

مروری بر مواد هوشمند ترموکروم و کاربردهای آن

شهره روحانی^{۱*}، زهرا بهرامی نیا^۲

- ۱- دانشیار، گروه مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۸۵۷-۶۵۴
- ۲- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۸۵۷-۶۵۴
- ۳- کارشناس، گروه مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۸۵۷-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۴ تاریخ بازبینی: ۱: ۹۲/۵/۱ تاریخ پذیرش: ۹۲/۵/۹

چکیده

مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. یکی از جالب‌ترین انواع مواد هوشمند موادی با قابلیت تغییر رنگ نسبت به محرک‌های خارجی هستند و در این میان ترموکرومیک‌ها از اهمیت و توجه زیادی برخوردار هستند. توجه به توسعه و کاربرد مواد ترموکروم در چند سال اخیر به دلیل کاربردهای گسترده آن در ابزارها و وسایل هوشمند افزایش یافته است. تنها با تغییر دما، ماده ترموکروم قادر به تغییر رنگ برگشت پذیر یا غیربرگشت پذیر می‌باشد. در نتیجه مانند یک سیستم هوشمند عمل می‌کند. این ویژگی سبب شده که بتوان از آنها در ادوات هشداردهنده، کنترل دما و بهره‌وری انرژی استفاده کرد. مواد ترموکروم به سه دسته کلی مواد معدنی، آلی و پلیمری تقسیم می‌شوند. در این مقاله سعی شده است که شیمی و کاربردهای این ترکیبات معرفی و به اهمیت عملکرد هوشمندانه آنها در زندگی روزمره اشاره شود.

واژه‌های کلیدی

مواد رنگزا، ترموکروم، هوشمند، کرومیسم.



*Corresponding author: rouhani@icrc.ac.ir

Review on smart thermochromics and their application, S. Rouhani, Z. Bahrami niya

۱- مقدمه

کرومیسم^۲ پسوندی است به معنای "تغییرات بازگشت‌پذیر رنگ" که البته به تغییرات بازگشت‌پذیر سایر خواص فیزیکی نیز می‌تواند تعمیم یابد. آنچه در ابتدا و پیش از واژه‌ی کرومیسم می‌آید، نشان دهنده عاملی است که باعث ایجاد این تغییر شده است [۴]. مثلاً فتوکرومیسم^۳، معنی تغییر رنگ بازگشت‌پذیری (کرومیسمی) است که توسط نور ایجاد شود. انواع متنوعی از کرومیسم‌ها وجود دارند که می‌توان از تغییر رنگ توسط واکنش‌های شیمیایی (اکسیداسیون/احیا) (الکتروکرومیسم^۴)، گرما (ترموکرومیسم^۵)، تغییر حلال (سولواتوکرومیسم^۶)، فشار مکانیکی (پیزوکرومیسم^۷) نام برد [۴-۷]. مواد فتوکرومیک در برابر جذب انرژی تابشی متحمل تغییر در ساختار شیمیایی شده و از ساختاری با یک میزان جذب مشخص به ساختاری متفاوت با میزان جذب متفاوتی تبدیل می‌شوند. مولکول‌های این مواد در حالت غیرفعال بی‌رنگ هستند و هنگامی که در معرض فوتون‌های با طول موج خاص قرار می‌گیرند برانگیخته شده و شرایط بازتاب آنها تغییر می‌کند. با از بین رفتن منبع نور فرابنفش این مولکول‌ها به حالت اولیه خود باز می‌گردند. مثالی از کاربرد مواد فتوکرومیک در سوئیچ‌های نوری، حافظه‌های نوری مانند دیسک و دی وی دی، عینک‌ها و ساخت شیشه پنجره برخی از ساختمان‌ها است. در مورد مواد مکانوکرومیک و کموکرومیک تغییرات فشار یا تغییر شکل مواد سبب تغییر در خصوصیات بازتابی آنها می‌گردد. در برخی از محصولات که از این مواد ساخته شده‌اند با تغییر فشار، نوشته‌های مخفی شده در سطح به نمایش در خواهند آمد. کاغذهای تورنسل که در محیط‌های اسیدی و بازی رنگ‌های متفاوتی دارند نمونه‌ای از محصولات هستند که براساس ویژگی مواد کموکرومیک^۸ ساخته شده‌اند و در برابر تغییرات pH محیط واکنش نشان می‌دهند [۴-۷].

