

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT

POLÜMEERIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

**Juhtivate polümeeride ja grafeenoksüüdi baasil
saadud komposiitide termokroomsed omadused
ja nende kasutamine.**

Bakalaureusetöö

Andrei Ogloblin

Juhendaja: Tiia-Maaja Süld

Ametikoht: Assistent

Õppetool: Polümeeride tehnoloogia õppetool

Õppetool/asutus: Polümeeride tehnoloogia õppetool

Materjalitehnoloogia õppekava KAOB 02/09

2014

Autorideklaratsiooni vorm

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstist.

Andrei Ogloblin

BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE

Lõpetaja andmed:

Ees- ja perekonnanimi: Andrei Ogloblin

Üliõpilaskood : 112190

Bakalaureusetöö teema:

Juhtivate polümeeride ja grafeenoksüüdi baasil saadud komposiitide termokroomsed omadused ja nende kasutamine. **(eesti keeles)**

Conductive polymers, and grapheneoxide based thermochromic properties of the composites and their use. **(inglise keeles)**

Juhendaja:

Ees- ja perekonnanimi: Tiia-Maaja Süld

Töökoht: Polümeeride tehnoloogia õpetool

Ametikoht : Assistent

Töö eesmärk ja ülesanded:

Töö eesmärgiks oli tutvumine elektrit juhtivate polümeeride süsteemidega ja termokroomsete komposiitide töövõimelise süsteemi väljatöötamine : leida komponentide tasakaal , kus termokroomne efekt töötaks sõltuvalt temperatuuri ulatusest ja selle termokroomse kompleksi aktiveerimiseks kasutada küünalt.

Sisukord

Sissejuhatus.....	5
1 Küünlad.....	6
1.1 Ajalugu.....	6
1.2 Küünla tööprintsip	7
1.3 Põlemis protsess.....	8
1.4 Leegi kroonlehtede värvus.....	9
2 Termokroomsus	10
2.1 Termokroomsuse ajalugu.....	10
2.2 Materjalide värvuse kirjeldus	13
2.3 Leukovärvid ja omadused	15
3 Kasutusala.....	17
4 Eksperimentaalne osa.....	20
4.1 Katsetamisel kasutatud materjalid	21
4.2 Katsetamiseks valmistatud segud	21
4.3 Järeldus eksperimentaalsest osast	27
Kokkuvõtte	28
Summary.....	29
Viidete loetelu.....	31
Lisa 1	34
Lisa 2	35

Sissejuhatus

Mitmeid aastaid kasutatud materjalid aeguvad meie silmis. See põhjustab uute materjalide ja protsesside otsimist, mis oleksid meie igapäevases elus asendamatud.

Meie elus kiiresti arenev materjalide valdkond avab uusi materjale iga päev. Selle põhjuseks on materjalide omaduste parandamine. Kõik materjalid ükshaaval saavad vanaks ja tarbetuks . Selleks, et seda vältida, kasutavad inimesed uusi tehnoloogilisi lahendusi, mis teevad materjali tugevamaks või jäigaks ja sellega pikendavad nende elu.

Sada aastat tagasi inimkond ei teadnud, mis on polümeerne ahel, aga praegu inimeste vajaduste rahuldamiseks rajatakse uusi valdkondi, mis oleksid võimalikud meie tarbimise vajaduste rahuldamiseks. Viimastel aastatel inimesed avavad rohkem ja rohkem valdkondi, mille eesmärgiks on uute tehnoloogiate uuring ja lahenduste leidmine.

Üheks tähtsaks suunaks olid materjalid , mille omadusi inimkond ei saanud rühmitada nii nagu on tavalistel materjalidel ja selleks, et need kokku lugeda oli avatud uus materjalide suund, targad materjalid (SMART materials). Neid materjale kasutatakse praegu igas valdkonnas ja nende toimimine ja kasutamine teeb meie igapäevast elu kordades lihtsamaks.

Antud bakalaureuse töös tutvustatakse materjalide värvuse omadusi ja, termokroomse kompleksi valmistamist ja töötamise põhiprintsiipi, nende toimimise protsessi küünalde juures ja .

Töö eesmärgiks oli tutvumine elektrit juhtivate polümeeride süsteemidega ja termokroomsete komposiitide töövõimelise süsteemi väljatöötamine: leida komponentide tasakaal, kus termokroomne efekt töötaks sõltuvalt temperatuuri ulatusest ja selle termokroomse kompleksi aktiveerimine toimuks küünla leegi põlemisel.

1 Küünlad

1.1 Ajalugu

Küünlaid - Candle (inglise keeles) hakati kasutama juba tuhandeid aastaid tagasi. Neid valmistati vaalade rasvast, loomsetest rasvadest. Enne küünalde kasutusele võtmist kasutati õlidega täidetud reservuaare ja tahina tavalise puu tüükikest selle sees. Hiljem hakati kasutama igasuguseid vahasid ja lisa komponente. Küünla tahiks oli tavaline linast keerutatud nõör või tekstiili osa. Tavaliselt kasutati küünlaid valgustuseks. Üks küünal annab üks kandel valguse ühikut. Küünlaid kasutati ka sooja saamiseks.[1]

Selleks, et valmistada tavalist küünalt võeti lina- või tavaline nõör ja paigaldati see metallist tõmbekonstruktsiooni sisse. Pärast paigaldamist lasti küünlataht kuuma vaha sisse. Mõne sekundi möödudes konstruktsioon tõsti välja ja toorküünaldel lasti kuivada. Seda protsessi korratakse seni kuni moodustub paks kuivanud vaha kiht, mis oleks üsna suure ristlõikega ja hoiaks küünla põlemist.[1,2,6]

XX sajandiks keemikud õppisid tootma vahasid küünaldele, nimelt parafiini, mis oli tehtud naftast. Selleks lastakse naftat läbi soojendus reservuaari, kus igasugused fraktsioonid lenduvad ja vastavalt oma aurumise täpile langevad alla plaadile, kus fraktsioonid eraldatakse. Üheks fraktsiooniks ongi meie küünalde parafiin. Küllalt harva, kuid vahest kasutatakse vahaks ka loomseid rasvu. [1,4]

Tänapäeval kasutatakse küünalde valmistamiseks naftast toodetud parafiini graanuleid, mis pannakse vormi mille keskele asetatakse peenike metall toru küünla tahi jaoks ja pressitakse temperatuuril 50°C , kus parafiini graanulitest tekib sula mass. Pressimise ajal võivad olla lisatud pigmendid ja värvid.[1,2]

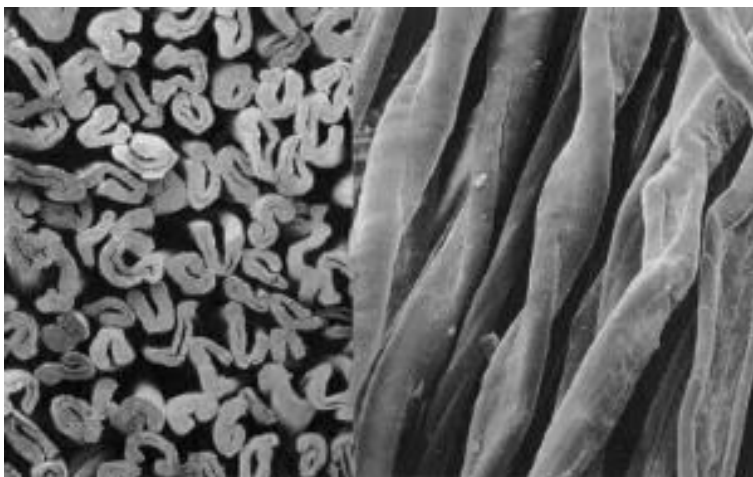
1.2 Künla tööprintsip

Künlal on kaks põhikomponenti: üks on künla taht ja teiseks on künlavaha. Nendest komponentidest tehakse künlaid. Lahendamata on jäänud ainult küsimus: mis hoiab tuld kustumise eest? Selleks on künlal suur vaha pind, mis sulab, kui taht põleb. Künla vaha iseseivalt ei saa süttida, sest tule hoidmiseks vajalik minimaalne hapniku murdosa on liiga väike (künla vaha LOI). See tähendab, et vaha oksüdeerimis protsessi saavutamiseks on vaja kanda üle mingi kogus energiat. [1,3]

Künla põlemine on keerukas protsess kus tavalisest vahast, mille LOI on liiga väike põlemiseks saadakse piisava LOI-ga vaha. Selleks nähtuseks on vaha aurustamine, et toimuks võimalikult suurem segunemine hapnikuga põlemisprotsesside toimumiseks [3].

