

Smart Polymers: VII-Thermochromics and Their Applications

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 3
Pages 25-38
ISSN: 2252-0449

Alireza Mouraki, Maryam Raeesi, Samira Sanjabi, and
Ali Reza Mahdavian*

Polymer Science Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 March 2019, Accepted: 21 June 2019

Abstract

Stimuli-responsive materials based on thermochromic are a new class of smart materials that has received a great deal of attention in the recent decades. The importance of smart polymers or stimuli-responsive polymers is growing due to having properties such as toughness, simple processability, flexibility, elasticity, biocompatibility as well as being capable of reversible chemical and physical changes in response to variable environmental conditions relative to inorganic materials. The most important characteristics of these polymers are their microscopic response to small environmental changes and they can return to their initial state under further stimulus. These polymers may respond to several triggers such as light, temperature, mechanical factors, electrical and magnetic fields, polarity, enzyme, and biomolecules. Recently, the rapid advancements on smart materials with thermochromic properties have become a promising field. A thermochromic material can be in the form of monomer or polymer, organic or inorganic compound, and a single or a multi-component system. The color of these compounds can change spontaneously or continuously in response to changes in temperature in a reversible way which is as the result of changes in light reflection, absorption or scattering properties. These materials could be used in several fields such as thermochromic papers, inks, sensors and thermometers.

Key Words

smart polymer,
thermochromic,
conjugated polymer,
stimuli-responsive,
thermochromic application

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

پلیمرهای هوشمند: ۷- گرمارنگ‌ها و کاربرد آنها

علیرضا مورکی، مریم رئیسی، سمیرا سنجابی، علیرضا مهدویان*

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۳۱

مواد پاسخگو به محرک برپایه ترکیبات گرمارنگ دسته جدیدی از مواد هوشمند هستند که در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای هوشمند یا پلیمرهای حساس به محرک از ویژگی‌هایی مانند چقرمگی، فرایندپذیری آسان، انعطاف‌پذیری، کشسانی و زیست‌سازگاری برخوردارند. بدین سبب و همچنین به دلیل داشتن تغییرات شیمیایی و فیزیکی برگشت‌پذیر در پاسخ به شرایط متغیر محیط، اهمیت این مواد روزبه‌روز در حال افزایش است. اصلی‌ترین ویژگی پلیمرهای هوشمند، قابلیت آنها در پاسخ‌های میکروسکوپی به تغییرات کوچک محیطی است که پس از اینکه اثر محرک محیطی از بین رفت، به حالت اولیه خود بازمی‌گردند. این پلیمرها به محرک‌های محیطی متعددی مانند نور، دما، عوامل مکانیکی، میدان الکتریکی و مغناطیسی، قطبش، آنزیم‌ها و زیست‌مولکول‌ها پاسخ می‌دهند. به‌تازگی توسعه سریع مواد هوشمند با خواص گرمارنگی موجب رونق زیاد آنها شده است. ماده‌های گرمارنگ می‌توانند مونومرها یا پلیمرها، ترکیبات آلی یا معدنی و سامانه‌های تک یا چندجزئی باشند. ظاهر رنگی این ترکیبات می‌تواند به‌طور آبی یا مداوم با توجه به تغییر دما به‌طور برگشت‌پذیر تغییر کند که این پدیده همراه با تغییرات بازتاب، جذب یا پراکندگی نور نمایان می‌شود. این ترکیبات کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله کاغذها، جوهرها، حسگرها و دماسنج‌های گرمارنگ دارند.

چکیده



علیرضا مورکی



مریم رئیسی



سمیرا سنجابی



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

پلیمر هوشمند،
گرمارنگ،
پلیمر مزدوج،
محرک-پاسخ،
کاربرد گرمارنگ

مقدمه

از میان مواد هوشمند، گرمارنگها (thermochromic) به دلیل کاربردهای گسترده در ابزار و وسایل هوشمند از اهمیت زیادی برخوردار هستند. مواد گرمارنگ با افزایش یا کاهش دما قابلیت تغییر رنگ برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر دارند و در نتیجه مانند سامانه هوشمند عمل می کنند. این ویژگی سبب شده است که بتوان از آن‌ها در صنعت نساجی، کنترل دما، بهره‌وری انرژی و نیز در ساخت پنجره‌های هوشمند، ابزارهای هشداردهنده و جوهرهای هوشمند استفاده کرد. مواد گرمارنگ به سه دسته کلی مواد معدنی، آلی و پلیمری تقسیم می شوند. با توجه به اهمیت مواد پاسخگو به دما در بازار تجارت کنونی، در این مقاله به معرفی مواد گرمارنگ، اهمیت و کاربردهای این مواد پرداخته می شود [۱].

منشأ پدیده گرمارنگی

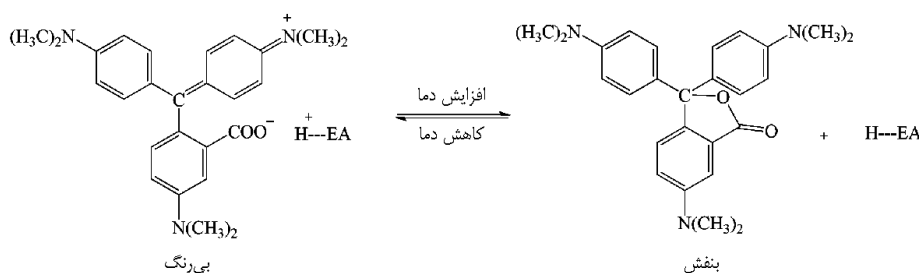
از دیدگاه فیزیک، منشأ پدیده گرمارنگی (thermochromism) می تواند متنوع باشد. در واقع برهم کنش جسم با نور مرئی تعیین می کند جسم به چه رنگی دیده شود. در موادی مانند پلیمرهای دارای ساختار مارپیچی و مواد بلورمایع تغییر در بازتاب نور علت تغییر رنگ ماده با دماست که در بخش‌های بعد با جزئیات بیشتر به این دسته از مواد پرداخته می شود. اما در موادی مانند پلیمرهای مزدوج، رنگ‌های لوکو (leuco) و رنگ‌دانه‌های معدنی منشأ پدیده گرمارنگی، جذب نور مرئی است [۲]. این مواد با جذب نور، از حالت پایه به حالت برانگیخته منتقل می شوند و انرژی حالت برانگیخته در آن‌ها مشابه انرژی فوتون جذب شده است. از آنجا که این مواد هر یک تراز انرژی متفاوتی دارند، فقط نور با طول موج منحصر به فرد را جذب می کنند. مولکول‌ها شامل ترازهای انرژی مختلف چرخشی، ارتعاشی و الکترونی هستند که انرژی فوتون‌های نور مرئی، به اختلاف انرژی بین ترازهای انرژی الکترونی مربوط بستگی دارد. بنابراین، جذب نور مرئی به ایجاد تغییرات در نظم الکترونی مولکول‌ها منجر می شود. قسمتی از مولکول که مسئولیت

جذب نور مرئی را بر عهده دارد به گروه رنگساز (chromophore) معروف است. در مواد گرمارنگ، تغییر رنگ می تواند ناشی از تغییر فاصله بین ترازهای انرژی (مانند مواد معدنی نیمه‌رسانا)، تغییر جهت گیری یا تعداد لیگاندهای اطراف یون فلز واسطه (ترکیبات آلی-معدنی)، وجود گروه‌های رنگساز در ساختار ماده بوده یا حاصل حلقه-گشایی با اعمال دما (ترکیبات آلی) باشد. برای نمونه، حلقه‌گشایی لاکتون از رنگزای لوکو (leuco dyes) در شکل ۱ مشاهده می شود [۳].

به دلیل گستردگی ساختار ترکیبات آلی و روش‌های اصلاح اعمال شده بر آن‌ها، تنظیم میزان تغییر رنگ و پاسخ به دما در این دسته از مواد بیش از مواد معدنی امکان پذیر است. رنگ‌های گرمارنگ بر اساس ترکیبات رنگ‌های لوکو از رایج ترین رنگ‌های آلی هستند که تغییر رنگ وابسته به دما را به خوبی نشان می دهند [۴]. با وجود این، رنگ‌های آلی به ندرت به طور مستقیم روی مواد استفاده می شوند. آن‌ها اغلب به شکل میکروکپسول یا ترکیب پوشش یافته به کار می روند. تغییر رنگ می تواند یکباره، تدریجی یا موقت باشد. علت تغییر رنگ این مواد، یک طرفه شدن واکنش تعادلی میان دو ساختار ایزومری ماده رنگزاست که در یک بازه دمایی رخ می دهد و رنگ ماده تغییر می کند. رنگ و دمای تغییر رنگ در رنگ‌های لوکو می تواند با استفاده از حلال‌ها و استخلاف‌های مختلف متصل به آن‌ها تنظیم شود [۵].