² Chromism

³ Photochromism

⁴ Electrochromism

⁵ Thermochromism

⁶ Solvatochromism

⁷ Mechanichromism

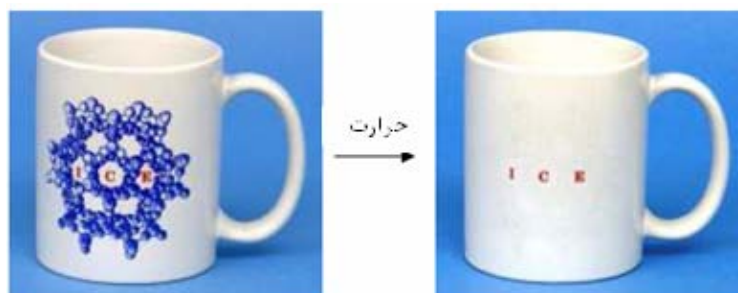
⁸ Chemochromic

مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. امروزه کاربرد این مواد در بسیاری از حوزه‌های صنعت گسترش یافته است. مواد هوشمند موادی هستند که موقعیت‌ها را به خاطر می‌سپارند و با محرک‌های مشخص می‌توانند به آن موقعیت بازگردند. به عبارت دیگر می‌توان گفت مواد هوشمند، قادر هستند شرایط محیطی را حس کنند و با پردازش اطلاعات به دست آمده نسبت به محیط واکنش نشان می‌دهند. این ترکیبات هم‌زمان با تاثیر محرک بیرونی به آن پاسخ داده و عکس‌العمل نشان می‌دهند. در اکثر موارد این مواد از توانایی پاسخ به بیش از یک محرک محیطی برخوردار هستند و پاسخ آنها نیز قابل پیش‌بینی است. در طول ۵۰ سال گذشته گستره‌ای از مواد که نسبت به محرک‌های فیزیکی و شیمیایی عکس‌العمل نشان می‌دهند ساخته شده‌اند و توانایی ما را در درک و بررسی شرایط محیطی افزایش داده‌اند و با استفاده از این اطلاعات کمی و کیفی می‌توانیم درجه حرارت، رطوبت، ترکیبات شیمیایی هوایی که تنفس می‌کنیم و یا آبی که می‌نوشیم را مورد بررسی و ارزیابی قرار دهیم. با پیشرفت‌های اخیر، کامپیوتر و فناوری‌های نو، این مواد نقش به‌سزایی در تولید و طراحی پدیده‌ها و محصولات نوین و تجارت بازی کرده‌اند.

۲- مواد رنگزای هوشمند^۱

یکی از جالب‌ترین انواع مواد هوشمند موادی با قابلیت تغییر رنگ هستند. این دسته از مواد در پاسخ به محرک‌های محیطی خارجی دچار تغییر در ویژگی‌ها و خصوصیات شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و یا حرارتی شده در نتیجه تغییر رنگ اتفاق می‌افتد. این تغییر رنگ ناشی از تغییر خصوصیات نوری این مواد مانند ضریب جذب، قابلیت بازتاب و یا شکست نور است که در نتیجه تغییر در ساختار این مواد بوده است. این رنگ‌ها در حوزه‌های گوناگون از قبیل سیستم‌های دارورسانی در پزشکی، جوهرهای امنیتی، ذخیره‌سازی و بهینه‌سازی انرژی، مد، لوازم لوکس و تزئینی و بازار تجارت کاربردهای وسیع و متنوعی پیدا کرده‌اند. در این مقاله به معرفی مواد رنگزای هوشمند، بویژه ترموکرومیک‌ها خواهیم پرداخت [۳].

¹ Smart colorant



شکل ۱- نمایش تغییر رنگ نمونه‌ها با دما.

جهت بسیار توسعه یافته است [۱۳-۱۵] محصولات و فرآورده‌های تجملاتی که به منظور سرگرمی، مد و تنوع تولید می‌شوند مانند پارچه‌ها و لباس‌های ترموکروم و انواع اسباب‌بازی‌ها و وسایل تزئینی نظیر کاغذهای دیواری ترموکروم که به دلیل تازه‌گی و نو بودن متقاضی و خریداران زیادی را به سمت خود جذب می‌کند. و یا به واسطه ویژگی منحصر به فرد ترکیبات، قابلیت به‌کارگیری و حل مشکلی در سطح جامعه را به عهده دارند [۱۶]. یکی از کاربردهای پرمصرف رنگ‌های ترموکروم استفاده از آنها به صورت جوهرهای چاپ است [۱۷]. به عنوان مثال به انواع کاغذهای دیواری ترموکروم می‌توان اشاره کرد که با طراحی دقیق و ماهرانه محصولات جذاب و مشتری پسندی خلق می‌شود [۱۹، ۱۸]. در برخی از این طراحی‌ها از چندین رنگ با بازه‌های دمایی متفاوت استفاده شده است. به عنوان مثال در شکل زیر دیده می‌شود که در دمای 15°C تنها یک طرح ساده از برگ‌های سبز وجود دارد اما با بالا رفتن دما از 15 درجه غنچه‌های گل رز کم‌کم پدیدار شده و در دمای بالاتر از 25 و 35 درجه سانتی‌گراد گل‌ها شروع به باز شدن کرده و این احساس را در بیننده ایجاد می‌کند که با افزایش دما گل‌ها شکفته شده‌اند. در این نمونه از 3 رنگ با گستره دمایی متفاوت در طراحی و چاپ استفاده شده است. به این ترتیب در فصول مختلف سال شاهد طرح‌های متفاوتی هستیم [۲۰]. استفاده از این مواد رنگزا در منسوجات نیز توسعه یافته و توجه طراحان مد را به خود جلب کرده است.

مواد الکتروکرومیک موادی هستند که در نتیجه قرار گرفتن در یک جریان یا اختلاف پتانسیل الکتریکی رنگ آنها به صورت بازگشت‌پذیر تغییر می‌کند. پنجره‌هایی که به‌وسیله عبور جریان الکتریسیته تیره و روشن می‌شوند از کاربردهای این نوع مواد هستند به‌طور کلی مواد هوشمند ترکیبی از مواد مختلف هستند که در تعامل با یکدیگر عمل می‌کنند و از ویژگی‌های منحصر به فردی برخوردار هستند.

۱-۲- مواد ترموکروم

تغییر رنگ برگشت‌پذیر برای یک ماده با تغییر دما ترموکرومیک نامیده می‌شود. عامل تغییر رنگ در واقع دمایی مشخص است که در ساختار ماده سبب تحول ساختاری و یا یک واکنش شیمیایی همراه با تغییر رنگ می‌شود و چنانچه این دما تغییر کند سیستم برگشت کرده و به حالت اول خود در آمده و لذا یک رفتار تغییر رنگ برگشت‌پذیر هوشمندانه از خود نشان می‌دهد [۵، ۶، ۷]. تاکنون مواد ترموکرومیک متنوعی از ملکول‌های آلی [۸، ۹] و معدنی گرفته تا ماکرومولکول‌های پلیمری [۱۰، ۱۱] و بلورهای مایع [۱۲] ساخته شده‌اند. در هر سیستم تغییرات رنگ ایجاد شده با حرارت به فاصله خارجی اتم‌ها و ارتباط با دیگر گونه‌ها مثل یون فلزی و یا یک پروتون و در نهایت تغییرات حرارت محیطی مثل تغییر حرارت حلال وابسته است. با توسعه دانش و دست‌یابی محققان به مواد نوین، فناوری‌های نو توسعه می‌یابند. استفاده از مواد هوشمند ترموکروم در بازار تجارت جهانی در دو



شکل ۲- تغییر رنگ طرح ترموکروم چاپ شده با تغییرات دمایی در گستره 15 الی 35°C .