Vahad omavad pikki polümeerseid ahelaid, mis koosnevad süsinikust, hüdrooksüül rühmadest, fenooltsükliidest ja eeter rühmadest. Parafiinid omavad küllastatud süsivesinikahelatest moodustatud struktuure, mis tavaolekus toatemperatuuril on pool tahked vahad, temperatuuri tõstmisel 45°C kraadi juurde aga muutuvad vedelikeks. Alles siis, kui vaha saavutab piisava temperatuuri vedeldumiseks, hakkab see tõusma mööda peent kiudu ja torukesi üles ja aurustub. [1,2,3]

Seda füüsikalist nähtust seletatakse kapillaarsusega vedeliku transportimisel. Sellest

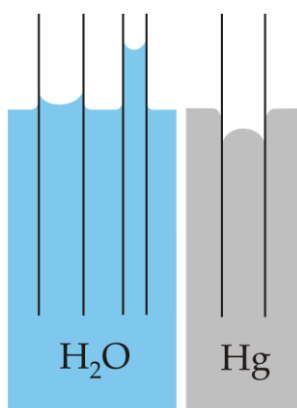


Joonis 1.[7]

arusaamiseks on vaja pöörduda SEM mikroskoobi foto juurde. Joonisel 1. võime näha, et ketratud puuvillal on ovaalne keskmine silinder mis tekib kiudude väändunud olekust peale kuivatamist. Kiudude keskele moodustub tühimik, mis võimaldab vedela õli transporti. [3]

Kõik kiud on tihedalt üksteise kõrval ja on moodustunud tihedasti ketratud lõng. Tähtsust omab kiudude vorm ja nende siledus. Nüüd, kui asetada see kiudude mass mingisse vedelikkusse siis absorptsiooni mõjul vedelik liigub üles mööda kiudu. See on pinna nähtus kus tahke kiu pinna ja vedeliku vahel moodustuvad kapillaar-nähtus: märgavad vedelikud tõusevad mööda kapillaari, mittemärgavad vastupidi surutakse alla. [1,2]

Joonisel 2. on näidatud mürgava vedeliku (vesi H_2O) ja mittemürgava vedeliku (elavhõbe



Hg) kapillaariseadus, mille järgi vedeliku liikumisele mõjub kapillaari raadius, pindpidevus ja aine tihedus. Kõõnla tähis kapillaari rolli mängivad peened kiud, nende vahed ja väikesed silindrilised torud nende sees. Samuti vedelik võib liikuda poorses struktuuris. Sellist liikumist võime näha membraanilises aines, milles on võimalik kiire absorbeerimine. Vedelik liigub väikestes poorides mööda kapillaarset või poorilist struktuuri. [2,4]

Joonis 2.[8]

Kui kõõnla vaha tõuseb üles mööda kiu kapillaare toimub veel üks tähtis protsess. Sulanud vahal liikudes mööda kapillaari üles ja temperatuuri tõustes ta pidevalt aurustub. Parafiinid, vahad, loomsed rasvad ja teised kõõnla sobivad materjalid töötavad põhimõttel, et nad kõõnla põlemisel aurustuvad. Kui vedelik tõuseb mööda kapillaari siis aine vahetab oma olekut ja aurustub, ning muutunud LOI võimaldab põlemist, algab oksüdeerumine. [6,4]

1.3 Põlemis protsess

Kui sulanud vaha tõuseb piisavalt üles, siis temperatuur on piisav aine aurustumiseks. Temperatuur ulatub sellel kohal kuuesaja kraadini. Kui sulanud vaha on kuuma auru faasis, siis ta kiirelt väljub kiududest ja oksüdeerub hapniku toimel. Selle reaktsiooni tõttu tekib suur hulk energiat footonite eraldumisel ja see väljub iseloomuliku valgustuse ja soojuse kaudu.



Põlemisel toimub vaha komponentide oksüdeerimine, mis on eksotermiline reaktsioon. [3,5]

Oksüdeerimisel väljuvad süsihappegaas ja aurustunud vesi ning põlemata jäänud aurustunud kütus. Seda võime näha pannes peegli plaaditule juurde. Tekivad vee tilgad ja mustad laigud. Mustadeks laikudeks on mitte põlenud vaha-tahm. [1,2]

Joonis 3.[1]

Joonisel 3 võime näha kõõnal tavalist leegi keelt, mida me näeme kõõnla põlemisel. Paremal pildil on illustreeritud nähtamatu põletamata jäänud gaaside aurustamis protsess, mis on põhjustatud konvektsioonist kuna tavalisele oksüdeerimisele kulub väga suur hulk hapnikku.

Küünlal toimuv konvektsiooni protsess on alati seotud hapniku juurdepääsuga õhust. Selle protsessi käigus soe õhk tekitab gaaside ja ainete voolu ülesse, nagu me võime seda näha paremal küünlal (joonis 3). Hapniku juurdetulek suureneb voolu all konvektsiooni seaduse järgi lineaarselt. Selle pärast küünla tuli omab alati ühtlast kukkuva tilga kuju ning moodustuvad külmad ja kuumad tsoonid küünla tule kroonlehedel. Mõned on kuumemad kui teised. Hapniku juurdepääs tekitab ebaühtlase temperatuuri kroonlehtedel. [1,2,]

Õhk tuleb alt üles ja seepärast küünal jääb alati tahheks ja küünla temperatuur jääb konstantseks. Küünla vaha sulab alati piirkonnas, kus küünla temperatuur ületab vaha sulamistäpi. [6]

1.4 Leegi kroonlehtede värvus

Leek on nähtus, mis on põhjustatud ülekuumenenud gaasitaolise keskkonna säravusega. Joonisel 4



Joonis 4.[9]

võime näha erineva hapniku murdosaga leeke, mis erinevad põlemise värvide poolest. Kõikidel põletitel on konstantne gaasilise kütuse juurdevool, erineb ainult hapniku murdosa. [1,5]

Esimesel põletil vasakult on väike hapniku vool ja, nagu näeme, väljastub sealt palju soojust ja kiirgust ja valge leegi osa on kõige kuumem.

Järgmisel põletil suurendatakse hapniku voolu.