رنگ مشاهده شده، مکمل رنگی است که ماده آن را جذب می کند. برای مثال ماده‌ای که نور بنفش را جذب می کند، به رنگ زرد دیده می شود. رنگ‌های مکمل را به راحتی می توان از چرخه رنگ به دست آورد. اولین چرخه رنگ را نیوتن در سال ۱۶۶۶ توسعه داد [۳]. از آن زمان، دانشمندان تغییرات متعددی را در چرخه رنگ وارد کرده اند. چرخه رنگ شش قسمتی بر اساس مدل

اگر مواد بیش از یک نوار جذبی در محدوده مرئی داشته باشند، هر یک از نوارهای جذبی رنگ منحصر به فرد خود را دارند و رنگ



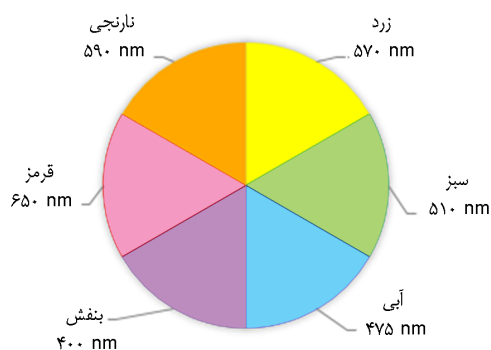
شکل ۱- تبدیل برگشت پذیر شکل بی رنگ و رنگی یک ماده رنگزای لوکو [۳].

شناخته شده است. پیش از این در دوران باستان، تغییر رنگ سنگ‌های قیمتی خاص در دمای زیاد و تولید رنگ‌دانه‌ها از طریق اعمال گرما شناخته شده بود. تغییر رنگ وابسته به دما می‌تواند در حالت جامد یا محلول به‌طور برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد. در سال ۱۸۷۱، نتایج اولین بررسی ویژگی گرمارنگی برگشت‌پذیر جامدهای معدنی منتشر شد. از آن زمان به بعد نمونه‌های متعددی از پدیده گرمارنگی در مواد معدنی گزارش شده است [۶].

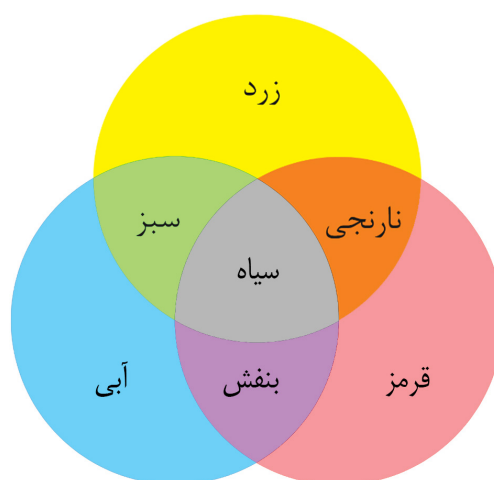
پدیده گرمارنگی را در حالت جامد مواد معدنی، می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم‌بندی کرد [۷]. دسته اول، موادی هستند که تغییر رنگ آهسته‌ای را با اعمال گرما نشان می‌دهند. ولی با وجود گستردگی، توجه زیادی به این پدیده نشده است. تغییر رنگ آهسته، می‌تواند ناشی از انبساط شبکه‌ای یا کاهش گاف نوار (band gap) در اثر گرما باشد. دسته دوم، موادی هستند که تغییر رنگ متمایزی را در دمای مشخصی نشان می‌دهند. این تغییر رنگ به‌علت تغییر در آرایش بلورینگی مواد معدنی است. روی اکسید نمونه نیمه‌رسانای یک گرمارنگ است که به‌دلیل کاهش گاف نوار در اثر گرما، از رنگ سفید به زرد تبدیل می‌شود. مشتقات کروم و جیوه دو گروه بزرگ از مواد معدنی جامد هستند که خاصیت گرمارنگی نشان می‌دهند. برای مثال، نمونه $[(\text{Cu}_2)(\text{HgI}_4)]$ در دمای کم دارای ساختار منظم و حفره‌های چهاروجهی اشغال شده است. ولی در دمای

جدول ۱- مواد گرمارنگ معدنی، نوع تغییر رنگ برگشت‌پذیر (\leftrightarrow) و برگشت‌ناپذیر (\rightarrow) و دمای انتقال مربوط به آن‌ها [۷].

دمای انتقال (°C)	تغییر رنگ	ماده معدنی
۳۸	سبز پرنرنگ \leftrightarrow زرد	$[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$
۵۰	زرد \leftrightarrow نارنجی	$\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$
۶۰-۶۲	خاکستری \rightarrow نارنجی	CuI
۷۰	قرمز \leftrightarrow قهوه‌ای	$\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$
۱۲۷	قرمز \leftrightarrow زرد	HgI_2
۱۳۵	سبز \rightarrow زرد	$2\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{pyridine}$
۲۲۰	زرد \rightarrow سیاه	
۱۵۰	سفید \rightarrow قهوه‌ای	NH_4VO_3
۱۷۰	قهوه‌ای \rightarrow سیاه	
۳۳۰	بنفش \rightarrow سیاه	CoCO_2
۴۰۰	بنفش \rightarrow سفید	$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_7$
۴۱۰	آبی روشن \rightarrow سیاه	NiC_2O_4



شکل ۲- چرخه رنگی با ۶ رشته رنگی براساس مدل RYB. رنگ‌های مقابل هم مکمل یکدیگرند [۳].



شکل ۳- ترکیب رنگ کاهشی با توجه به مدل RYB [۳].

مشاهده‌شده، ترکیبی از دو رنگ است. رنگ مشاهده‌شده از مواد را ترکیب رنگ کاهشی (subtractive color mixing) گویند و مدل رنگی که این ترکیب را نشان می‌دهد، مدل RYB است (شکل ۳). در مدل RYB رنگ‌های قرمز، زرد و آبی به‌عنوان رنگ‌های اصلی تعریف شده‌اند. سایر رنگ‌ها از ترکیب این سه رنگ اصلی به‌دست می‌آیند. رنگ‌های ثانویه از مخلوط دو رنگ اصلی به‌دست می‌آید و رنگ سوم مخلوطی از رنگ اصلی و ثانویه است. از مخلوط کردن همه رنگ‌ها (رنگ‌های اصلی، ثانویه، سوم و غیره) با یکدیگر رنگ سیاه تشکیل می‌شود.

انواع مواد گرمارنگ

مواد معدنی گرمارنگ

پدیده گرمارنگی مواد معدنی حدود یک قرن است که به‌خوبی

دارند. دسته دوم، پلیمرهای حاوی مواد افزودنی هستند که با برهم‌کنش ماتریس پلیمری و مواد افزودنی این ویژگی را به دست می‌آورند. بلورهای مایع و پلیمرهای مزدوج جزو دسته اول هستند [۱].

در ترکیبات بلورمایع که خود دارای ساختار مولکولی کایرال یا دارای افزودنی کایرال هستند، چند فاز بلورمایع با یکدیگر ساختارهای مارپیچی تشکیل می‌دهند. چنانچه طول موج نور قطبیده تابشی با ساختار تناوبی فاز بلورمایع متناسب باشد، طبق قانون براگ بازتاب نور رخ می‌دهد. طول گام در ساختارهای بلورمایع کلستریک (cholesteric liquid crystals) با دما تغییر می‌کند. در نتیجه، طول موج بازتاب می‌یابد و رنگ ترکیب بلورمایع با دما تغییر می‌کند و طیف وسیعی از رنگ‌ها را تشکیل می‌دهد. از متداول‌ترین فازهای بلورمایع، فاز کلستریک است. تا کنون شکل‌های مختلفی از پلیمرهای بلورمایع کلستریک به‌طور تجاری در بازار عرضه شده‌اند. معمولاً این مواد با جرم مولکولی کم در پوشش پلیمری کپسول‌دار شده و در رنگ‌دانه‌ها و الیاف به‌کار می‌رود [۳، ۱۴].

پلیمرهای مزدوج، پلیمرهایی هستند که در زنجیر اصلی خود سامانه مزدوج الکترون π دارند. از جمله این پلیمرها می‌توان به پلی‌استیلن‌ها، پلی‌فنیلن وینیلن‌ها، پلی‌تیوفن‌ها و پلی‌دی‌استیلن‌ها (شکل ۴) اشاره کرد. بسیاری از این پلیمرها اغلب دارای جذب در محدوده نور مرئی بوده و بازتاب زیادی نشان می‌دهند [۱۵].

از این رو، حالت رنگی آن‌ها به دلیل بازتاب زیاد نور با ظاهر فلزی مشاهده می‌شود. منشأ پدیده گرمارنگ در پلیمرهای مزدوج، تغییرات صورت‌بندی بوده که خود تحت تأثیر طول مزدوج مؤثر در صورت‌بندی ساختار است. با وجود این، تغییرات کوچک در ساختار هم می‌تواند باعث تغییر رنگ متمایز در ماده شود. پیچ‌خوردگی در ساختار، طول مزدوج مؤثر را کاهش داده و باعث انتقال به آبی (hypsochromic) یا انتقال به سمت طول موج‌های

زیاد، دارای ساختار نامنظم بوده و یون‌های مس و جیوه به‌طور تصادفی در سرتاسر حفره‌های چهاروجهی پراکنده شده‌اند. دمای انتقال گرمارنگ و تغییر رنگ چند ماده معدنی در جدول ۱ درج شده است [۷]. در اغلب موارد، انتقالی که در بیش از 100°C رخ می‌دهد، برگشت‌ناپذیر است و از نظر عملی، دمای انتقال زیاد نقطه ضعف کاربردهای متداول این مواد محسوب می‌شود.