آگاه شدن و آهسته راندن باشد. از آنجائی که این رنگ‌ها دارای تغییر رنگ خودبخودی با تغییر دما هستند، نیازی به منبع تغذیه و ابزار و ادوات اضافی نداشته و در هر مکانی حتی در جاده‌های دور دست نیز قابلیت بکارگیری دارند. این نشانه‌ها در حالت گرم به طور کامل بی رنگ هستند ولی تغییر رنگ از دمای ۲ درجه به پایین آغاز می‌شود و در دمای زیر یک درجه سانتی‌گراد به سمت رنگ صورتی پیش می‌رود و هر چه شدت یخ‌زدگی بیشتر باشد شدت و عمق رنگ بیشتر خواهد شد. این پدیده برگشت‌پذیر است [۲۲].

از سال ۲۰۰۵ به دنبال مطالعات جامع صورت گرفته توسط محققین در خصوص گرم‌شدن کره‌ی زمین و انتشار آمار جهانی، راهکارهای مختلفی برای کاهش سرعت گرم‌شدن و بهینه‌سازی مصرف انرژی ارائه شد. یکی از آنها استفاده از رنگ سفید برای پوشش بام‌ها بود که به دلیل کارایی مفید آن در سال ۲۰۰۹ به عنوان قانون در کشور امریکا به اجرا گذاشته شد. زمینه تحقیقاتی مذکور بسیار جدید بوده و به سرعت تحقیقات کاربردی آن در حال توسعه و تجاری‌سازی می‌باشد. در حال حاضر شاهد به بازار آمدن ایزوگام‌های سفید در ایران نیز هستیم. استفاده از پوشش سفید سبب انعکاس نور خورشید به میزان ۸۰٪ می‌شود در حالیکه پوشش‌های تیره حدود ۸٪-۵ نور را منعکس می‌کنند و برای خنک‌کردن ساختمان‌ها نیاز به سیستم خنک‌کننده و صرف انرژی بیشتری می‌باشد. به وضوح دیده می‌شود که دلیل اهمیت این مسئله، فقط در طی ۳ سال اخیر موضوع از مرز دانش به تجارت تبدیل شده است.

از کاربردهای مفید این مواد به تهیه برچسب‌های نگهداری مواد دارویی و غذایی برای تشخیص دمای نگهداری و تعیین سلامتی آنها می‌توان اشاره کرد. در این موارد از رنگ‌های ترموکروم در فرمولاسیون جوهر استفاده می‌شود. همچنین استفاده از آنها در تهیه دماسنج‌های اندازه‌گیری درجه تب در کاربردهای روزمره می‌توان نام برد. استفاده از مستر بچ این ترکیبات در رنگ‌آمیزی توده‌ای پلیمری وسایل کودک و نوزاد مانند قاشق غذاخوری کودک در نمایش دما و ایجاد هشدار به تازگی رواج یافته است [۲۱].

استفاده از این ترکیبات به عنوان علائم هشداردهنده ترافیکی یکی دیگر از کاربردهای مفید آنهاست. در فصول سرد سال در مناطق معتدل و در نواحی سردسیر ایجاد یک لایه بسیار نازک یخ روی جاده بسیار خطرناک و حادثه‌خیز است. این لایه نازک غیر قابل تشخیص توسط راننده‌هاست در نتیجه خسارات زیادی ایجاد می‌کند. یخ زدگی جاده‌ها فقط در کشور کانادا علت ۷۲۲ تصادف در سال ۲۰۰۱ بوده است. در نتیجه این تصادفات ۵۰ مورد مرگ گزارش شده است. سیستم هشدار دهنده برای مشخص کردن یخ‌زدگی جاده‌ها به صورت علائم هشدار دهنده، تابلو و خطوط هشدار دهنده‌ی رسم شده روی سطح جاده‌ها می‌تواند به صورت یک نشانه قابل مشاهده و تعیین‌کننده دمای بحرانی یخ‌زدگی بسیار موثر باشد. در شکل زیر استفاده از رنگدانه‌های ترموکروم برای تهیه علائم هشداردهنده دیده می‌شود. جاییکه جاده یخ‌زده است یک تغییر رنگ قابل مشاهده بوجود می‌آید تا وسیله‌ای برای هشدار دادن به راننده‌ها برای



شکل ۳- نمونه‌ای از کاربرد رنگ ترموکروم در قاشق هشدار دهنده دمای کودک.



شکل ۴- اعمال رنگ ترموکروم حساس به دمای پایین در پوشش‌های ترافیکی به عنوان علائم هشدار دهنده یخ‌زدگی جاده.