See mõjutab aine põlemist, kuna gaasi osakesed oksüdeeruvad hapnikuga ja uuritav leek läheb siniseks, mis tähendab et süsiniku monoksiidi

(CO) lõplikult oksüdeerub süsihappegaasiks ja leegi värv on peaaegu nähtamatu. Samuti

väljastuvad pärast põlemist süsihappe gaasiga ka veeaurud, kuid nende valguse kiirgamine on peaaegu nähtamatu. [1,2,3]

Tahis, kus leek kuumutab kiudusid, aurustub steariin või parafiin ja hakkab keemiline reaktsioon – põlemine (oksüdeerimine). Selle reaktsiooni ajal eraldub energia ja see energia läheb aatomitesse, nimelt põlemata (oksüdeerimata) süsiniku molekulidesse, mis edaspidi lenduvad üles poole. Kuuma gaaside vool on suunatud üles. Kohtades, kus taht põleb kollaka-oranz värviga, süsinikku aatomid ergastuvad, mis põhjustab elektronide üleminekku teistele orbitaalidele, ja toimub värvuse muutus. Aatomi kvantide üleminek ja soojuse kiirgus kirjeldab leegi värvust. Tipp hakkab põlema kollaka oranz- värviga kuna oksüdeerimata süsiniku osakesed

saavad energiat, mis on vajalik nende valgustamiseks. See ongi peamine põhjus, miks küünla kroonlehed omavad värvust ja kiirgavad valgust.[1,5]

2 Termokroomsus

2.1 Termokroomsuse ajalugu

Termokroomsus on nähtus, kus mingil ainel vahetub tema värvus. Thermo (kreeka keeles. thérme) tähendab soojust, kuumust ja kroomsus (chroma – kreeka keeles) tähendab värvust. Need kaks mõistet annavad kokku aine, mis võib muuta oma värvust temperatuuri toimele. Samuti termokroomsetel värvidel on võimalus vahetada oma värvust ultravioletil all. Kuna päikese kiirguses on ultraviolett lained siis termokroomsed materjalid neelavad osa päikese kiirgusest ja nende värv võib muutuda koos aine temperatuuri tõusuga. [11]

Termokroomsed värvid, tint, kiled või kompleksained võivad muuta oma värvust mõjuva temperatuuri all piiratud vahemikus. See võib olla nii suur temperatuur kui ka väike. Turul võime leida tooteid, mis on tehtud termokroomse pigmendi lisamisega. Pigment võib muuta enda värvust ühes monokroomses vahemikus, mis vahetub ka toote värvuse. Samuti sellised pigmendid võivad mitte ainult vahetada värvi, vaid oskavad muutuda värvituks, kuid selleks peavad teised komponendid olema läbipaistvad. [11]

Need värvid on väga levinud meie elus. Neid võime kohata söögipakenditel ja pakendite termomärkidel. Need märgid näitavad, mis olukorras asub mingi toidu kaup – need märgid näitavad ümbritsevat temperatuuri ja kui mingil juhul on temperatuur muutunud, vahetab kohe märk oma värvust näiteks punaseks, mis tähendab et tema säilitusolukord on kahanenud ja kaup enam ei sobi müümiseks. [11]

Neid värve kasutatakse peidetud piltide moodustamisel. Tehnoloogiliselt peidetakse pilt mingi termokroomse kile alla ja mingil temperatuuril termokroomne kiht läheb nähtamatuks ja pilt, mis oli varem peidetud, ilmub välja. [11]

Termokroomsed värvid võivad olla nii orgaanilise kui ka mitteorgaanilise ehitusega. Mitteorgaaniliste hulgas on sellised kompleksid nagu: indium- tsingi- ja kroomi oksüüdi kompleksid ja alumiinium oksüüdi kompleksid. Mitteorgaaniliste termokroomsete mehhanism on

sama nagu teistelgi termokroomsetel värvidel. Temperatuuri muutumisel muutub ka nende geometria metallkompleksis. [11,13]

Termokroomsed värvid jagunevad kaheks töötamismehhanismilt, mis veel omakorda gruppideks. Neid nimetatakse Sirgmehanismilised ja Sensibelizeeritud gruppideks [15]

Sirgmehanismilised vajavad suurt temperatuuri tõstmist ja see viib keemiliste sidemete katkemiseni või molekuli konformeerumisele. Mõlemad toovad esile uue värvuse ilmumise või muutumise. Kuumutamisel samuti võivad tekkida struktuurilised ja faasilised muutused, üleminekud vedelasse olekusse, Sellega kaasnevad ka ainult füüsikalised ja optilised efektid nagu interferents, murdumine ja difraktsioon. Veel üheks tähtsaks põhjuseks võib olla isomeeria, mis on seotud sileda (koplaarse) vormi üleminekuga ruumilisse vormi. [14,15]

Sensibelizeeritud termokroomne mehhanism teostub põhimõttel, et ta saab muuta oma termokroomsus efekti sõltuvalt teiste ainete temperatuurist. Sellised süsteemid koosnevad kolmest komponendist. [15,16]

- 1) Värvaine või pigment mis on tundlik keskkonna pH muutumistele (indikaatori värvained)
- 2) Vesiniku doonorid (nõrgad happed, fenoolid)
- 3) Polaarne, mittelendav lahusti värvainele ja vesiniku doonorile (rasva happed, alkohoolid, süsivesinikud).

Sellises kolmekomponentses süsteemis väikese temperatuuri all värvaine ja vesiniku doonor paiknevad tihedalt üksteise juures tahkes olekus ja värvusemuutus toimub. Kuumutamisel süsteem hakkab sulama ja koostoimimine aine partneritel kaob koos värviga. Sellistel värvidel muutuvad omadused kuumutamisel [15,16]

Termokroomseid värve on kaks liiki. On reversiivsed ja mittereversiivsed. Reversiivne tähendab, et pärast temperatuuri tõusu pigmendis toimub keemiline reaktsioon, mis värvib kogu segu mingiks värviks ja peale seda temperatuuri vähenemisel kogu segu taastab oma eelneva värvi. Mittereversiivsed värvid on värvid, milles pärast keemilist reaktsiooni ja värvi muutumist jäävad keemilised sidemed ja värvid jäävad sellisteks igaveseks. Neid värve jagatakse veel kolmeks erinevaks grupiks. [17]

Nende hulka kuuluvad :

- Esialgu nähtamatu
- Värviline tint
- Kahe värvi spektrid muutuvad

Esialgu nähtamatud värvid on need, mis kuumutamisel võivad võtta punase värvi, rohelise, sinise, pruuni-musta vastavalt tingimustele. Nad on sobilikud ainult siiditrükkimiseks. Selline värv muudab oma värvi 50 kuni - 60 °C juures. Pärast jahtumist värv muutub endiseks[17]

Värviliste tintide termokroomne värv võib olla kollane, punane, roheline või must. Kui temperatuur tõuseb, siis termokroomne tint muutub värvituks . Selline värv on kasutatav trafarett trükkimiseks.[16,17]

Kahe värvi spektri muutuvatel värvidel võib värvustoon varieeruda kahe erineva valitud värvi vahel, sõltuvalt välismõjule.Värvi muutumine toimub sõltuvalt temperatuuri suurendamisest või alandamisest, mis teeb värvi varieerumist tema intensiivsuse järgi. [14,16,17]



Joonis 5.[10]

Joonisel 5 on illustreeritud auto ja sellel autol oli kasutatud reversiivne termokroomne värv .
[10]

Auto peal on tehtud joonis termokroomse värviga. Parempoolne auto osa oli kuumutatud ja tema värvitoon muutus mustast toonist elavaks ja siniseks ja vasakpoolset auto osa ei ole kuumutatud. Sellel pildil on hästi illustreeritud vahe aktiveeritud ja aktiveerimatta termokroomse värvi vahel. Autol läheb värv aktiivsesse olekusse päikeselise ilmaga või hästi soojendatud autol samuti muutub värv. [10]

2.2 Materjalide värvuse kirjeldus

Esimene, kes avastas, et tavaline valgus läbides kolmnurkset prisma läheb üle värvusspektri, oli Isaak Newton. 1666 aastal leidis teadlane seitse erinevat värvi, millest koosneb nähtav valgus. Selline valguse jagamine sai endale nimetuse – valguse dispersioon. Meie silm oskab eristada laineid 400 -700 nanomeetri ulatuses. [20]

Kõik materjalid omavad mingit kindlat värvi ja ainult keemilisel või füüsikalisel mõjutamisel nad võivad vahetavad oma värvi. Seda nähtust võime seletada füüsikalise protsessiga. Päikese kiirgus omab mingit energiat, mida ta saadab atmosfääri. Materjalid omavad keemilist ehitust ja igal ainel on mingi aatomite ahel. Need molekulid moodustavad ühed välispilved, mis on tasakaalus. Kui mingi valgus satub mingi materjali peale siis see energia, mis tuleb kiirgusega, läheb kohe elektronidele ja elektronides tekkib ergastumine. [20]