Schwartz و همکاران نانوذرات $(\text{Ag}_2(\text{HgI}_4))$ را با چهار پلیمر مختلف پلی‌اکریلیک اسید، پلی‌استیرن سولفونات، پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌وینیل‌پیرولیدین پوشش دادند. با توجه به نوع پلیمر، قطر ذرات بین ۵۰ nm تا ۱۶۰ nm گزارش شد و محلول آبی پایدار از این نانوذرات به دست آمد. اگر دما به سرعت تغییر کند، انتقال گرمارنگ این نانوذره بین دو رنگ زرد و نارنجی در حدود چند ثانیه رخ می‌دهد. با توجه به اندازه ذرات، دماهای انتقال مختلفی برای نانوذرات پوشش‌یافته با پلیمر مشاهده شده است [۸]. همچنین، پدیده گرمارنگی در محلول مواد معدنی نیز مشاهده می‌شود که منشأ آن، تغییرات عدد کوئوردیناسیون لیگاند است. این پدیده در بسیاری از ترکیبات بر پایه کبالت و نیکل رخ می‌دهد. محلول‌هایی از CoCl_2 در حلال آب یا الکل مانند n-پروپانول، گرمارنگ هستند که دلیل آن تغییرات وابسته به دما در عدد کوئوردیناسیون لیگاند است [۹].

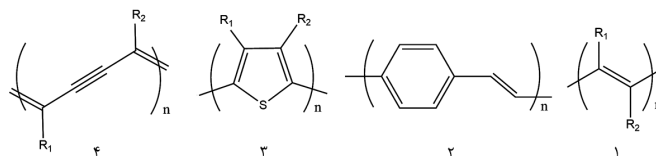
پدیده گرمارنگی مواد آلی فلزی می‌تواند در حالت جامد، محدوده ذوب، محلول و نیز در ژل‌ها رخ دهد. دمای انتقال گرمارنگی و تغییر رنگ چند ترکیب آلی فلزی در جدول ۲ آورده شده است. اساس انتقال‌های گرمارنگی، بر آثار هم‌گذری اسپینی (spinning crossover) یا تغییر در هندسه لیگاندها استوار است [۱۰-۱۳].

پلیمرهای گرمارنگ

به‌طور کلی، پلیمرهای گرمارنگ به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. دسته اول، پلیمرهایی هستند که به‌طور ذاتی خاصیت گرمارنگی

جدول ۲- مواد گرمارنگ آلی فلزی، تغییر رنگ برگشت‌پذیر و دمای انتقال مربوط به آن‌ها.

مرجع	دمای انتقال ($^{\circ}\text{C}$)	تغییر رنگ	ماده آلی فلزی
۱۰	-۱۳۸	قرمز پررنگ \leftrightarrow بی‌رنگ	$[\text{Fe}(1\text{-n-propyltetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$
۱۱	۳۸	سبز پررنگ \leftrightarrow زرد	$[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$
۱۲	۴۴	قرمز آجری \leftrightarrow آبی	Bis(N,N-diethylethylenediamine)-copper (II) perchlorate
۱۳	۱۸۹	آبی پررنگ \leftrightarrow سبز پررنگ	Bistrifluoroacetylacetonatocopper (II)



شکل ۴- صورت‌بندی ساختار پلیمرهای مزدوج: (۱) پلی استیلن، (۲) پلی (فنیلن وینیلن)، (۳) پلی تیوفن و (۴) پلی دی استیلن‌ها [۱۵].

تبدیل گرمارنگ را از دمای ذوب ماتریس پلیمری مجزا کند. ضمناً بهتر است، حلال انتخاب‌شده میل ترکیبی بیشتری با رنگ لوکو و ظاهرکننده و میل ترکیبی کمتری با ماتریس پلیمری داشته باشد [۱]. برخی محصولات تجاری که هم اکنون موجودند، در شکل ۵ نشان داده شده‌اند [۱۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو رنگ لوکو دارای ساختار فتالیدی هستند. بدین معنی که در ساختار این رنگ‌ها، چهار توسعه‌دهنده فنولی و یک یا سه گروه هیدروکسید (OH) در یک طرف مولکول و یک زنجیر هیدروکربن غیرقطبی بلند یا گروه قطبی کوتاه در طرف مقابل وجود دارد. با این مواد، هشت سامانه حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو طی اختلاط با پلی پروپیلن تهیه شده است و فیلم‌هایی با ضخامت $100 \mu\text{m}$ با کمک فناوری اکستروژن آماده شده است. همه فیلم‌های پلی پروپیلن در شرایط فراورش یکسان تولید شده‌اند و درصد ماده گرمارنگ در همه فیلم‌ها ثابت و به مقدار ۱۰٪ وزنی بوده است. فیلم‌های پلی پروپیلن به‌دست آمده دارای شفافیت و خواص گرمارنگ برگشت‌پذیر بودند و در محدوده دمایی $25-40^\circ\text{C}$ با افزایش دما از حالت رنگی به بی‌رنگ تبدیل شدند.

در همه گزارش‌ها، فیلم‌های پلی پروپیلن گرمارنگ یادشده یک پیک جذب در ناحیه مرئی نشان دادند. بسته به رنگ‌های لوکوی استفاده‌شده در فیلم‌ها، بیشینه جذب برای هر یک متفاوت است. بدین معنی که جذب برای رنگ لوکو RED-40 در 535 nm و برای رنگ لوکو CVL در 609 nm مشاهده شد. روشن است، اثر چهار ظاهرکننده، به رنگ لوکو بستگی زیادی دارد. فیلم‌های پلی پروپیلن

جذبی کمتر می‌شود. به‌طور کلی، تغییرات رنگ در پلیمرهای مزدوج برگشت‌پذیر هستند که می‌توانند به‌طور پیوسته در یک فاز یا به‌طور ناپیوسته در اثر انتقال فاز رخ دهند [۱].

پلیمرهای گرمانرم گرمارنگ

تهیه پلیمرهای گرمانرم با خواص گرمارنگ با اختلاط همگن میکروکپسول‌های سامانه‌های حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو در دهه اخیر بررسی شده است [۱۶]. این میکروکپسول‌های گرمارنگ شامل پلی اتیلن و همچنین مستریج‌های پلی پروپیلن حاوی مواد گرمارنگ به‌طور تجاری در دسترس هستند، تولیدکنندگان مختلفی دارند و از خواص گرمارنگ عالی برخوردارند. تغییر رنگ برگشت‌پذیر از شکل رنگی به بی‌رنگ با افزایش دما در حدود چند درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. با این حال، استفاده از میکروکپسول‌ها به پایداری گرمایی و برشی ضعیف منجر می‌شود که فرایندپذیری آن‌ها را محدود می‌کند.

پلی‌اولفین‌های گرمارنگ با بهبود پایداری گرمایی در اکستروژن تاکنون گزارش شده است و رفتار گرمارنگ آن‌ها بر پایه سامانه‌های حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو قرار دارد. این موضوع مشخص شده است که با حل کردن ظاهرکننده بیس فنول A (BPA) و رنگ لوکوی لاکتون بنفش در پلی اتیلن یا پلی پروپیلن، ماده گرمارنگ برگشت‌پذیری به‌دست می‌آید که در حالت جامد آبی و در حالت مذاب بی‌رنگ است. افزون بر این، گزارش شده است، حلال با وزن مولکولی کمتر به‌عنوان جزء چهارم می‌تواند دمای

p-Hbme: پاراهیدروکسی‌بنزوئیک اسید متیل استر

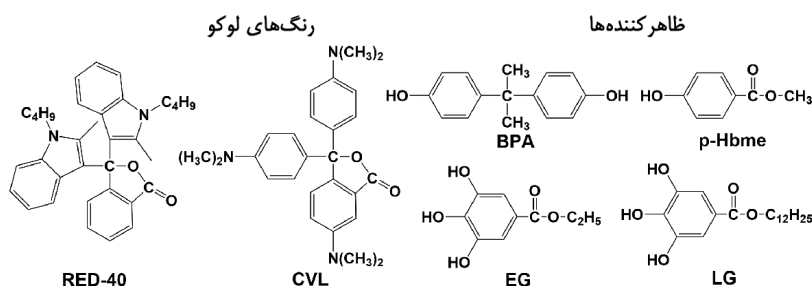
BPA: بیس فنول A

LG: لوریل گالات

EG: اتیل گالات

CVL: بلور بنفش لاکتون

RED-40: ۳،۳-بیس-(۱-ن-بوتیل-۲-متیل-۳-ایندولیل)-فتالید



شکل ۵- ساختار مولکولی رنگ‌های لوکو و ظاهرکننده‌ها [۱۷].