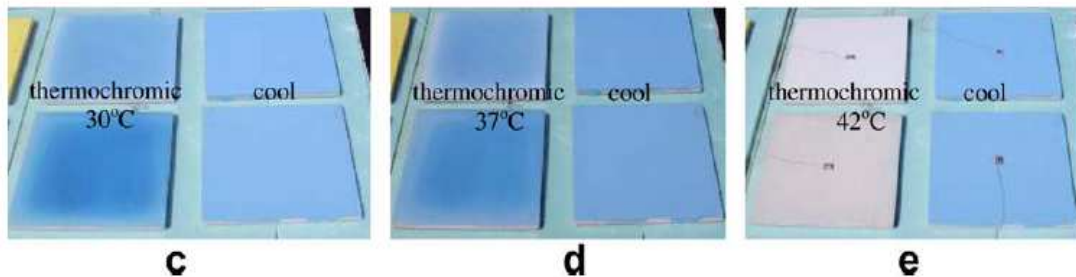
۲-۱-۱-۱- ترموکروم‌های معدنی

ترکیباتی مانند نمک‌های AgI , Ag_2HgI_4 , HgI , HgI_2 , SrTiO_3 و کمپلکس‌های فلزات کبالت، مس و قلع از خود رفتار ترموکرومیک نشان می‌دهند و در تهیه جوهر و یا به صورت مخلوط شده در بستر یک محمل پلیمری به عنوان رنگدانه به کار می‌روند. در این دسته ترکیبات تغییر رنگ از تغییر در ساختار فضایی در اثر دما ناشی می‌شود. نمک‌های یدید نقره و جیوه M_2HgI_4 [M= Cu (I), Ag(I)] نیز دارای تغییرات واضح برگشت‌پذیر در دماهای پایین هستند. برای مثال نمک نقره (I) دارای تغییر رنگی از زرد به نارنجی در 50°C است و نمک مس (I) در 60°C درجه این تغییر رنگ را نشان می‌دهد [۲۵]. در این ترکیبات تغییر رنگ از تغییر در ساختار بلوری ناشی شده است. اکسید وانادیم از شناخته شده‌ترین ترموکرومیک‌های معدنی است و رفتار ترموکرومیسم آن از جابجایی اتم‌های وانادیم با سایر فلزات و یا اکسیژن ناشی می‌شود. استفاده از اکسیدهای وانادیم و تنگستن به صورت فیلم‌های نازک شفاف بر روی شیشه به منظور تهیه شیشه‌های ترموکروم هوشمند در سال‌های اخیر وسعت یافته و با توجه به پایداری و دوام آن در مقیاس وسیع در بازار جهانی تولید و با استقبال فراوانی روبرو شده است. این نوع شیشه‌ها برای بهینه‌سازی هوشمند مصرف انرژی در ساختمان‌ها به کار می‌روند. با بالا رفتن دما لایه ترموکروم پررنگ‌تر شده و سبب تاریک‌تر شدن فضای داخلی ساختمان می‌شود و به این ترتیب می‌تواند هوشمندانه دمای فضای داخلی ساختمان را کنترل کند [۲۷].

استفاده از پوشش‌های ترموکرومیک گامی فراتر از پوشش‌های به اصطلاح سرد می‌باشد زیرا در دمای بالای 30°C پوشش به رنگ سفید و در دمای زیر 30°C تیره می‌شود در نتیجه در تابستان انعکاس صورت می‌گیرد و در زمستان جذب انرژی رخ می‌دهد. بنابراین کاهش هزینه و انرژی به‌طور هوشمندانه در فصول مختلف تنها با استفاده از رنگدانه‌های ترموکروم در فرمولاسیون پوشش قابل دستیابی است. شکل زیر تغییر رنگ یک پوشش ترموکرومیک را طی تغییر دما از 30°C - 42°C نشان می‌دهد. نتایج تحقیقات منتشر شده نشان داده است که استفاده از این نوع پوشش‌ها سبب اختلاف نسی ۱۰ الی 15°C دما نسبت به حالت معمول می‌گردد که با در نظر گرفتن ضخامت یک دیواره ۱۰ سانتی‌متری معمولی ضریب انتقال حرارتی آن، ذخیره انرژی یا به عبارتی اختلاف ایجاد شده در مصرف انرژی بین دو حالت به طور نسبی $15/5$ الی $23/5$ وات محاسبه می‌شود که مقدار قابل توجهی است و تاثیر قابل ملاحظه‌ای در صرف انرژی و هزینه‌ها خواهد داشت [۲۳].

۲-۱-۱-۲- ساختار شیمیایی ترموکرومیک‌ها

ویژگی ترموکرومیسم در مواد شیمیایی متفاوت با ساختارهای گوناگون و بر اساس پدیده‌های متفاوتی ایجاد می‌شود. به طور کلی این رفتار در برخی مواد رنگزای آلی، معدنی و پلیمرها دیده می‌شود. در ادامه به معرفی نمونه‌هایی از این ساختارها و چگونگی عملکرد آنها می‌پردازیم.



شکل ۵- نمایش تغییر رنگ پوشش ترموکروم با افزایش دما به ترتیب از چپ به راست 30°C و 37°C و مقایسه با پوشش سرد معمولی.



شکل ۶- نمونه‌ای از کاربرد ترموکروم معدنی در شیشه‌های هوشمند تجاری.

۲-۱-۱-۳- ترموکروم‌های آلی^۱

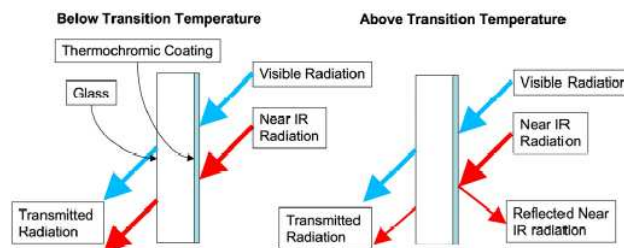
تغییر رنگ در ترکیبات ترموکروم آلی به‌طور کلی ناشی از توزیع الکترون‌های سیستم مزدوج یا تغییر ساختار مولکولی در اثر گرفتن یا از دست دادن انرژی حرارتی است. در این ترکیبات بسته شدن حلقه در مرکز سیستم مزدوج سبب تغییر شدید در انتقال‌های الکترونی شده و ناحیه جذب انرژی و طول موج بیشینه سیستم دست‌خوش جابجایی قابل ملاحظه‌ای می‌گردد. این تغییرات به حدی شدید است که سبب تغییر رنگ‌هایی از بی‌رنگ به قرمز یا آبی شده و با چشمان غیر مسلح به‌طور واضح قابل دیدن هستند. نمونه‌ای از این کاربردها در تهیه جوهرهای ترموکروم مورد استفاده در اوراق بهادار است. بخشی از طرح چاپ شده توسط این رنگ‌ها قادر به تغییر رنگ محسوس از بی‌رنگ به آبی در دمایی نزدیک به دمای بدن است و به این ترتیب از مدارک تقلبی به راحتی قابل تشخیص خواهد بود.