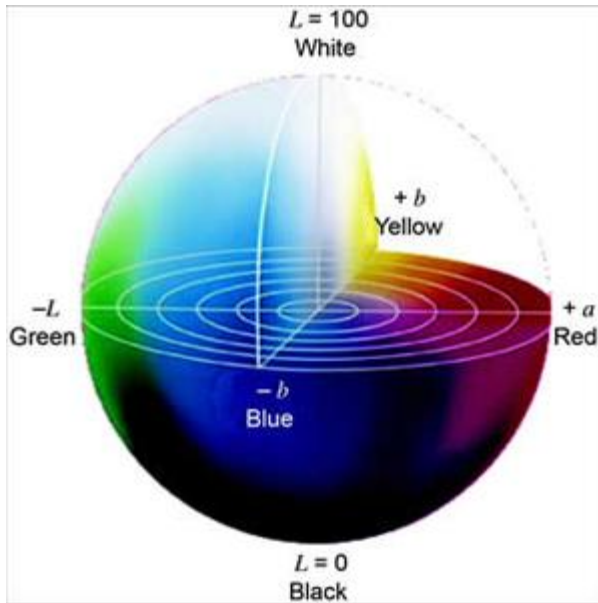


Joonis 6.[23]

Molekuli aatomid kannavad endas oma energiat, millega liitub päikeseenergia. Molekulis ergauvad elektronid ja nüüd neil on piisav energia, et minna järgmisele ergastatud pilvele. Ergastatud elektronide pilved võivad peegeldada või kiirata päikese energiat nähtavas piirkonnas. Ained neelavad mingi nähtava energia osa ja jääb ainult mõni lainete diapsoon. Kui aine keemiline ehitus on teine, võib ta neelata kiirgust, mis tulevad mingi valgust kiirgavast allikast ja sellel juhtumil aine värviks on must, sest ta neelab kogu kiirguse. Aine värvus võib olla kõikide nähtavate lainete diapsooni ulatuses. Selle eest vastutavad kiirguse laine pikkused, mida aine neelas ja neid, mida ta ergastas. Aine värvust näitavad need lained, mida aine kiirgab tagasi, seda võime näha joonisel 6, kus on joonistatud tavaline päike mis paistab õuna peale ja õun neelab kõik spektri värvid välja arvatud punase, mida ta eraldab punase õuna värvina. [20, 21]

Selleks et paremini klassifitseerida värvust on välja toodud CIELAB süsteem. CIELAB on värviruum, mis näitab mingit värvust kolme koordinaadi järgi. Nendeks värvikoordinaatideks on a ja b värvuskoordinaadid ja kolmandaks koordinaadiks on L-, mis vastutab värvuse sügavuse või intensiivsuse eest. [22]

Tavaliselt kasutatakse värvuse mõõtmiseks fotokolorimeetrit, aparati, mis näitab kõigi kolme koordinaadi L*a*b, väärtuse järgi kus diagrammi järgi liigub a* rohelisest punaseni ja b*



Joonis 7.[24]

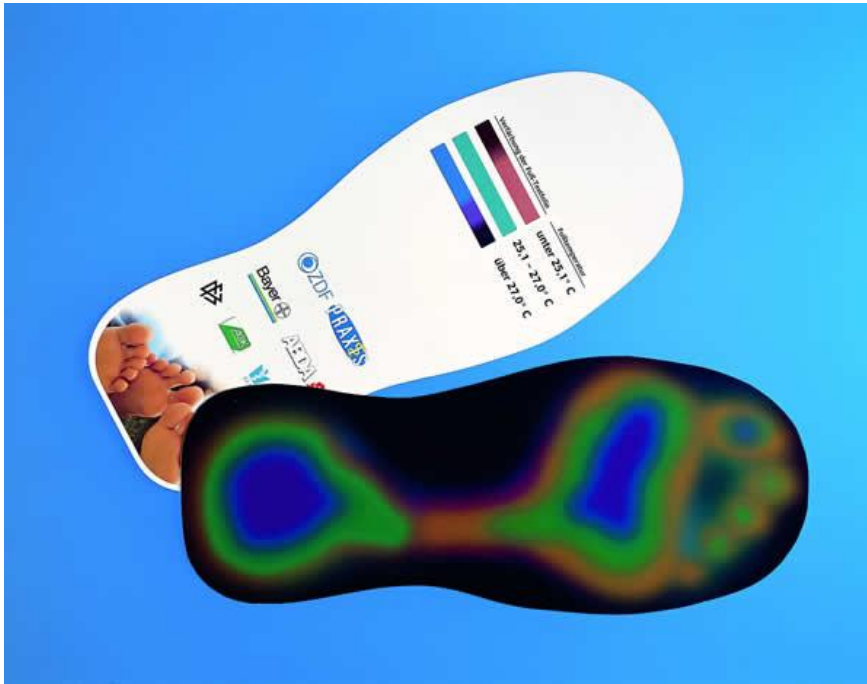
koordinaat kollasest tsoonist sinise tsooni juurde. koordinaat L näitab nullist kuni sajani värvitooni heledust. Kolorimeeter annab andmed kolme telje järgi. Iga materjal on oma unikaalse värvustooniga ja kolorimeeter saab neid eristada numbriliste väärtuste järgi Selleks, et eristada ühte värvi teisest kasutatakse värvi erinevuse valemit ΔE , mis on näidatud valemis 1. Valem näitab Δ erinevust kahe värvipunkti vahel, kus üheks punktis on (L_1, a_1^*, b_1^*) ja teiseks on (L_2, a_2^*, b_2^*) . Valemi järgi loetakse, et minimaalne silmaga eristatav toonide erinevus on 2,3 punkti juures. [18,22]

Valem 1 Valemis 1 on illustreeritud ΔE arvutamise meetod [19]

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

2.3 Leukovärvid ja omadused

Termokroomsed värvid moodustavad kaks suurt gruppi. Nendeks on leuco dye värvid ja vedelkristallid. Vedelkristallid omavad väga täpset termokroomset efekti ja muudavad oma värvi mingi täpse temperatuuri all, mis teeb nende kasutamise väga mugavaks. Vedelkristallide värvusgamma on piiratud vedelkristallide töötamisprintsipi tõttu. Võrreldes vedelkristallvärvidega Leuco Dye värvid on palju kordi täpsemad. See tähendab, et neid võib kasutada täpses elektroonikas või täpsema näidu saavutamisel. Samuti on vedelkristall



termokroomsed ained kallimad võrreldes Leuco värvidega [11,12,13]

Joonis 8.[25]

Joonisel 8 on näidatud kinga sisetald, mille peale on pihustatud vedelkristallide kiht. Kandmisel sisetald kuumeneb ja vedelkristallides algab reaktsioon ning sisetald

muudab oma värvi. Seda sisetald võib kasutada, et leida kõige külmemad kohad kingas ja vähendada soojust kaotamist kadu talvejalatsites. [11,12]

Leuco värvid või inglise keeles (Leuco Dye) on värvitu või nõrgalt värvitud, taastatud orgaanilise tintide vormid. Leuovärvid koosnevad kolmest osast. [13]

1. Esimene on electron donor, kes annab Leuco värvi süsteemi oma vabu elektrone.
2. Elektronide akseptor või see, millel on vabad orbitaalid ja mis liidavad elektrone.
3. Viimaseks komponendiks on lahusti, mis seob kõik ained kokku ja teeb nendest Leuco Dye-solvent süsteemi. [11,14]

Leuco värvid on vees lahustuvad. Nende värvide omadusteks on hea keskkonna temperatuuri tunnetus, mis ulatub kahe kraadi täpsuseni. Leuco värvide kompleksit moodustavate ainete hulka kuuluvad ka inhübiitorid ehk ained, mis vähendavad keemilist kiirust või toimumise temperatuuri. See komponent annab võimalust vahetada leukokompleksi tööpiirkonda.