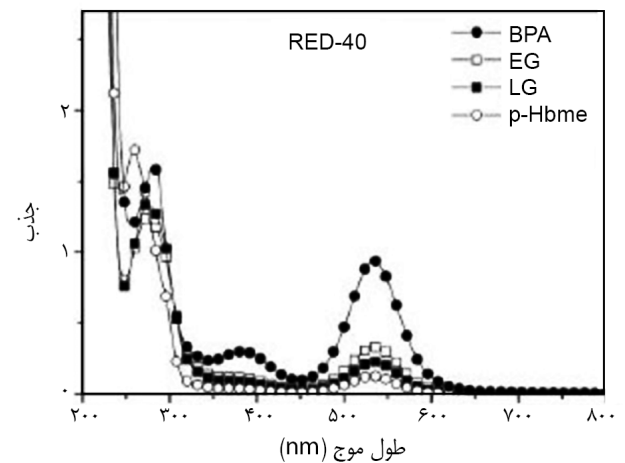
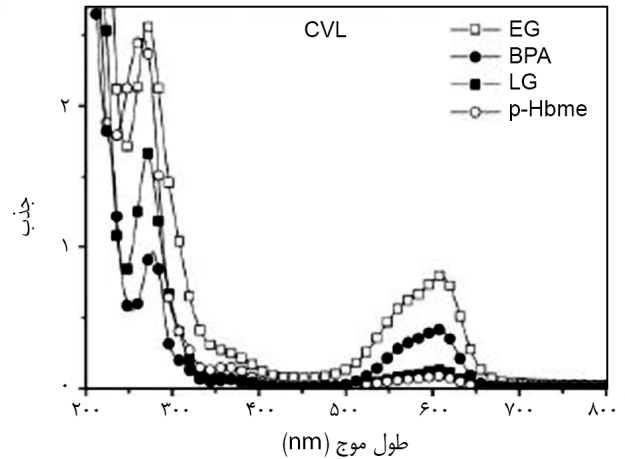
تولید شدند. در مقایسه با کامپوزیت گرمارنگ توده، برای تهیه الیاف با رفتار گرمارنگ باید مقدار ظاهرکننده (بیس فنول A) را افزایش داد. احتمالاً علت این اثر، برهم‌کنش بین پلیمر پوسته الیاف (پلی‌متیل متاکریلات) و بیس فنول A از مواد سازنده پوسته است که به کاهش مقدار بیس فنول A آزاد در برهم‌کنش با مواد گرمارنگ در هسته منجر می‌شود. شایان توجه است، اندازه‌گیری‌های انجام شده پس از شش‌ماه که محصول در دمای °C ۴ نگهداری شد، هیچ تغییری در خواص گرمارنگ هسته و پوسته الیاف نشان نداد [۱۸].

پلیمرهای گرماسخت گرمارنگ

ساختار پلیمرهای گرماسخت از شبکه پلیمری با پیوندهای عرضی زیاد تشکیل شده است. وقتی شبکه پلیمری تشکیل شود، پلیمرهای گرماسخت دیگر نمی‌توانند ذوب و تریق شوند. بنابراین، لازم است که پیش از واکنش شبکه‌ای شدن، اختلاط رنگ‌دانه‌های گرمارنگ یا سایر افزودنی‌ها در مونومرهای بسیار واکنش‌پذیر انجام شود. زیرا پراکندگی مناسب این اجزا در ماتریس پلیمر گرماسخت حائز اهمیت است. رنگ‌دانه‌های گرمارنگ باید در ماتریس پلیمری بی‌اثر باشند، در غیر این صورت ممکن است در واکنش‌های جانبی شیمیایی در تشکیل شبکه ماتریس پلیمری دخالت کنند و خواص مکانیکی پلیمر حاصل را تحت تاثیر قرار دهند.

به‌طور معمول، استفاده از سامانه‌های حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو به‌عنوان رنگ‌دانه‌های گرمارنگ در پلیمرهای گرماسخت، نیازمند محافظت ترکیبات گرمارنگ از ماتریس پلیمری، به‌منظور جلوگیری از برهم‌کنش‌های ناخواسته است. این کار با کپسول‌دار کردن ترکیب گرمارنگ انجام‌پذیر است. وظیفه پوسته کپسول جلوگیری از واکنش‌های احتمالی بین هسته کپسول و ماتریس بیرونی است. فرایندهای میکروکپسول‌دار کردن سامانه‌های حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو با دو رزین متفاوت ملامین و اپوکسی به‌عنوان پوسته در منابع علمی توضیح داده شده‌اند. هر دو این رزین‌ها، قابلیت ساخت سپرهای محافظتی با کمترین مقدار تخلخل را دارند [۱۷، ۱۹].

فرایند میکروکپسول‌دار کردن از راه پلیمرشدن بین‌سطحی در امولسیون انجام می‌گیرد و ترکیب گرمارنگ در آب قرار دارد [۱۷]. در این مرحله، اندازه و توزیع اندازه نهایی میکروکپسول‌های به‌دست آمده تعیین می‌شود. برای پایداری امولسیون، ترکیب فعال سطحی اضافه می‌شود. با وجود این، ترکیبات فعال سطحی ممکن است در فرایند تبدیلی گرمارنگ و همچنین در فرایند پلیمرشدن بین‌سطحی برای تشکیل پوسته دخالت کنند. از این رو، پژوهش‌های گسترده‌ای برای انتخاب ترکیبات فعال سطحی سازگار و مناسب



شکل ۶- طیف جذبی فیلم‌های مسطح پلی‌پروپیلن گرمارنگ حاوی ۱۰٪ وزنی نسبت به سامانه حلال-ظاهرکننده-رنگ لوکو (نسبت مولی ۱:۳:۴۵): (الف) CVL و (ب) RED-40 (حلال: ۱-اکتادکانوئیک اسید متیل استر، ضخامت فیلم ۱۰۰ μm، دمای اندازه‌گیری °C ۲۵) [۱۷].

حاوی رنگ لوکو RED-40 با ظاهرکننده BPA بیشترین شدت رنگ را داشتند و ترتیب شدت رنگ به‌شکل BPA>EG>LG>p-Hbme بود. در همین حال، فیلم‌های پلی‌پروپیلن حاوی رنگ لوکو CVL با ظاهرکننده EG بیشترین شدت رنگ را نشان دادند که شدت رنگ به‌ترتیب EG>p-Hbme>LG>BPA بود (شکل ۶) [۱۷].

الیاف هسته-پوسته با مواد گرمارنگ در هسته و پلیمر تشکیل‌دهنده الیاف در پوسته، نمونه دیگری از مواد گرمارنگ هستند. پلی‌متیل متاکریلات به‌عنوان ماده سازنده پوسته استفاده شده است. کامپوزیتی حاوی رنگ لوکو لاکتان، ظاهرکننده بیس فنول A و حلال ۱-دودکانول با نسبت مولی ۱:۲۰:۱۰ به‌عنوان ماده سازنده هسته گرمارنگ استفاده شده است [۱۸]. در نهایت، الیاف با قطر خارجی ۳-۸ μm و قطر هسته ۵/۷-۱/۷ μm با روش الکتروریسی

دستیابی به زیر میکرون را نیز دارند. افزون بر این، به وسیله کنترل درجه شبکه‌ای شدن و ضخامت پوسته می‌توان پوسته با انعطاف‌پذیری و تخلخل متفاوت ایجاد کرد. در صورتی که پایداری گرمایی هدف نهایی باشد استفاده از میکروکپسول‌های رزین اپوکسی توصیه می‌شود.

خواص مکانیکی پلیمرهای گرماسخت برای بیشتر کاربردها از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابر این، اثر افزودن مواد گرمارنگ بر خواص مکانیکی پلیمر گرماسخت عامل مهمی برای تجاری کردن افزودنی‌های گرمارنگ است. با وجود اهمیت زیاد این موضوع، اندازه‌گیری‌های خواص مکانیکی پلیمرهای گرماسخت گرمارنگ به ندرت گزارش شده است.

گرمارنگی در پلیمرهای حاوی نانوذرات

تشدید پلاسمون سطحی (surface plasmon resonance)، نوسان تجمعی الکترون‌های لایه رسانش فلزات است که با پرتو تابشی با بسامد مشابه با بسامد الکترون‌های سطحی، تحریک شده‌اند. تشدید پلاسمون سطحی در ساختارهای نانومتر، تشدید پلاسمون سطحی موضعی (localized surface plasmon resonance, LSPR) نامیده می‌شود. نانوذرات طلا و نقره دارای LSPR در ناحیه نور مرئی هستند. موقعیت نوار جذبی LSPR نانوذرات طلا و نقره به شکل و اندازه آن‌ها، فاصله آن‌ها از یکدیگر و حتی ویژگی‌های محیط اطراف مانند ضریب شکست وابسته است [۲۱]. بنابر این، چنانچه تغییر دما باعث تغییر اندازه، شکل، فاصله بین نانوذرات یا ضریب شکست محیط اطراف آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری شود، موقعیت نوار جذبی LSPR تغییر کرده و پدیده گرمارنگی اتفاق می‌افتد.