^۱ Organic thermochromic

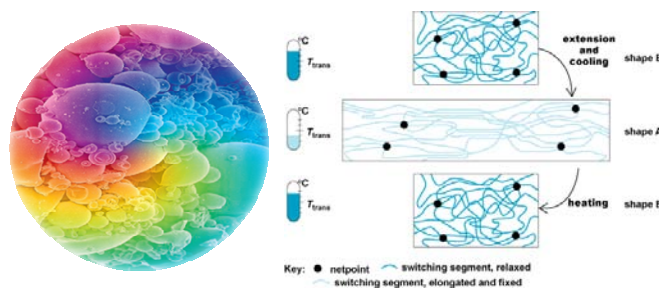
این اکسیدها تحت دمای معین که دمای بحرانی انتقال نامیده می‌شود، متحمل انتقال بین حالت نیمه‌هادی و فلز به‌طور برگشت‌پذیر می‌شوند. در نتیجه یک چنین تغییری، شاهد تغییر در خواص نوری آنها خواهیم بود. با وارد کردن مقداری ناخالصی در ساختار بلوری این مواد دمای بحرانی جابجا شده و می‌تواند به‌طور دلخواه دستکاری شود. از این فناوری برای تهیه شیشه‌های هوشمند کنترل‌کننده نور خورشید در ساختمان‌ها استفاده شده است. در شکل زیر نحوه عملکرد آن نشان داده شده است. پوشش نازک اکسیدهای وانادیم قبل و بعد از دمای بحرانی به نحو موثری قادر به حذف و یا کاهش بخشی از نور ورودی است.

۲-۱-۱-۲- ترموکروم‌های پلیمری

پلیمرهای ترموکروم دسته دیگری از ترموکرومیک‌ها هستند. در این پلیمرها تغییر رنگ از تغییر ساختار فضایی پلیمر در اثر دما ناشی می‌شود. البته در برخی از این مواد انعکاس نور از لایه‌های درونی ایجاد رنگ کرده و تغییر فاز ناشی از اعمال دما سبب تغییر در ساختار لایه‌ها و در نتیجه سبب تغییر طول موج نور انعکاس یافته می‌گردد و به نظر می‌رسد تغییر رنگ رخ داده است [۲۶, ۲۷].



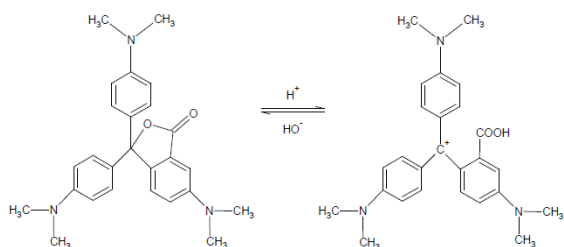
شکل ۷- نحوه‌ی عملکرد شیشه‌های هوشمند ترموکروم.



شکل ۸- نحوه عملکرد پلیمرهای ترموکروم تحت تاثیر تغییرات دمایی.

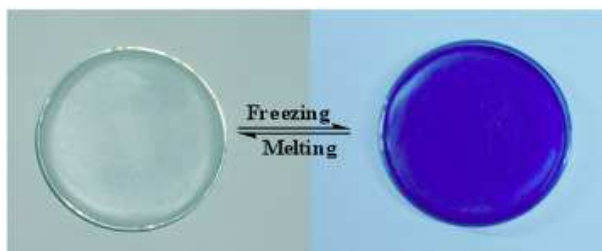
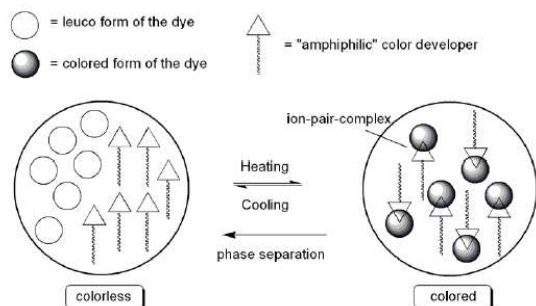


شکل ۹- نمونه‌ای از کاربرد رنگ‌های ترموکروم در چاپ اوراق بهادار.



شکل ۱۱ - سازوکار تغییر ساختار رنگ در حضور ترکیب الکترون گیرنده.

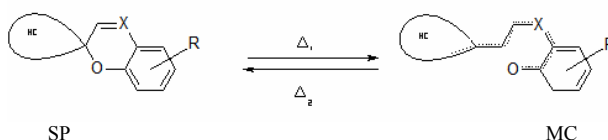
این ماده در حین تبادل پروتون متحمل تغییر ساختار شده و حلقه لاکتون به شدت تحت تأثیر پروتون محیط باز می‌شود و همین تغییر سبب تغییر ناگهانی رنگ از بی‌رنگ به آبی پررنگ می‌گردد. کارایی این نوع سیستم وابسته به عملکرد ماده رنگزای بلور ویولت و یک الکترون گیرنده است. با تأثیر دما گیرنده و دهنده تشکیل کمپلکس یونی می‌دهند، انتقال پروتون و باز شدن حلقه لاکتونی انجام می‌شود و تغییر رنگ اتفاق می‌افتد.



شکل ۱۲ - نحوه عملکرد رنگ ترموکروم در حضور الکترون گیرنده و دما.