Selliseks aineks on näiteks pyrogallool. Tema lisamisel kompleksi temperatuuri ulatus väheneb mis annab võimaluse kasutada seda kompleksi ka madalamatel temperatuuridel. [13,14]

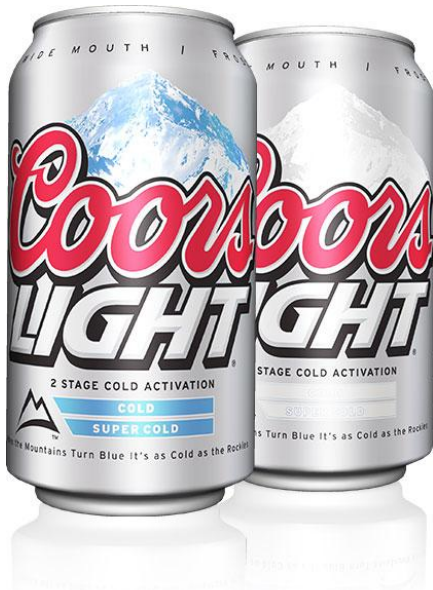
Leukovärvide põhiprintsiibiks on kompleksi moodustamine. Pea komponendid moodustavad kompleksi, kus on elektronide annetamine elektronide aktseptoritele. kõik termokroomsed värvid valmistatakse põhikomponentidest ,nimelt :

- Developer (elektronide ühendaja)
- LeucoDye (elektronide andja)
- Solvent (segu lahusti)

Nendest kolmest peakomponentidest moodustub Leuco Dye-solvent süsteem. Selles süsteemis Developeri ja leuco dye vahel moodustub vesinikside või moodustub sidemete rõngas.

Komponentide vahel tekib side, mis vahetab materjali keemilist ehitust. Sellega vahetuvad molekulide pilvede ehitused. Kuna pilved on moodustatud kiiresti liikuvatest elektronidest siis nende pilvede vormi muutumine kaasneb sellega, et aine neelab juba teisi laineid ja väljastab samuti teisi pikkusi, mis muudab nähtavas diapsoonis tema värvi. [15]

Temperatuuri tõstmisel elektronid ergastuvad ja doonorid annavad oma elektronid aktseptoritele tagasi ja leukoühend saab nähtamatuks. Kui temperatuuri vähendada siis elektronide sidemed ja sillad kahe aine vahel kaovad ning pilved saavutavad oma tavalise vormi. Sellega tuleb ka eelmine värvus tagasi. [11,16]



3 Kasutuselad

Kuna viimastel aastatel leukovärvid on väga levinud siis kasutatakse neid värve kõikides valdkondades ja sellega kaasneb ka see, et ülesanded ja omadused, mis neilt oodatakse, aina kasvavad. Praegu kõige levinumaks kasutuselaks on igasuguste kaupade reklaam ja markeering.

[11]

Näiteks viimastel aastatel on väga tuntud Eestis joogid

Joonis 9.

pudelites, mille peal on igasugused embleemid, mis vastutavad selle kauba originaalsuse eest või näitavad, kas jook on piisavalt külm või tema temperatuur on veel mitte päris madal. Sellisteks kapbadeks on erinevad joogid: karastusjoogid, energiajoogid, õlle- ja viina pudelid. Nendel kaupadel kasutatakse termokroomset embleemi või kihti pildiga ja kui meie toode saab piisavalt külmaks, embleem saab nähtavaks või ilmub mingi pilt, mis oli enne peidetud. Joonisel 9 võime näha sellist toodet. Pildil on illustreeritud karastusjook, millel on kaks riba pudeli all, mis näitavad kas pudel sai piisavalt jahutatud. [11]

Samuti suureks kasutusvaldkonnaks on igapäevaste kaupade sfäär. Näiteks kasutatakse termokroomseid värve pitsa karpidel selleks, et näidata kas pitsa on veel kuum või on juba jahtunud. Kasutatakse igasuguste toitude temperatuuri näitamiseks. Kõige tihedamini ongi neid kasutatud toidukaupadel, milliseid tuleb soojendada mikrolaineahjus ning kui toit on liiga kuum, siis inimene saab sellest teada ja inimene ei põleta ennast ära. Näiteks laste lusikale lisatakse termokroomseid värve, mis hoiatab last kuuma toidu eest vahetades värvi kui lusikale satub liialt kuum toit. [11,14]

Tehakse ka igasuguseid riideid termokroomse värviga, mis võivad vahetada oma värvi keha temperatuuri või välis-temperatuuri mõjul. Termokroomsed riideid ja indikaatoreid kasutatakse spordiriietuses, kus termokroomsed riided näitavad välis-temperatuuri. Nad võivad ka öelda kas mingi riideese on sobilik tänase päeva välisilmaga või on parem mingit teist riideeset kasutada. [11,14]

Duracelli firma avastas universaalse patarei testeri, mis asub patarei peal ja vajutades kahele patarei osale on võimalik näha patareisse jäänud energiahulka. See on võimalik tänu takistus-

elemendile, mis kuumeneb selle protsessi ajal ja eraldub soojust järgmisele kihile, millele oli varem kantud peale Leuco Dye värv. Tulemuseks on see, et riba võtab mingi näitaja vastavalt oma temperatuuri suurusele. [14]

Termokroomseid värve kasutatakse ka igasuguste toidunõude valmistamiseks. Termokroomsed värvid näitavad kui on saavutatud vajalik temperatuuri ja sellega kaitsevad igasuguste põletuste eest. Pea eesmärgiks nendel nõududel on hoiatada kasutajaid, et tuleb olla ettevaatlik, kui asi on liiga kuum. On olemas sellised lusikad, kahvlid, taldrikud ja kruusid ning kui nende peale satuvatel vedelikel või tahketel ainetel on temperatuur liiga kõrge, muudavad nad värvi valge värvi peale. Üheks selleks tooteks on veekeetja. Alati seisab küsimus kas veekeetjas on kuum või külm vesi. Nüüd on seda väga lihtne eristada. Vajadusel võivad nõud olla värvitud hoiatusvärvidesse, näiteks rohelisse või punasse värvi. Need nõud on keemiliselt mitte ohtlikud. Valmistamisel võivad olla kasutatud sellised tootmis viisid : [14]

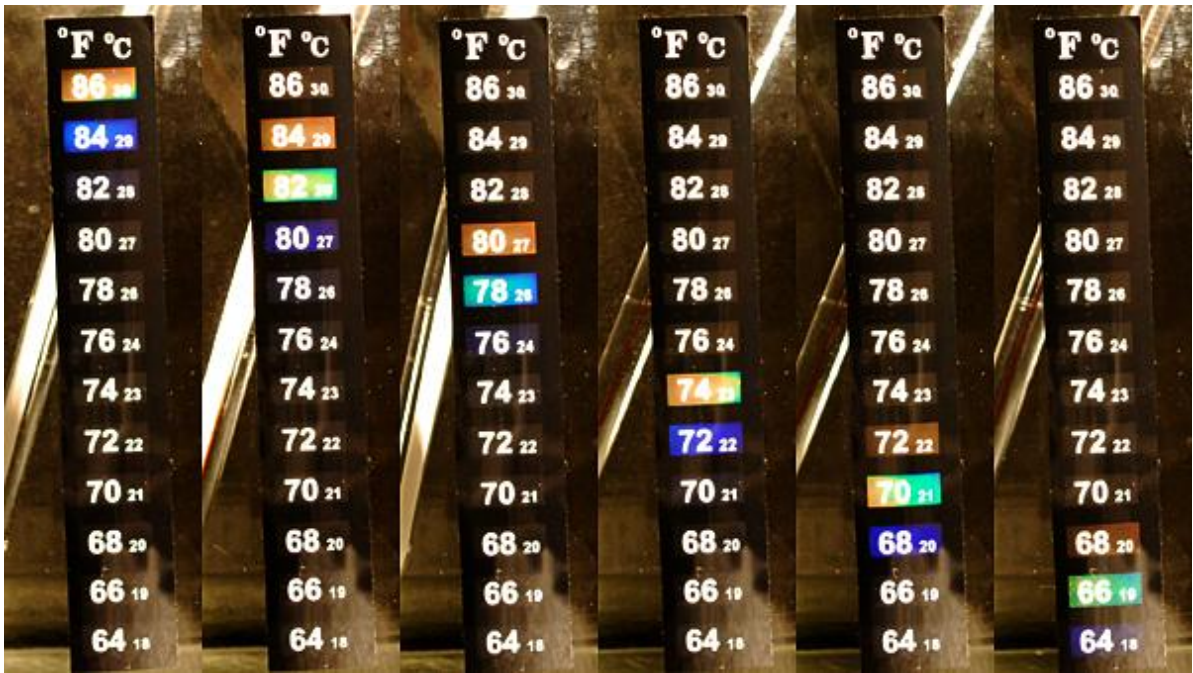
- 1) Termokroomse tindi lisamine ekstrusioon pressvormi masinasse.
- 2) Valmis tootele õhukese värvi kihi pihustamine.