در شکل ۸ نمایی از سازوکارهایی نشان داده شده است که به پدیده گرمارنگی در کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوذرات منجر می‌شود [۱]. در این سامانه‌ها پدیده گرمارنگی می‌تواند برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد. چنانچه تغییر دما سبب رشد یا تغییر شکل نانوذرات شود، پدیده گرمارنگ برگشت‌ناپذیر است. نیروی محرکه این تغییرات، کاهش انرژی آزاد سطحی نانوذرات از راه کاهش مساحت کل سطح آن‌ها است [۲۲].

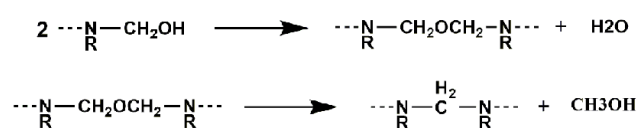
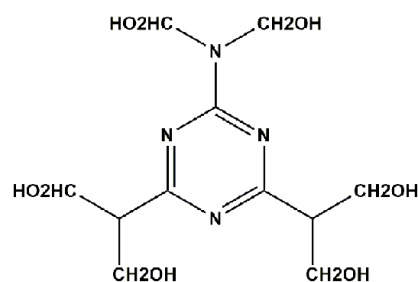
پدیده گرمارنگی برگشت‌پذیر، با تغییر فاصله بین نانوذرات [۲۳] یا ضریب شکست محیط اطراف آن‌ها [۲۴] با افزایش دما رخ می‌دهد. برای مثال، با استفاده از نانوذرات طلا یا نقره در پلیمرهای پاسخگو به دما یا پلیمرهایی که تغییر حجم درخور توجه در دمای انتقال شیشه‌ای از خود نشان می‌دهند، می‌توان شاهد پدیده گرمارنگی برگشت‌پذیر بود.

انجام یافته است که قابلیت دستیابی به اندازه ذرات کوچک و توزیع اندازه ذرات باریک را داشته باشند. این پژوهش‌ها شامل عوامل سطح فعال آنیونی (۳-N,N-دی‌متیل دودسیل آمونیوم) پروپان سولفونات)، دوقطبی (دودسیل سولفاتتاین)، کاتیونی (N-ستیل-N,N,N-تری‌متیل آمونیوم برمید، CTAB)، غیریونی (tergitol) و پلیمری (پلی‌وینیل الکل) بوده‌اند. نتایج پژوهش‌ها درباره این ترکیبات سطح فعال اختلاف‌های زیادی را نشان می‌دهد. بهترین نتیجه برای کامپوزیت گرمارنگ حاوی اجزای رنگ لوکو لاکتون، ظاهرکننده بیس فنول A و حلال دوقطبی ۱-اکتانول طی استفاده از عامل سطح فعال کاتیونی بوده است.

در اولین گزارش‌ها برای فرایند میکروکپسول‌دار کردن ترکیب گرمارنگ، از رزین ملامین به‌عنوان پلیمر تشکیل‌دهنده پوسته استفاده شد. واکنش پلیمر شدن بین سطحی با افزودن هگزامتیل‌آل ملامین آغاز شد. کمک‌پایدارکننده پلیمری با ملامین برهم‌کنش داشته و در بخشی از ساختار پوسته پلیمری میکروکپسول‌ها قرار می‌گیرد. ساختار هگزامتیل‌آل ملامین و واکنش‌های ایجاد پیوند عرضی در شکل ۷ آمده است [۲۰].

پس از کامل شدن واکنش، برای جدا کردن میکروکپسول‌های به‌دست‌آمده محلول تعلیق صاف می‌شود. بر اساس گزارش‌ها، این فرایند قابلیت تهیه میکروکپسول‌هایی با توزیع اندازه ذرات باریک و با اندازه ذره میانگین حدود ۴۰۰-۱۰۰ μm را دارد. رنگ میکروکپسول‌های حاوی ترکیب نوررنگ می‌تواند به راحتی با تغییر دادن ترکیب رنگ لوکو متفاوت شود.

برای تهیه میکروکپسول‌های مناسب‌تر، روش پلیمر شدن درجا با ملامین فرمالدهید پیشنهاد می‌شود. در این روش، کپسول‌های به‌دست‌آمده توزیع اندازه ذرات باریکی دارند و حتی قابلیت



شکل ۷- ساختار مولکولی هگزامتیل‌آل ملامین و واکنش‌های ایجاد پیوند عرضی آن [۲۰].

این منحنی‌های نمای دوگانه (bimodal) و حلقه‌بسته هم‌باش در نقطه جدایی فاز، نشانگر غلظت تعادلی دو فاز است. LCST به‌عنوان کمترین دمای بحرانی منحنی دوگانه تعریف می‌شود (شکل ۹-الف). در حالی که UCST به‌عنوان بیشترین دمای بحرانی منحنی دوگانه تعریف شده است (شکل ۹-ب). همچنین، حلقه‌بسته هم‌باش که برای تعداد کمی از پلیمرها گزارش شده است، هم‌زمان دو رفتار LCST و UCST را دارد (شکل ۹-پ) [۲۵].

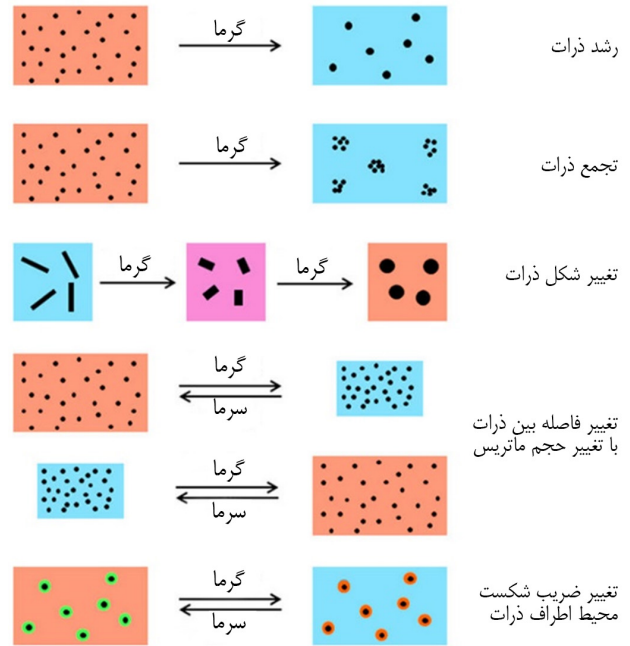
دلیل ترمودینامیکی پدیده دوفازی شدن در پلیمرهای LCST و UCST را می‌توان با معادله انرژی آزاد گیبس مربوط به اختلاط توضیح داد (معادله ۱):

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

در معادله (۱)، ΔG نشان‌دهنده تغییرات انرژی آزاد گیبس طی فرایند اختلاط، ΔH_m و ΔS_m به ترتیب مربوط به تغییرات آنتالپی و آنتروپی اختلاط و T بیانگر دمای اختلاط است. به‌طور کلی، زمانی که پلیمر در حلال حل می‌شود، مقدار تغییرات انرژی گیبس اختلاط منفی است.

در پلیمرهای دارای رفتار LCST، تغییرات آنتالپی اختلاط به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین پلیمر و حلال منفی است. از طرفی، تشکیل پیوند هیدروژنی باعث نظم بیشتر در محلول نسبت به پیش از اختلاط و کاهش آنتروپی (ΔS منفی) می‌شود. در نتیجه، برای این دسته از پلیمرها در زیر دمای بحرانی، عبارت ΔH_m منفی و بزرگ‌تر از $T\Delta S$ است که به ΔG منفی منجر می‌شود. اما افزایش دما، سبب شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی و کاهش مقدار ΔH_m می‌شود. از طرفی، با شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی، بی‌نظمی در سامانه افزایش یافته ($\Delta S < 0$) و عبارت $T\Delta S_m$ بزرگ‌تر از عبارت ΔH_m می‌شود. در این شرایط، ΔG مثبت شده و به رسوب پلیمر و دوفازی شدن محلول اولیه منجر می‌شود.

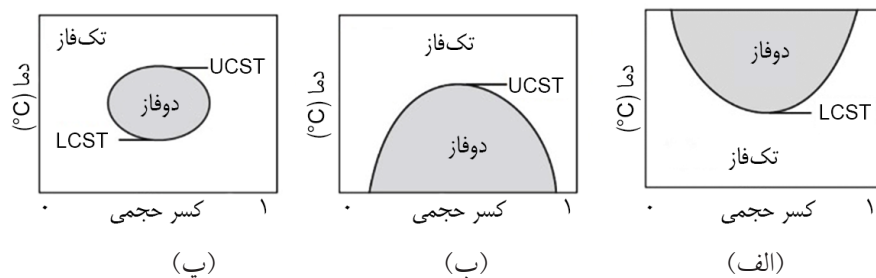
در پلیمرهای UCST هر دو عبارت ΔH_m و ΔS_m مثبت هستند.



شکل ۸- سازوکارهای منجر به پدیده گرمارنگی در کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوذرات [۱].