ایزومری فضایی نوع دیگری از حالت‌های ترموکرومیسم در مواد رنگزای آلی است. مثالی از این نوع ترموکرومیسم در ترکیبات خانواده بیانترن^۳ دیده می‌شود. دافعه حلقه‌ها سبب شده است که فرم پایدار A در دمای اتاق به طور طبیعی وجود داشته باشد. این ترکیب زرد رنگ دارای طول موج بیشینه ۳۸۰ nm است. با افزایش دما مولکول انرژی کافی برای چرخش را داشته و به فرم ایزومری B در می‌آید. این حالت دارای رنگ سبز با طول موج بیشینه ۶۸۰ nm است. در حالت B مولکول انرژی کافی برای چرخش را بدست آورده و دو حلقه آروماتیک کاملاً چرخیده و از حالت مسطح خارج می‌شوند همین امر سبب قطع جریان الکترونی شده و سیستم دچار اختلال الکترونی

به همین دلیل کاربردهای متنوع و زیادی به عنوان نشانگرهای دمایی در صنعت و تجارت پیدا کرده‌اند. از این مواد به صورت رنگ و رنگدانه در جوهرهای چاپ، رنگ‌های نساجی ویژه، رنگ آمیزی توده‌های پلیمری استفاده می‌شود. ترکیبات ترموکروم آلی به طور عمده دارای ساختارهای متفاوتی هستند. دسته بزرگی از اسپیروهتروسیکلیک‌ها^۱ خاصیت ترموکرومیسم از خود نشان می‌دهد. اسپیروپیران‌ها در سال ۱۹۲۶ کشف شد و به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفت. اکثر محصولات شناخته شده از این دسته دچار کاهش رنگ در مقابل افزایش حرارت می‌شوند.



شکل ۱۰ - سازوکار تغییر ساختار اسپیروپیران‌ها با دما.

در طول ۱۰ سال گذشته اسپیروپیران‌های ترموکرومیک جدید بیشتر توسط گروه‌های روسی کشف شده است. سازوکار ترموکرومیسم در این مواد به‌صورت یک تعادل حساس به تغییرات دما است که این تعادل حرارتی بین شکل اسپیرو هتروسیکل (SP) (بی‌رنگ) و طرح شبه باز مروسیانین (MC) (رنگی) آن پس از شکستن پیونده کربن - اکسیژن مشاهده می‌شود. توسعه سیستم توزیع الکترونی و توسعه جفت شدن در اثر باز شدن پیوند باعث کم شدن فاصل ترازهای الکترونی شده و سهولت انتقالات الکترونی در دمای محیط ایجاد رنگ‌هایی در طول موج‌های بلند می‌کند [۳, ۴, ۷].

در برخی دیگر از ساختارها این رفتار مربوط به نحوه چیدمان در ساختار بلوری و فواصل صفحات بلوری در حالت جامد آنها بوده و وابسته به انتقالات هیدروژنی در اثر تغییر دما است. برای مثال برخی از مشتقات سالیسیدن آنیلین درحالت بلوری ترموکرومیک هستند. در این مواد تغییر رنگ از نارنجی تا قرمز با حرارت دادن ایجاد می‌شود. سازوکار شامل یک جابجایی پروتون درون مولکولی است که یک حالت گذار ۶ عضوی تولید می‌کند. توتومری خاص انول - کتون یک شیفت باتوکرومیک^۲ در طیف را نشان می‌دهند. دسته دیگری از این مواد ترموکروم آلی در حضور یک الکترون گیرنده به شدت تغییر رنگ می‌دهند. سازوکار عملکرد دقیق این مواد کاملاً مشخص نیست اما در سازوکار تولید رنگ دخالت داشته و برای کمک به ایجاد رنگ به کار گرفته می‌شوند. یک مثال معروف از این نوع شکل بلوری ویولت لاکتون است [۷].

¹ Spiroheterocyclics

² Bathochromic

³ Bianthrone

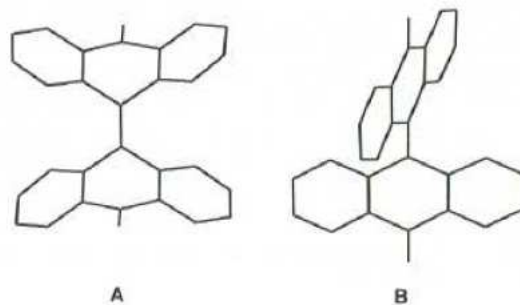
دستورالعمل معین در حوزه‌های^۲ خاصی جهت‌گیری می‌کنند. بعضی از این جهت‌گیری‌ها در شکل زیر نشان داده شده است [۳، ۴]. رنگ بلورها بر اساس این جهت‌گیری‌ها تعیین می‌شوند. در بلورهای مایع، تغییر در حرارت باعث انبساط در این فواصل و لایه‌ها می‌شود بنابراین رنگ قابل مشاهده تغییر خواهد کرد. مرزهای این حوزه‌ها به طور پیوسته تغییر خواهند کرد و تغییرات رنگ از سیاه تا قرمز است و در این بین رنگ‌های نارنجی، زرد، سبز، آبی، بنفش نیز دیده می‌شود. اگر رفتارهای حرارتی بلورهای مایع به وسیله تغییر در ساختار آنها اصلاح شوند به دلیل گستره وسیع تغییر رنگ از ۳۰- تا ۱۲۰ °C کاربردهای صنعتی بسیار زیادی خواهند داشت. به طور مثال از آنها به صورت سوسپانسیون‌های بلوری یا درجه تب استفاده می‌شوند [۲۸، ۲۹].

می‌شود در نتیجه قطع جفت شدن ترازهای الکترونی تغییر و جذب در ناحیه انرژی کاملاً متفاوتی انجام می‌شود [۳، ۴، ۷]. تحقیقات نشان داده است که حضور گروه‌های حجیم استخلاف شده روی حلقه در شکل‌های زیر مانع از چرخش مولکول شده و ساختارهای زیر به هیچ وجه ترموکرومیسم از خود نشان نمی‌دهند و نمی‌توانند به فرم B وجود داشته باشند.