Esimesel tootmisviisil võetakse tavaline pressvorm ja sisestatakse sinna vajalik polümeer, mis vastab nõutele ja lisatakse vajalik koguses värvainet. Kui see kõik on segatud ja kuumutatud sulamassini, siis segu pressitakse suure rõhu all vormi, kus jahutatakse kristallumis temperatuurini. Saadakse toode, mis sisaldab termokroomset tinti. Polümeeri valikul tuleb lähtuda polüolefiinide nimekirjast, sest nende küllastatud ahelad ei hakka reageerima termokroomsete värvidega. [15]

Teiseks meetodiks on valmistoodetele pritsitakse õhuke kiht termokroomset värvi. Kasutatakse trafareti või siidtrüki meetodit vastavalt vajadusele. Pärast värvimist kuivatatakse saadud nõud selleks, et pihustada pinnale polümeeri või laki ja teha pinnale paks laki kiht, mis eraldab keemilist kompleksi või värve toiduga kokkupuutest ja teeb tarbitamise ohutuks. [15]

Samuti on tähtsaks kasutamiselaks termokroomsete termomeetrite valmistamine. Nendest värvidest tehakse universaalseid termomeetreid, mida on võimalik kleepida igale pinnale ja määrata pinna temperatuuri. [15]

Näiteks pliitide ümbrismaterjalis, kus värv näitab, kas pliit on ohutu ja kas seda tohib katsuda. Värvid võivad olla kasutatud ka auto tehnikas, auto - istmete temperatuuri määramisel talvisel ajal. [15]



Joonis 11. [27]

Joonisel 11 on näidatud termokroomsed termometrid mida kasutatakse akvaariumites temperatuuri määramiseks. [27]



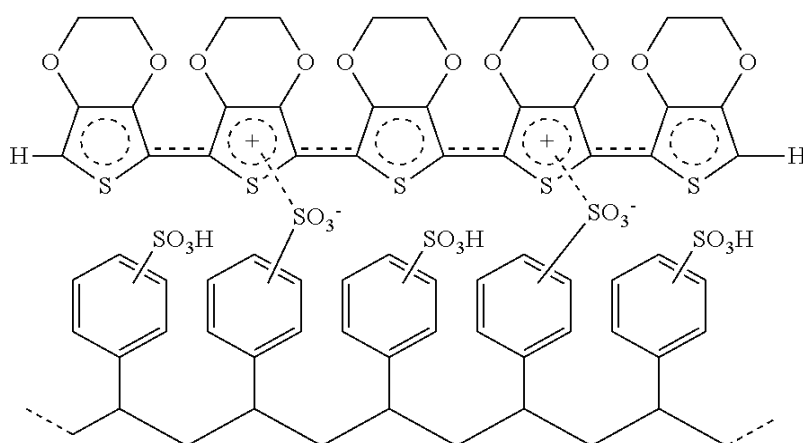
Joonis 12.[28]

Joonisel 12 on näidatud termokroomne kruusi pinnakate, mis vahetab värvust mustast valgeni.

4 Eksperimendialne osa

Antud bakalaureuse töös autor uurib temperatuuri all muutuvat termokroomse kompleksi värvust. Selleks oli valitud termokroomne värv ja küünla süsteem, kus küünal moodustab kütmissüsteemi, mis võimaldab temperatuuri tõstmist kuni 600 kaadini ja termokroomse kompleksi kuumutamist. Termokroomne kompleks mängib indikaatori või sensori rolli, kus temperatuuri mõjul muutub ta värvus.

Eksperimendis oli valmistatud termokroomne kompleksi põhimaatriks komponentidest PEDOT:PSS või poly(3,4-ethyleendioxythiofeen)poly(stüreen sulfoon happe), mis oli valatud mõõtsilindrisse. Pärast mõõdetsilindrist PEDOT:PSS segu oli valatud keeduklaasi, kus oli lisatud grapheneoksiid vastavalt arvutustele. Segamisel moodustas nende ainetega segu süsteemi, mis töötab elektronide pilvede moodustamise alusel, tekkides ainevaheline lisaside. Erinevatel polümeeridel toimub pilvede deformatsioon, kus elektronid liiguvad mööda neid pilvi. Kui ained segatakse kokku ja kuivatatakse, moodustub nendest komponentidest mitmekihiline PEDOT:PSS/GO kompleks. Ühekskihiks on (Leuco dye) kiht, teiseks on elektroonide aktseptor või (developer) ja kolmandaks komponendiks on lahusti (solvent). Graphene oksiidi lisamisel tekib elektronide ülekand ja tekitab side PEDOT:PSS vahel nagu võib näha joonisel 10,



kus ülisesel pool on illustreeritud PEDOT ja alumisel pool on PSS. Punktirjoonega on näidetud π sidemed või pöörduvad sidemed.

Joonis10. PEDOT:PSS tekkinud pilvede side. [25]

4.1 Katsetamisel kasutatud materjalid

Katsetuste käigus kasutati keemilisi aineid termokroomse kompleksi valmistamiseks. Esimeseks komponendiks võeti elektrijuhtiv polümeerne vedelik kompleks nagu Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfoon hape), mis oli tellitud Sigmaaldrich firmast.

Polümeeride kompleks on moodustatud kolmest komponendist, mis on võimalised moodustama Leuco dye kompleksi.

Teiseks tähtsaks elemendiks on Graphene Oxide vesilahus. Tema peaülesandeks on elektronide doonorlus. Kasutatud oli süsinikoksiidi, mille koostiseks on Süsinik (79%) ja hapnik (20%). Helbete suuruseks on 0,3-0,7 mikronit.

Kolmandaks komponendiks võeti igasuguseid lahusteid ja kelmemoodusteid. Süsteemis kasutati vett lisa lahustina. Kelmemoodustajaks olid kasutatud vees lahustatud nanotseluloos, polüvinüülalkohol, veeslahustuv polüester. Nad olid võetud põhimõttega, et pärast kuivamist oleksid nad võimalised moodustama Leuco kompleksi kelme. Polüvinüülalkohol oli võetud vesilahusena. Nanotseluloos oli võetud 3% geel, kus 97% oli vett ja 3 sisaldas nanotseluloos.

Veel mõnedesse proovidesse oli lisatud Pyrogallool. Tema keemiline mõju muutis reageeritavad omadused kuna tema alandab piirkonda, milles meie kompleks võib vahetada oma värvust. Pyrogallool annab ainele omadust isegi väga väikestel temperatuuridel vahetada oma värvust. Pyrogallool on kolmealuseline fenool ja kergelk oksüdeeruv. Temperatuuri piirkonda reguleeriti Pyrogallooli kogusega, mis lisati kompleksile.