پلیمرهای پاسخگو به دما، پلیمرهایی حساس به دما هستند و تغییر ویژگی‌های ریزساختاری آن‌ها پاسخی به تغییرات دمایی است. ساختار پلیمرهای پاسخگو به دما به تعادل میان گروه‌های آب‌گریز و آب‌دوست بسیار حساس است و با کوچک‌ترین تغییر در دما ویژگی‌های جدیدی از جمله تغییر حجم را ایجاد می‌کند [۱۵]. محلول‌های پلیمری پاسخگو به دما محلول‌هایی هستند که در پاسخ به تغییرات دما، انتقال فاز مایع به مایع انجام می‌دهند. در این محلول‌ها جدایی فاز از یک محلول همگن به سمت یک فاز پلیمری غلیظ و یک فاز پلیمری رقیق اتفاق می‌افتد.

انواع مختلف انتقال‌های فاز پلیمری شامل انتقال‌های دمای بحرانی پایینی محلول (LCST)، دمای بحرانی بالایی محلول (UCST) و حلقه‌بسته هم‌باش (coexistence) از انتقال‌های UCST و LCST در محلول آبی جورپلیمر در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- نمای از منحنی‌های فازی پلیمر برای پلیمرهای دارای رفتار: (الف) LCST، (ب) UCST و (پ) حلقه‌بسته هم‌باش [۲۵].

تاکنون در مطالعات زیادی به بررسی تغییرات حجم برگشت پذیر هیدروژل‌های پاسخگو به دما و ایجاد پدیده گرمارنگی برگشت پذیر از راه تغییر فاصله بین نانوذرات یا تغییر ضریب شکست ماتریس پلیمری، پرداخته شده است.

Suzuki و همکاران [۲۳] در سال ۲۰۰۶ با کوپلیمرشدن N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید، گلیسیدیل متاکریلات و N,N-متیلن بیس آکریل‌آمید، میکروژل‌های پاسخگو به دما حاوی نانوذرات کروی طلا-نقره تهیه کردند. آن‌ها گزارش کردند، با افزایش دمای پراکندگی میکروژل‌های تهیه شده در آب در محدوده ۲۵-۴۰°C، قطر میکروژل‌ها کاهش یافته است. در نتیجه، ضریب شکست افزایش یافته و فاصله بین نانوذرات کاهش می‌یابد که به انتقال LSPR به طول موج‌های بیشتر منجر می‌شود. در شکل ۱۰ تغییرات ساختاری میکروژل‌های بررسی شده با تغییرات دما نشان داده شده است.

در دمای کم، عبارت ΔH_m بزرگ‌تر از عبارت $T\Delta S_m$ است. در نتیجه، ΔG مثبت و پلیمر نامحلول است. با افزایش دما تا بیش از دمای بحرانی، عبارت $T\Delta S_m$ بزرگ‌تر از عبارت ΔH_m شده و ΔG منفی و پلیمر در حلال حل می‌شود [۲۶، ۲۷].

پلیمرهای LCST نسبت به پلیمرهای UCST به‌طور گسترده‌تر مطالعه و بررسی شده‌اند. در جدول ۳ مثال‌هایی از پلیمرهای UCST و LCST درج شده است. بیشترین پلیمرهای رایج LCST، پلی‌آکریل‌آمیدها، پلی‌وینیل‌آمیدها و پلی‌اولیگوآتیلن گلیکول متاکریلات‌ها هستند. با وجود این، چنانچه سایر پلیمرها تعادل آب‌گریزی-آب‌دوستی مناسب داشته باشند، رفتار LCST نشان می‌دهند. در این پلیمرها، در دمای بیشتر از LCST، برهم‌کنش‌های قوی میان مولکول‌های آب و پلیمر (پیوندهای هیدروژنی) تضعیف می‌شوند و غلبه برهم‌کنش‌های آب‌گریز و ازدست‌دادن آب، باعث رسوب‌دادن پلیمر می‌شود [۲۱].

جدول ۳- پلیمرهای دارای UCST و LCST مختلف [۲۶].

UCST (°C)	ساختار شیمیایی	پلیمرهای UCST	LCST (°C)	ساختار شیمیایی	پلیمرهای LCST
۶۰ (۰/۱ %wt)		پلی (۳-دی‌متیل متاکریلوکسی اتیل) آمونیوم پروپان سولفونات	۳۰-۳۵		پلی (N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید) (PNIPAM)
۸۰ (۰/۲ %wt)		پلی (۶-آکریلوکسی متیل) اوراسیل (PAU)	۱۰۰-۱۷۵		پلی (اتیلن اکسید) (PEO)
۲۲ (۱ %wt)		پلی (۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) (PHEMA)	۸۲		پلی (N-اتیل آکریل‌آمید) (PEA)
۲۲ (۰/۲ %wt)		پلی (N-آکریلوئیل گلیسین‌آمید) (PNAGA)	۳۴		پلی (متیل وینیل اتر) (PMVE)
۴۰/۵ (۱ % wt)		پلی (N-آکریلوئیل اسپاراژین‌آمید) مشتقی از PNAGA	۳۲		پلی (N-وینیل کاپرولاکتام) (PVCL)
۶۰ (۰/۱ %wt)		پلی (متاکریل‌آمید) (PMAAm)	۱۵-۴۲		پلی (پروپیلن گلیکول) (PPG)

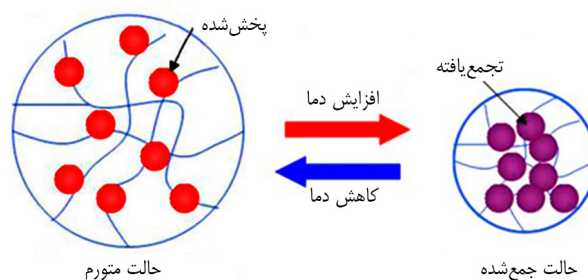
دوجزئی ساده متشکل از نفیون اسیدی (یون پرفلوئورسولفونات) و رنگزهای نشانگر pH گزارش شده است [۲۹]. محلولهای آبی و الکلی نفیون به طور تجاری در دسترس هستند. ریخته گری فیلمهای نازک از محلولهای آنها روی بستر مناسب و سپس خشک شدن آنها، به تشکیل غشاهای نفیون منجر می شود. برای تهیه رنگزهای نشانگر pH بر پایه غشاهای نفیون، محلول رنگزا و نفیون در حلالی مانند اتانول مخلوط می شوند، به آرامی همگن شده و سپس فیلمهای حاصل از آن خشک می شوند. غشاهای نفیون حاوی رنگهای سافرانین-او (Safranin-O)، فنول فتالین و متیلن آبی مواردی هستند که به عنوان نشانگر گرمارنگ استفاده شده اند. در غشاهای نفیون حاوی فنول فتالین در دمای معمولی، فنول فتالین آن به طور کامل به شکل پروتون دار بی رنگ وجود دارد و با اعمال گرما غشای نفیون صورتی می شود [۲۹].

در حسگر فیلم پلیمری گرمارنگ، تعادل بین حالت های پروتون دار و بی پروتون رنگها به دما وابسته است. به عنوان نمونه، ماتریس استفاده شده شامل پلیمر اتیل سلولوز، نرم کننده تری بوتیل فسفات به منظور بهبود نفوذپذیری گاز، عامل انتقال فاز تتراکتیل آمونیوم هیدروکسید به منظور بهبود انحلال پذیری، فنول فتالین به عنوان ماده رنگزای نشانگر pH و بررسی اثر آب در سامانه گزارش شده است [۳۰]. با افزایش دما یا غلظت CO₂، تعادل از شکل بی رنگ پروتون دار به شکل صورتی بی پروتون فنول فتالین جابه جا می شود.

کاغذهای حساس به دما

کاغذ حساس به دما در سال ۱۹۶۸ میلادی به همراه پول ملی وارد بازار شد. در سال ۲۰۰۷، شرکت Polaroid Zink آن را توسعه داد. امروزه، این نوع مواد کاربرد گسترده ای در انواع چاپگرها دارند. در حال حاضر، مثالهای کاربردی از این کاغذها شامل کاغذهای پول، بلیطهای بخت آزمایی، بلیطهای اتوبوس، رسید بانکی و کارت های ورودی است. کاغذ حساس به دما شامل لایه حساس به دمای پوشش یافته روی صفحه کاغذی است که با غلتک در فشار زیاد ساخته می شود. لایه حساس به دما شامل رنگ لوکو و ظاهرکننده است که از اجزای ضروری تشکیل دهنده رنگ هستند. معمولاً رنگ لوکو، از ترکیبات فنیل متان و فلوروران (fluoran) هستند که در ساختار مولکولی آنها حلقه لاکتون وجود دارد. در حالت بسته حلقه لاکتون بی رنگ یا زرد کم رنگ است.

رنگینه های لوکو ترکیبات بی رنگ یا رنگی ضعیفی هستند که بین دو شکل شیمیایی بی رنگ و رنگی تغییر می کنند. رنگینه های لوکو گرمارنگ با دما تغییر رنگ می دهند و ماهیت برگشت پذیر دارند.



شکل ۱۰- سازوکار تغییرات ساختاری میکروژل های پاسخگو به دما حاوی نانوذرات کروی طلا-نقره با تغییرات دما [۲۳].

