, O. PANÁK and A. VESEL. *Functional properties of the leuco dye-based thermochromic printing inks*, ed. In: Proceedings of TAGA, **2011**.
- [15] LUTHERN J., A. PEREDES. *Determination of the stoichiometry of a thermochromic color complex via the method of continuous variation*. Journal of Materials Science Letters. **2003**; 22(12): p. 881-884.
- [16] LUTHERN J., A. PEREDES. *Determination of the stoichiometry of a thermochromic color complex via Job's method*. Journal of Materials Science Letters. Kluwer Academic Publishers. **2000**; 19(3): p. 185-188.
- [17] AITKEN, D., S. M. BURKINSHAW, J. GRIFFITHS and A. D. TOWNS. *Textile applications of thenochromic systems*. Review of Progress in Coloration and Related Topics. **1996**. 26(1): p. 1-73,
- [18] THEOCHARIS CR, JONES W. *Crystal Structure of 3,3-(P-N,N-Dimethylaminophenyl)-6-N,NDimethylaminophthalide, (Crystal-Violet Lactone)*. Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. **1984**. 14(2): 121-8;
- [19] INTERNATIONAL FOOD SAFETY AUTHORITIES NETWORK, *Bisphenol A (BPA) - Current state of knowledge and future actions by WHO and FAO* [online]. **2009**. Dostupné z: http://www.who.int/foodsafety/publications/fs_management/No_05_Bisphenol_A_Nov09_en.pdf
- [20] TAKAHASHI Y., A. IWASAKI and K. TOYOFUKU, *Color Forming Reaction on Thermal Paper*. IS&T's Tenth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies. **1994**. p. 361.
- [21] MARIE KAPLANOVÁ a kolektiv, *Moderní polygrafie*, Svaz polygrafických podnikatelů, 3. vydání, Praha: **2012**, 391 stran. ISBN 978-80-254-4230-2
- [22] Y. XIA, G. M. WHITESIDE, *Soft lithography*. Annual Review of Materials Science. **1998**, 28: p. 153-184.

- [23] BEH, W. S., I. T. KIM, D. QIN, Y. XIA, G. M. WHITESIDES. *Formation of Patterned Microstructures of Conducting Polymers by Soft Lithography, and Applications in Microelectronic Device Fabrication*. *Advanced materials*. **1999**, 11(12): p. 1038–1041.
- [24] HAJZERI, M., K. BAŠNEC, M. BELE, M. K. GUNDE. *Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite*. *Dyes and Pigments*. **2014**. 113: p. 754-762
- [25] MACLAREN, D.C., *Investigations of reversible thermochromic mixtures*. Halifax, **2003**. Disertační práce, Dalhousie University, Department of Chemistry.
- [26] (TCI) Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., [online]. Dostupné z: <http://www.tcichemicals.com>
- [27] SIGMA-ALDRICH spol. s r.o., [online]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com>
- [28] PANÁK, O., M. DRŽKOVÁ and M. KAPLANOVÁ. *Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature*. *Dyes and Pigments*. **2015**. 120: p. 279–287
- [29] PANÁK, O., N. HAUPTMAN, M. K. GUNDE and M. KAPLANOVÁ. *Colorimetric Characterisation of Thermochromic Composites with Different Molar Ratios of Components*. *Journal of Print and Media Technology Research*, **2012**, 1(2): p. 113-120
- [30] PANÁK O., *Optical properties of multifunctional pigment embedded in polymer matrix*. Pardubice 2015, Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Vedoucí práce: prof. RNDr. Marie Kaplanová, CSc.
- [31] X-Rite i1Pro, Colorsys [online]. Dostupné z: <http://store.colorsystech.com/xrite-eye-one-i1-pro.html>