4.2 Katsetamiseks valmistatud segud

Kompositsiooni valmistamist peakomponentide Leuco segu -PEDOT:PSS ja Graphene Oxide segu valmistamisega, millele lisati nii pyrogallool ja kilemoodustaja. Keeduklaasi sisse lisatakse 10 grammi PEDOT:PSS segu ja tema juurde valame Graphene Oxide 90 grammi. Segatakse segu pulgaga, et lahus oleks homogeenne. Kui segu on valmis tehtud ja segatud siis võetakse sellest kolvist 15 grammi valmistatud segu nimelt (PEDOT: PSS/Graphene Oxide) segu ja valatakse puhta nõu sisse. Peale seda võetakse see nõu, kus on 15 grammi (PEDOT:PSS/GO) segu ja lisatakse juurde 85 grammi mingit kelmemoodustit.

Olid tehtud 7 erinevat proovi, kus olid lisatud peakomponendi segu, kelmemoodusti ja Pyrogallool. Pyrogallooli asemele oli proovitud panna hüdrasiini komponent, kuid tema

kasutamine andis negatiivse tulemuse. Segu ei kuivanud prooviklaasil. Mistõttu hüdrosiini enam ei kasutatud termokroomses kompleksis.

1. Esimesse proovi oli lisatud 15 grammi PEDOT: PSS/Graphene Oxide peasegu ja nende juurde oli lisatud 85 grammi polüvinüülalkoholi. Enne polüvinüülalkoholi lisamist oli 30 grammi polüvinüülalkohool pandud tühja kolvi sisse ja lisatud 90 grammi vett ja pandud pliidile keema. Keemisel ajal polüvinüülalkohol lahustus vees, millega moodustas homogeense segu.
2. Teine segu koosnes 40 grammist PEDOT: PSS/Graphene Oxide peasegust ja segu oli lisatud 0,2 grammist Pyrogalloolist, mis alandab värvide vahetuse aktiveerimistäppi termokroomsel segul.
3. Kolmandasse proovi oli lisatud 15 grammi PEDOT: PSS/Graphene Oxide peasegu ja selle juurde oli lisatud 85 grammi kelmemoodustit.
4. Neljandasse proovi oli lisatud 15 grammi PEDOT: PSS/Grafeen Oksiidi peasegu ja selle juurde oli lisatud 85 grammi polüvinüülalkoholi lahust. Polüvinüülalkoholi lahus saadi 30 g polüvinüülalkoholi keetmisel 90 grammis vees kuni moodustus stabiilne segu. Saadud kompleksi lisati 0.2 grammi Pürogallooli .
5. Viieandaks prooviks oli ainult pea komponent ,40 grammi PEDOT: PSS/Grafeenosiidi segu.
6. Kuuendaks prooviks oli 15 grammi PEDOT: PSS/Grafeenoksiidi peasegu ja sellele oli lisatud 85 grammi vees lahustatud nanotseluloosi. Enne nanotseluloosi lisamist oli nanotseluloosile lisatud 40 grammi vett, et saavutada lahustuv segu.
7. Seitsmendaks prooviks oli 15 grammi PEDOT: PSS/Grafeenosiidi peasegu lisati 85 grammi vees lahustatud nanotselluloosi, mis eelnevalt lahustati 40 grammi vees, et saavutada homogeenne segu. Lisaks pandi 0.2 grammi Pürogallooli.

Segamiseks kasutati tsentrifuug EBA 21 (Andreas Hettich GmbH & Co), mis on võimeline tegema 6000 pööret minutis. Masin on seadistatud ülekuumutamise kaitsega ja distabiliseerimisväljalülitamis süsteemiga. Proovid olid asetatud kolme kaupa tsentrifuugi sisse ja tsentrifuug oli kiirendatud 2000 pöördeni kolmekümne minuti jooksul. Pärast rotatsiooni protseduuri proovidel 6 ja 7 oli näha kahe faasi eraldumist. Üheks faasiks oli PEDOT:PSS /GO vee segu ja teiseks olid sadestunud nanotseluloosi helbed. Oli otsustatud lahused 6 ja 7 teha homogenseks ja jätta ilma tsentrifugeerimata sadestamise vältimiseks.

Pärast segamist olid võetud mikroskoobi alusklaasid. Edaspidiseks kasutuseks oli ettevalmistatud 21 puhast alusklaasi, millele pihustati valmistatud 7 erinevat termokroomset segu. Aluskaasile oli pihustatud 2 nm paksusega kiht, mis kuivatati vaakumkuivatuskapis, kus ainete segu aktiveerub, vesi aurustub ja moodustub kile. Tehnoloogia järgi kile moodustamiseks ja aine aktiveerimiseks oli valitud kolm erinevat temperatuuri režiimi, mis annavad värvi muutumist erinevatel temperatuuridel.

Selleks oli valitud kolm režiimi -

- 1) Esimeses režiimis kasutati 70⁰C temperatuuri 30 minutit ja jahutati toa temperatuurini.
- 2) Teises režiimis oli kasutatud 100⁰C temperatuuri 60 minutit ja jahutati toa temperatuurini.
- 3) Kolmandas režiimis oli kasutatud 150⁰C temperatuuri 90 minutit ja jahutati toa temperatuurini.

Kõik proovid olid asetatud vaakumkuivatuskappi. Prooviklaasid olid asetatud eelnevalt kuumentatud vaakumkuivatusse, et vältida proovi rikkumist ja värvi valmistamise tehnoloogia või tingimuste muutust. Kui proovi klaasid olid kuivanud, nende peale moodustus kuiv kile kiht. Pärast proovi kuivatuskapist võtmist olid kõik proovid asetatud valge pinna peale. Selleks oli võetud A3 paberileht. Proovide värvi määramiseks oli valitud Minolta colorimeeter. Proovid olid asetatud Minolta colorimeetri alla ning oli mõõdetud nendelt peegelduv värv CIE L a b järgi. Andmed on esitatud CIE Lab -järgi Tabel 1. Lisa 1

Nendest proovidest olid valitud kõige edukamad, nimelt segu, kus põhikomponentidena lisati kelm moodustina polüvinüülalkoholi. Sellel proovil moodustus helekollast värvi läbipaistev kile

ning see omas tugevat struktuuri. Oli otsustatud võtta just see proov teiste etaloniks ja jätkata katsetusi selle kelmemoodustiga.




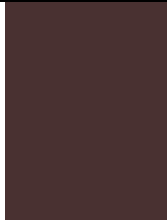


Kui kõikidel katseklaasidel oli määratud nende värv, siis asetati need proovid ühekaupa kuumutuspliidi peale. Pliidi temperatuur oli tõstetud iga kord 20 kraadi. Kõik proovid olid üsna stabiilsed 100 kraadi juures ning 120 kraadi juures mõned proovid hakkasid aeglaselt muutma oma värvi. Kõige stabiilsem ja homogensem muutumine toimus 150 kraadi juures, nagu oli kirjutatud ka kirjanduses, kuid tagasi pöördumist ei toimunud. Värv jäi tumepruuniks ilma tagasi pöördumata. Tulemused olid esitatud tabelis - lisa1 Tabel 2. Samuti oli arvutatud nende värvide erinevus või ΔE , mis on toodud Tabel 3.

Ekspereendi kontrollimiseks olid valmistatud veel kolm lisa proovi, mille komponentideks on samad peakomponendid, kuid oli suurendatud komponentide osad.

- 1) Esimeses proovi siise oli lisatud 0,1 grammi püragallooli.
- 2) Teises proovis oli suurendatud PEDOT i arv - 115 protsendini.
- 3) Kolmanda proovi sisse oli lisatud Grafeenosüüdi 115 protsendini

Kõik proovid läbisid samad etapid nagu eelmised katseproovid. Nad läbisid ultraheli rotatsiooni. Pärast seda etappi segud oli kantud prooviklaaside peale ja asetatud vaakumkuivatus kappi. Kõikide etappide läbimisel olid nad asetatud kuumutuspliidile. Nendel proovidel hakkas värv muutuma 140°C-150°C kraadi juures. Mõne sekundi pärast kile võttis oma lõpliku värvi, kuid tagasi värvi muutumist ei toimunud. Tulemused CIE lab andmetena on lisa 2 Tabelis 1.