پدیده گرمارنگی در سامانه پلیمرهای پاسخگو به دما حاوی نقاط کوانتومی نیز مشاهده می شود. برای مثال، Li و همکاران [۲۸]، سامانه گرمارنگ پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) حاوی نقاط کوانتومی CdTe را گزارش کردند. بر اساس این گزارش، با افزایش دما به بیش از LCST پلیمر، کاهش شدیدی در شدت نوردرخشایی (photoluminescence) و انتقال به طول موج های بیشتر به دلیل ایجاد ساختار فشرده تر نقاط کوانتومی مشاهده شده است.

کاربرد مواد گرمارنگ

بیشتر کاربردهای مواد گرمارنگ به اختلاط افزودنی های گرمارنگ در ماتریس میزبان وابسته است. برهم کنش ماتریس میزبان و سامانه گرمارنگ می تواند خواص فیزیکی هر دو را تغییر دهد. با توجه به نوع ماتریس، افزودنی گرمارنگ باید دارای ویژگی هایی شامل پایداری دمایی و شیمیایی باشد. افزون بر این، این پلیمرها در کاربردهای ویژه باید دارای یکی از دو ویژگی برگشت پذیری یا برگشت ناپذیری در دمای خاص باشند. تاکنون پلیمرهای گرمارنگی شناخته نشده اند که این ویژگی ها را به طور هم زمان داشته باشند. بنابراین، مواد افزودنی گرمارنگ سازگار برای کاربردهای خاص ساخته شده و پیشرفت فراوانی در توسعه این مواد برای ورود به تجارت جدید در پوشش های حساس به دما در حال انجام است.

رنگزهای گرمارنگ نشانگر pH بر پایه مواد پلیمری

در محلول های آبی دارای رنگزهای نشانگر pH (pH indicator (dyes)، تغییر pH باعث جابه جایی تعادل میان دو شکل پروتون دار و بی پروتون و در نتیجه، تغییر رنگ محلول می شود. برخی از ماتریس های پلیمری مانند هیدروژل ها، با تغییر دما ویژگی پروتون دهنده گی متفاوتی نشان می دهند. بنابراین، به کارگیری رنگزهای نشانگر pH در این دسته از ماتریس های پلیمری، سبب بروز پدیده گرمارنگی می شود. تاکنون پدیده گرمارنگی در سامانه های

گرما ایجاد می‌شود که در نتیجه دمای سیم افزایش می‌یابد و موجب تغییر رنگ می‌شود [۳۳،۳۴].

دماسنج‌های گرمارنگ، بر پایه بلورهای ماریچ هستند که بیش از ۲۰ سال از تجاری شدن آن‌ها می‌گذرد و تغییرات دمایی با دقت $1-2^{\circ}\text{C}$ را نشان می‌دهند. این دماسنج‌ها از لایه پستی سیاه، لایه میانی بلورهای مایع ماریچ گرمارنگ و پلی‌استر شفاف محافظ به‌عنوان آخرین لایه تشکیل شده است. در این نوارها، بخش‌های جداشده‌ای وجود دارند که در هر قسمت، دمای مربوط به آن‌ها نوشته شده است و در دمای خاص تغییر رنگ نشان می‌دهند. از جمله مزایای این نوارها در مقایسه با دماسنج‌های معمول، انعطاف‌پذیری زیاد و استفاده راحت برای کاربر را می‌توان برشمرد [۳۵].

جوهرهای گرمارنگ

جوهرهای گرمارنگ برپایه بلور مایع‌های کلستریک و جوهرهای گرمارنگ برپایه سامانه‌های حلال حدود یک دهه است که به‌طور تجاری در دسترس هستند. کاربردهای بسیاری برای این جوهرها یافت شده است که برای مثال می‌توان هنرهای گرافیکی، طراحی‌های خلاقانه، بسته‌بندی‌های هوشمند و چاپ‌های امنیتی را نام برد.

جوهرهای بلورهای ماریچ گرمارنگ برای منسوجات، چاپگرهای فلکسوگرافیک و جوهرافشان‌ها به‌طور تجاری در دسترس هستند. به‌طور معمول برای تبدیل بلورهای ماریچ گرمارنگ به حالت چاپ‌پذیر، ابتدا به‌شکل میکروکپسول تهیه شده و سپس در ماتریس پلیمری پخش می‌شود. رنگ جوهر گرمارنگ نه‌تنها به دما، بلکه به تاریخچه گرمایی نمونه نیز وابسته است [۳۶].

نتیجه‌گیری

گرمارنگ‌ها دسته‌ای از ترکیبات هوشمند بوده که با تغییر دما دارای قابلیت تغییر رنگ برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر هستند. این ترکیبات، قابلیت پاسخگویی به تغییرات دما دارند، به‌گونه‌ای که تغییرات دمای خارجی با روش غیرمخربی اعمال می‌شود. مواد گرمارنگ به ۳ دسته معدنی، آلی و پلیمری تقسیم می‌شوند. مواد گرمارنگ معدنی از قدیم شناخته شده‌اند. منشأ تغییر رنگ در این ترکیبات می‌تواند یکی از چند عامل انبساط شبکه‌ای، کاهش گاف انرژی، تغییر در نظم بلوری و تغییرات عدد کوئوردیناسیون لیگاند

رنگینه‌های لوکو در انواع گردان‌های دما، از دماهای کم تا زیاد و محدوده گسترده‌ای از رنگ‌ها و شکل‌ها در دسترس هستند. مزیت استفاده از رنگینه‌های لوکو این است که ارزان‌تر هستند.

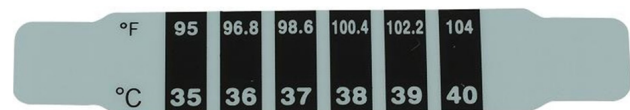
در واقع رنگ لوکو و ظاهرکننده با هم ذوب می‌شوند که برای تولید رنگ کافی است. افزودنی‌های مختلف با عنوان حساس‌کننده‌ها، برای بهینه‌کردن و مخلوط‌کردن آسان ماده دیگر، به ترکیب اضافه می‌شوند. معمولاً حساس‌کننده‌ها ترکیبات خانواده بنزیل اکسی نفتالین هستند. همچنین، پرکننده‌ها و پایدارکننده‌ها نیز به‌کار می‌روند. از حساس‌کننده به‌منظور کاهش مقدار گرمای لازم برای دستیابی به دمای تغییر رنگ، از پرکننده برای جلوگیری از چسبندگی ترکیبات رنگی در دمای زیاد و از پایدارکننده برای پایداری ذخیره‌سازی طولانی‌مدت عکس‌های ثبت‌شده روی آن‌ها و افزایش ثبات رنگی استفاده می‌شود.

تحولات اساسی در ظاهرکننده‌ها و پایداری تصاویر برای سازگار کردن بیشتر با شرایط محیطی انجام شده است. به‌عنوان مثال، مشتقات اوره-یورتان به‌جای ظاهرکننده‌های فنولیک اسید مانند بیس فنول A به‌دلیل ثبات و پایداری گرمایی زیاد جایگزین شده‌اند. محصول این جایگزینی ایجاد تصاویر با پایداری زیاد و آثار زیست‌محیطی کم است [۳۱،۳۲].

حسگرها و دماسنج‌های گرمارنگ

برخی مواد گرمارنگ در گستره وسیعی از رنگ‌ها تغییر رنگ می‌دهند، اما ثبت دمای تغییر رنگ دقیق آن‌ها ممکن نیست. در برخی دیگر از این مواد، دمای تغییر رنگ با دقت زیاد قابل تشخیص است. بدین دلیل، امکان استفاده از آن‌ها در کالاهای تبلیغاتی و دماسنج‌های استفاده‌شده برای غذای نوزادان، نوشیدنی‌ها، آکواریوم‌ها، یخچال‌ها و ارزیابی تاریخ انقضای مواد غذایی وجود دارد (شکل ۱۱). در صنایع فضایی از مواد گرمارنگ برای تغییر ضریب تابش سطوح استفاده می‌شود.

با تنظیم دقیق گستره تغییر رنگ می‌توان از این مواد به‌عنوان حسگر نیز استفاده کرد. همچنین، با ترکیب این مواد و مدارهای الکترونیکی می‌توان از این مواد برای سنجش میزان جریان عبوری از مدار استفاده کرد. در این مدارها با افزایش جریان، مقداری اتلاف



شکل ۱۱- حسگرهای گرمارنگ به‌کاررفته در دماسنج بر پایه بلورهای ماریچ [۳۴].

تشدید پلاسما سطحی موضعی و تغییر رنگ نانوذرات و در نتیجه تغییر رنگ کامپوزیت نهایی می‌شود. پلیمرهای گرمارنگ با داشتن قابلیت پاسخگویی به دما کاربردهای جدید با ظرفیت اقتصادی زیادی به همراه دارند که می‌توان به ترکیب رنگزای نشانگر pH با مواد پلیمری، حسگرهای دما، کاغذهای حساس به دما و صافی‌های نوری اشاره کرد. همچنین، به‌تازگی از رنگ‌دانه‌های با قابلیت تغییر رنگ برای تشخیص خطرها و تخریب‌های سیم و کابل استفاده می‌شود. رنگ‌دانه‌های گرمارنگ باید در ماتریس پلیمری بی‌اثر باشند، در غیر این صورت ممکن است در واکنش‌های جانبی شیمیایی با ماتریس پلیمری دخالت کنند و خواص مکانیکی پلیمر حاصل را تحت تاثیر قرار دهند.