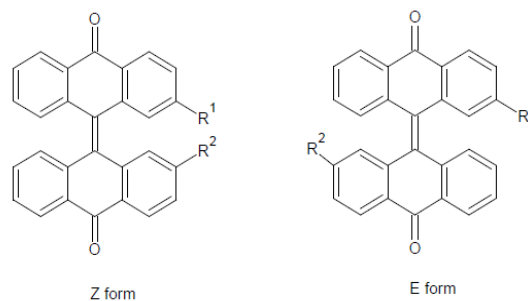
دسته دیگری از مواد ترموکروم‌ها را بلورهای مایع^۱ تشکیل می‌دهند. بلورهای مایع ترموکرومیک رنگ‌های متنوعی را در دماهای مختلف بروز می‌دهند زیرا این رنگ‌ها بر اساس پاسخ‌های انتخابی این مواد نسبت به دما بر اساس ساختار آنها است. بلورهای مایع در حرارت‌های مختلف طبق یک

^۱ Liquid Crystals

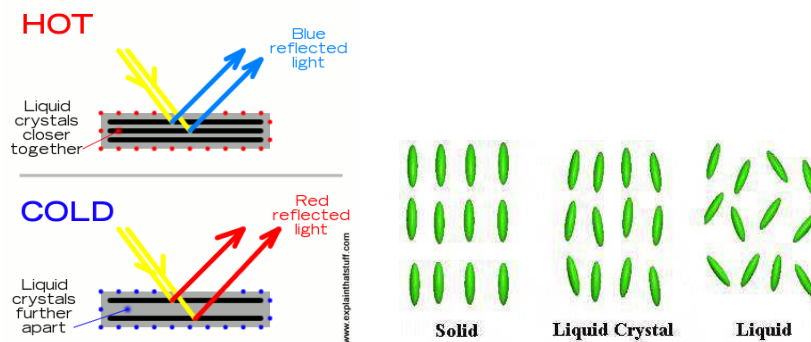
^۲ Domain



شکل ۱۳- نحوه‌ی تغییر ساختار فضایی تحت تاثیر دما.



شکل ۱۴- مشتقات بیاترون بدون ویژگی ترموکرومیسم.



شکل ۱۵- نحوه عملکرد بلورهای مایع تحت تاثیر تغییرات دمایی.

۲- نتیجه گیری

مواد هوشمند اصطلاحاً به موادی گفته می‌شود که می‌توانند با درک محیط و شرایط اطراف خود نسبت به آن واکنش مناسب نشان دهند. توجه به توسعه کاربرد مواد ترموکروم در چند سال اخیر، استفاده از آنها در ابزارها و وسایل هوشمند افزایش یافته است. تغییر رنگ هوشمندانه این مواد سبب شده که بتوان از آنها در ادوات هشدار دهنده، کنترلی، بهره‌وری انرژی، پزشکی و مدارک امنیتی استفاده کرد. علی‌رغم مشکلات و معایب کاربردی همچنان تلاش برای بالا بردن کیفیت و خواص آنها با کمک نوآوری در مواد و فناوری‌های پیشرفته گسترش یافته و محصولات نوین با کاربردهای جدید به بازار معرفی می‌شوند. مواد ترموکروم به سه دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شوند: ترموکروم‌های آلی، معدنی و پلیمری. ترموکروم‌های معدنی به دلیل پایداری در برابر نور و اکسیژن دارای ثبات و طول عمر بیشتری نسبت به ترموکروم‌های آلی هستند در نتیجه محدودیت کاربردی کمتری داشته و به‌طور وسیعی برای تهیه شیشه‌های هوشمند تجاری به‌کار گرفته شده‌اند. از طرفی ترموکروم‌های آلی و پلیمری به دلیل سهولت تهیه و اعمال، انعطاف‌پذیری و داشتن طیف گسترده رنگی قابلیت کاربرد متنوع‌تری مانند کاربرد به عنوان جوهرهای چاپ، رنگرزی کالای نساجی، رنگ آمیزی محمول‌های پلیمری و اخیراً کاربرد در ادوات الکترونیکی ظریف و دقیق هستند. علی‌رغم محدودیت‌های ترموکروم‌های آلی، توجه به گسترش ساخت ترموکروم‌های آلی رو به افزونی است. از مزایای ترموکروم‌های آلی، امکان بهبود خواص با تغییر در ساختار، تغییر گستره حرارتی دلخواه دستیابی به تنوع رنگی آنهاست.



شکل ۱۶- نمونه‌ای از کاربرد بلورهای مایع ترموکروم در نمایشگر درجه تب.

۲-۱-۲- مزایا و معایب مواد ترموکروم

مشکلاتی از قبیل طولانی بودن عکس‌العمل ماده ترموکرومیک با دما، عدم برگشت‌پذیری و یا تکرارپذیری این رفتار از مشکلات آنهاست. همچنین تخریب و ناپایداری به خصوص در مورد ترکیبات آلی حساس به نور و اکسیژن سبب کاهش بازده و نامطلوب بودن عملکرد و تکرارپذیری آنها می‌شود و قابلیت استفاده در سطح گسترده را نخواهد داشت. اما با پیشرفت علوم، تحقیق و توسعه ساختارها و با سنتز و کشف مواد جدید و مشتقات نو تلاش برای رفع این مشکلات در حال انجام است و هر روز مواد نوین به‌طور تجاری و با کیفیت بالا تولید و برای کاربردهای متعدد عرضه می‌گردد. از طرفی به دلیل داشتن رفتار هوشمندانه این ترکیبات با دما هر روز بر کاربردهای تجاری و روزمره آن افزوده شده و به دلیل تنوع ساختارهای شیمیایی و سازوکار عملکرد متفاوت آنها با تغییر در ساختار شاهد ایجاد خواص و کاربردهای جدید در نواحی مختلف دمایی خواهیم بود.