باشد. پدیده گرمارنگی مواد آلی فلزی می‌تواند در حالت‌های مختلف ماده رخ دهد. پلیمرهای مزدوج مانند پلی‌استیلن‌ها، پلی‌(فنیلن وینیلن)‌ها، پلی‌تیوفن‌ها و پلی‌دی‌استیلن‌ها اغلب دارای جذب در محدوده مرئی نور بوده و بازتاب زیادی نشان می‌دهند. منشأ پدیده گرمارنگی در این دسته از پلیمرها، تغییرات صورت‌بندی است که خود تحت تاثیر طول مزدوج شدن موثر در صورت‌بندی ساختار است. کوچک‌ترین تغییرات در ساختار می‌تواند باعث تغییر رنگ متمایز شود که این تغییرات به‌طور کلی برگشت‌پذیر هستند. پلیمرهای حساس به دما حاوی نانوذرات فلزی مانند طلا و نقره نیز می‌توانند خاصیت گرمارنگی نشان دهند. در این دسته از کامپوزیت‌ها، تغییر پارامترهایی مانند اندازه و شکل نانوذرات، فاصله بین آن‌ها و ضریب شکست محیط اطراف با دما، باعث جابه‌جایی

مراجع

1. Seeboth A., Löttsch D., Ruhmann R., and Muehling O., Thermochromic Polymers-Function by Design, *Chem. Rev.*, **114**, 3037–3068, 2014.
2. Seeboth A. and Löttsch D., *Thermochromic Phenomena in Polymers*, Smithers Rapra Technology, Shawbury, UK, 105, 2008.
3. Löttsch D. and Seeboth A., *Thermochromic and Thermotropic Materials*, CRC, FL, USA, 221, 2013.
4. Towns A., Thermochromic Composite Materials Formulated from Spirolactone Color Formers, *ChemiChromics USA '99 Conference*, New Orleans, 1171–1182, January, 1999.
5. Zhang W., Ji X., Zeng C., Chen K., Yin Y., and Wang C., A New Approach for the Preparation of Durable and Reversible Color Changing Polyester Fabrics Using Thermochromic Leuco Dye-Loaded Silica Nanocapsules, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 8169–8178, 2017.
6. Day J.H., Thermochromism of Inorganic Compounds, *Chem. Rev.*, **68**, 649–657, 1968.
7. Sone K. and Fukuda Y., *Inorganic Thermochromism*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 134, 1987.
8. Schwiertz J., Geist A., and Epple M., Thermally Switchable Dispersions of Thermochromic Ag₂HgI₄ Nanoparticles, *Dalton Trans.*, **16**, 2921–2925, 2009.
9. Nieuwpoort W.C., Wesselink G.A., and van der Wee E.H.A.M., Thermochromic and Solvchromic Behaviour of Cobalt (II) Chloride Solutions in Various Solvents, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **85**, 397–404, 2010.
10. Lakhlofi S., Guionneau P., Lemée-Cailleau M.H., Rosa P., and Létard J.F., Structural Phase Transition in the Spin-Crossover Complex [Fe(Ptz)₆](BF₄)₂ Studied by X-Ray Diffraction, *Phys. Rev. B*, **82**, 132104, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.132104
11. Kapustyanyk V.B. and Korchak Y.M., Thermochromic Phase Transition in [NH₂(C₂H₅)₂]₂ 2CuCl₄ Crystals, *J. Appl. Spectrosc.*, **67**, 1045–1049, 2000.
12. Gillard R.D. and Wilkinson G., Adducts of Bistrifluoroacetylacetonatocopper(II) and the Thermochromism of Bis-β-diketonatocopper(II) Species, *J. Chem. Soc.*, **0**, 5885–5888, 1963.
13. Aldrich E.P., Bussey K.A., Connell J.R., Reinhart E.F., Oschin K.D., and Mercado B.Q., Crystal Structure of the Thermochromic Bis(Diethylammonium) Tetrachloridocuprate(II) Complex, *Acta Cryst.*, **E72**, 40–43, 2016.
14. Cheng Y., Zhang X., Fang C., Chen J., and Wang Z., Discoloration Mechanism, Structures and Recent Applications of Thermochromic Materials via Different Methods: A Review, *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, 2225–2234, 2018.
15. Ahn D.J., Lee S., and Kim J.M., Rational Design of Conjugated Polymer Supramolecules with Tunable Colorimetric Responses, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1483–1496, 2009.

16. Ogrodnik W., Use of Color-Changing Pigment to Detect Wire and Cable Hazards, *Wire J. Int.*, **41**, 150–155, 2008.
17. Seeboth A., Klukowska A., Ruhmann R., and Löttsch D., Thermo-chromic Polymer Materials, *Chin J. Polym. Sci.*, **25**, 123–135, 2007.
18. Malherbe I., Sanderson R.D., and Smit E., Reversibly Thermo-chromic Micro-Fibres by Coaxial Electrospinning, *Polymer*, **51**, 5037–5043, 2010.
19. Khalaj Asadi A., Ebrahimi M., and Mohseni M., Preparation and Characterisation of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing Linseed Oil in the Presence of Polyvinylpyrrolidone as Emulsifier, *Pigm. Resin Technol.*, **46**, 318–326, 2017.
20. Palanikkumaran M., Gupta K.K., Agrawal A.K., and Jassal M., Highly Stable Hexamethylolmelamine Microcapsules Containing N-Octadecane Prepared by in Situ Encapsulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2997–3002, 2009.
21. Amendola V., Bakr O.M., and Stellacci F., A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure and Assembly, *Plasmonics*, **5**, 85–97, 2010.
22. Liu Y., Mills E.N., and Composto R.J., Tuning Optical Properties of Gold Nanorods in Polymer Films Through Thermal Reshaping, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2704–2709, 2009.
23. Suzuki D. and Kawaguchi H., Hybrid Microgels with Reversibly Changeable Multiple Brilliant Color, *Langmuir*, **22**, 3818–3822, 2006.
24. Mitsuishi M., Koishikawa Y., Tanaka H., Sato E., Mikayama T., and Matsui J., Nanoscale Actuation of Thermoreversible Polymer Brushes Coupled with Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles, *Langmuir*, **23**, 7472–7474, 2007.
25. Yahia L., *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Woodhead, Cambridge, 326, 2015.
26. Guo X., Wang L., Wei X., and Zhou S., Polymer-Based Drug Delivery Systems for Cancer Treatment, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **54**, 3525–3550, 2016.
27. Jan S. and Seema A., Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1898–1920, 2012.
28. Li J., Hong X., Liu Y., Li D., Wang Y.W., and Li J.H., Highly Photoluminescent CdTe/Poly(N-isopropylacrylamide) Temperature-Sensitive Gels, *Adv. Mater.*, **17**, 163–166, 2005.
29. Baron M.G. and Elie M., Temperature Sensing Using Reversible Thermo-chromic Polymeric Films, *Sens. Actuators B*, **90**, 271–275, 2003.
30. Mills A. and Lepre A., Development of Novel Thermo-chromic Plastic Films for Optical Temperature Sensing, *Analyst*, **124**, 685–689, 1999.
31. Matsumoto S., Takeshima S., Satoh S., and Kabashima K., The Crystal Structure of Two New Developers for High-Performance Thermo-Sensitive Paper: H-Bonded Network in Urea-Urethane Derivatives, *Dyes Pigm.*, **85**, 139–142, 2010.
32. Jasuja O.P. and Singh G., Development of Latent Fingermarks on Thermal Paper: Preliminary Investigation into Use of Iodine Fuming, *Forensic Sci. Int.*, **192**, 11–16, 2009.
33. Toivola R., Jang S.H., Baker S., Jen A., and Flinn B., Thermo-chromic Polymer Film Sensors for Detection of Incipient Thermal Damage in Carbon Fiber-Epoxy Composites, *Sensors*, **18**, 1362, 2018. doi: 10.3390/s18051362
34. Gligoric N., Krco S., Hakola L., Vehmas K., De S., and Moessner K., Smart Tags: IoT Product Passport for Circular Economy Based on Printed Sensors and Unique Item-Level Identifiers, *Sensors*, **19**, 586, 2019. doi: 10.3390/s19030586
35. Khalid M.W., Whitehouse C., Ahmed R., Hassan M.U., and Butt H., Remote Thermal Sensing by Integration of Corner-Cube Optics and Thermo-chromic Materials, *Adv. Opt. Mater.*, **7**, 1801013, 2019. doi: 10.1002/adom.201801013
36. Jakovljević M., Lozo B., and Gunde M., Spectroscopic Evaluation of the Colour Play Effect of Thermo-chromic Liquid Crystal Printing Inks, *Color. Technol.*, **133**, 81–87, 2017.