۴- مراجع

1. Handbook: "Materials and Mechanical Design", 1, Third Edition, Edited by Myer Kutz, 2006 by John Wiley & Sons, Inc.
2. G. Akhras, "Smart Structures and their Applications in Civil Engineering", Civil, Engineering Report, CE97-2, RMC, Kingston, Ontario, Canada, 1997.
3. P. Gregory, Z. Yoshida, Y. Shirota, "High technology applications of Functional dye materials, in Chemistry of Functional Dyes", 2, Mita Press, Tokyo, 1993.
4. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds), "Organic photochromic and Thermochromic compounds", 1, Main Photochromic Families, Plenum Press, New York, 1999.
5. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds), "Organic photochromic and Thermochromic compounds", 2, Physicochemical Studies, Biological Applications, Thermochromism, Plenum Press, New York, 1999.
6. Sung-Hoon Kim, "functional dyes", Elsevier Science, 1 edition, 2006.
7. P. Bamfield, M. G. Hutchings, "Chromic phenomena: Technological applications of colour chemistry", Royal. Soc. Chem., 2010.
8. T. Karlessi, M. Santamouris, K. Apostolakis, A. Synnefa, I. Livada, "Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures", Solar Energy. 83, 538-551, 2009.
9. 2005. http://www.larry-adams.com/2005_01_article.htm, "Thermochromic Ink, and Leucodye Ink"
10. <http://www.Techpin.com/thermochromic> "Thermochromic", 2008.
11. "Thermochromic color-changing materials", 2012. <http://www.explainthatstuff.com/thermochromicmaterials.html>, // by Chris Woodford.
12. "Thermochromic Wallpaper", 2003- 2010, <http://www.Elisastrozyk.de/seite/thermochromic/thermochrom.html>, by Elisa Strozyk.
13. "heat-activated wallpaper", 2012, <http://openmaterials.Org/2009/05/18/heat-activated-wallpaper>, Shi Yuan's.
14. P. Kiria, G. Hyettb, R. Binionsa, "Solid state thermochromic materials", Adv. Mat. Lett. 1(2), 86-105, 2010.
15. K. H. Guenther, P. G. Wieder, J. M. Bennett, "Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature", Appl. Op., 23, 382, 1984.
16. A. Seeboth, D. Löttsch, "Thermochromic Phenomena in Polymer Smithers Rapra Technology Limited, 2008.
17. T. Kuo, D. F. O'Brien, "Synthesis and properties of diacetylenic glutamate lipid monomer and polymer: thermochromic polydiacetylene free-standing films", Macromolecules, 23 (13), 3225-3230, 1990.
18. G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato, G. Ottavi, P. Allegrini, V. Malatesta, "Photochromism, thermochromism and solvatochromism of some spiro[indolinoxazine]-photomerocyanine systems: effects of structure and solvent", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 333-338, 1994.

19. S. Raoux, "Phase Change Materials", Annual Review of Mater. Res. 39: 25-48, **2009**.
20. T. J. Smith, C. R. Sabatino, D. R. Praisner, "Temperature sensing with thermochromic liquid crystals", Experiments in fluids. 30, 190-201, **2001**.
21. "Thermochromic", 2008, <http://www.techpin.com/thermochoic/> Posted by: Sierra Monica B. I. "Thermochromic Ink", **2010**, <http://www.architerials.com>.
22. "wholesale Thermochromic Pigment for Baby Hot Safety SpoonColorChangingSpoon" **2003**, <http://www.chinawholesaletown.com>
23. "Intelligent paint turns roads pink in icy conditions", **2008**, <http://www.newscientist.com>, by Belle Dumé
24. T. Karlessi, M. Santamouris, K. Apostolakis, A. Synnefa, I. Livada, "Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures", Solar Energy. 83, 538-551, **2009**.
25. K. H. Guenther, P. G. Wieder, J. M. Bennett, "Color Changing Materials", Appl. Op. 23, 382, **1984**.
26. Fung Hsu WU, Han-Ping D. Shieh, "Thermochromism of Silver Oxide for Optical Switching Layers in Volumetric Optical Disks", Jpn. J. Appl. Phys. 42, 820-823, **2003**.
27. A. Seeboth, D. Löttsch, "Thermochromic Phenomena in Polymers", Smithers Rapra Technology Limited, **2008**.
28. J. A. Stasie, T. A. Kowalewsk, "Thermochromic liquid crystals applied for heat transfer research", Opto-Electronics Review. 10(1), 1-10, **2002**.
29. J. A. Stasie, T. A. Kowalewsk, "Thermochromic liquid crystals applied for heat transfer research", Opto-Electronics Review 10 (1), 1-10, **2002**.
30. C. R. Smith, D. R. Sabatino, T. J. Praisner, "Temperature sensing with thermochromic liquid crystal", Experiments in Fluids, 30, Issue 2, 190-201, **2001**.
31. Hironori Oda, "Photostabilization of organic thermochromic pigments: Action of benzotriazole type UV absorbers bearing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers", **2008** Dyes and Pigments.
32. M. R. di Nunzio, P. L. Gentili, A. Romani, G. Favaro, "Photochromic, Thermochromic, and Fluorescent Spirooxazines and Naphthopyrans: A Spectrokinetic and Thermodynamic Study", 9, Chem. Phys. Chem. 5, 768-775, **2008**.
33. F. D. Stefani, C. Kohl, Y. S. Avlasevich, N. Horn, A. K. Vogt, K. Müller, M. Kreiter, "Thermochromic fluorophores and their NIR laser induced transformation", Chem. Mater. 18, 6115-6120, **2006**.
34. J. B. Flannery, Jr, "The Photo- and Thermochromic Transients from Substituted 1', 3', 3'-Trimethylindolinobenzospiropyran", J. American Chem. Soc. 1 90.21, **1968**.