Nende värvide muutust võime näha tabelis 1 lk 26, kus Lab süsteemi järgi saadud tulemused olid asetatud <http://www.colorhexa.com/> leheküljele, kus automaatne programm otsib värvi antud Lab numbritele. Saadud värvused olid asetatud tabelisse. Samuti oli mõõdetud nende ΔE , mis näitab kahe proovi Lab vahelist erinevust. Mida suurem on ΔE seda kaugemal on asetatud üks värv teisest ja seda suurem on nende värvide erinevus.

	Värv enne muutumist .	Värv pärast kuumutamist.
1)proov1 $\Delta E=38,62$		
2)proov 2 $\Delta E=63,79$		
3)proov 3 $\Delta E=55,58$		

Tabel 2.

Pildil on näidatud värvimuutnud termokroomsed plaadid . Ülemine pool on tumedam selle pärast, et ta oli kuumutatud, alumine pool aga oli jäetud ilma kuumutamata. See oli tehtud visuaalsuse võrdluse jaoks.



Pilt 1.

Oli leitud komponentide tasakaal, mis on vajalik elektrijuhtivate polümeeride süsteemi aktiveerimiseks . Nendeks komponendideks said:

- 10 grammi PEDOT: PSS.
- 90 grammi Grafeenoksüüdi
- 560 grammi veeslahustatud kelmemoodusti (Polüvinüülalkohool) .
- 9 grammi pürogallooli (enne lahustatud vees).

Aktiveerimistemperatuuriks on 100 kraadi kestvusega peavad nad olema 60 minutit.

Selle kompleksi töötamistemperatuuriks on 150 kraadi. Sellel temperatuuril proovi kile hakkas muutma oma värvustooni kollasest tumepruunini.

Segu kantakse õhukese kilena , mille paksus peab olema 2 µm.

Kui termokroomne kompleks juhtivatest polümeeridest ja aktivaatoritest oli valmis siis oli alustatud parafiini küünla valmistamist.. Selleks võeti 40 grammi parafiini ja sulatati vertikaalse vormi sisse ja keskele oli jäetud õhuke auk, mille ülesandeks oli küünla tahi formeerimine. Pärast küünla vaha jahtumist, kinnitati küünla taht, mis oli valmistatud nanotseluloosist.

Nanotseluloos oli valitud hea imbumise ja vaha ülestõusu põhimõttel. Kuna nanotseluloos omab poorset struktuuri, siis tahi süttimisel vaha sulas. Kuna küünla välisseinad olid kaetud termokroomse kilega ja polnud läbinud aktiveerimise temperatuuri, toimus vaha sulamistsoonis värvuse muutus vastavalt sulafondi suurenemisele sulamisel tumesinisest kollaseks ja sealt edasi pruuniks.

Eksperimenti kaudu oli leitud elektrijuhtivate polümeeride süsteem ja termokroomsete komposiitide töövõimeline olukord. Oli leitud tasakaal, kus termokroomne efekt hakkas tööle sõltuvalt temperatuuri ulatusest ja selle termokroomse kompleksi aktiveerimiseks oli kasutatud küünalt.

4.3 Järeldus eksperimentaalsest osast

Võrreldes katseandmeid võib teha järgmiseid järeldused:

- 1) Termokroomsetest kilemoodustitest kõige sobivaks oli PVA (Polüvinüülalkohool). Seda tõestavad ka proovid, mis olid kantud proovi klaasidele. Samuti polüvinüülalkohol omab suurt vastupidavust temperatuurile. Tema destruktsiooni temperatuur on 250 °C juures. Samuti moodustab ta homogeenset kilet, mis annab perfektse isotroopse sensori.
- 2) Kompleksi aktiveerimiseks tuleb kasutada Pyrogallooli, sest tema kasutamine andis positiivseid tulemusi kile moodustamisel ja värvi muutumisel. Hüdrasiini kasutamisel ei andnud termokroomne kompleks tulemusi, sest proovi segu ei kuivanud.
- 3) Pyragallooli liia lisamisel langeb kogu polümeeri segu termokroomsuse aktiveerimistapp, mis põhjustab värvimuutuse madalamatel temperatuuridel.
- 4) Termokroomne kompleks muutis värvi ainult ühes suunas. See räägib sellest, et tellitustest komponentidest olid mõnel valed proportsioonid või, arvatavasti, Grafeenoksüüd oli vales vahemikus segatud veega. Selle järelduse võib teha sellest, et värv muutus ainult ühes suunas, mis räägib võimalusest, et komponendi segu oli jäänud vähe elektrone.
- 5) Kõige suurema ΔE (värvide erinevus) pärast proovi kuumutamist andis termokroomne kompleks ja tema juurde lisatud kelmemoodusti, milleks sai Polüvinüülalkohol. Seda võime näha Tabelist 3 lisa 1. Polüvinüülalkohol moodustas peene kile elektronide üleminekuks ning reaktsiooni aktiveerimiseks. Kuna polüvinüülalkohol ei oma kahekordseid sidemeid siis ta ei sega termokroomset reaktsiooni. Samuti on tal OH₂ rühmad, mis annavad talle võimaluse moodustada vees lahustuva kompleksi.

Kokkuvõtte

Termokroomsed kompleksid on välismõjule tundlikud ained, mille aktivatsiooniks kasutatakse temperatuuri tõuse. Antud bakalaureuse töös oli uuritud termokroomset efekti elektit juhtivate polümeeride baasil, mis töötab Leuco Dye kompleksi printsiibil.

Leuco Dye süsteem põhineb kolmel põhialainel: elektronide doonoril, elektronide aktseptoril ja süsteemi lahustil, mis lahustab mõlemad komponendid ja asetab nad üksteise kõrvale. Antud kompleks (elektritjuhtiv aktseptor ja elektronide doonor) võimaldab värvi muutumist temperatuuri tõstmisel. Temperatuuri tõstmisel elektronid liiguvad doonorilt elektronide aktseptorile ja polümeeride ahelas moodustuvad uued pilved, mis vahetavad kile värvust. Temperatuuri vähendamisel termokroomne kile peab taastama algse värvuse. Nendel kompleksidel on väga suur kasutusala, neid kasutatakse ohtude määramiseks, dekoratiivsetel viisidel ja sensoritena. Nende peamiseks ülesandeks on ohtude õigeaegne määramine.

Termokroomse efekti võib saada erinevatel viisidel. Antud bakalaureuse töös oli kasutatud Leuco Dye printsiibil põhinev termokroomne efekt. Termokroomse kile moodustamiseks oli kasutatud PEDOT :PSS komponenti ning elektronide doonoriks oli Grafeene oksiid. Katsete tulemuseks oli leitud optimaalne ainete tasakaal ning kilemoodustiks oli võetud Polivinüül alkohol. Eksperimendi ajal oli leitud optimaalne aktirveerimisaeg ja temperatuur termokroomse kile moodustamiseks. Katsete ajal oli leitud optimaalne termokroomse efekti reaktsiooni aktivaator. Selleks sai Pyrogallol ning oli proovitud ka Hüdrosiini, kuid proovid Hüdrosiiniga ei andnud katsel mingit tulemust.

Termokroomse efekti praktiliseks kasutamiseks oli valmistatud parafiini küünal ning küünla peale oli kantud elektit juhtiva polümeeri segu. Temperatuuri tõstmisel termokroomne kile vahetas oma värvi. Katsetustel muutus värvus ainult ühes suunas ja tagasi ümbervärvimist ei toimunud. Bakalaureuse töö raamis oli leitud termokroomsete komponentide tasakaal ning oli väljatöötatud töövõimeline süsteem elektrijuhtivate polümeeride aktiveerimiseks.

Kokkuvõttes võime öelda, et töö eesmärgid, mis olid püstitatud töö alguses, said täidetud.

Termokroomse kompleksi tagasi värvumist ei toimunud ja see teema jääb edaspidise magistr töö eesmärgiks.

Summary

Thermochromic complexes are chemically sensitive to the external environmental effects, which are used to evaluate temperature changes. In this final year project, the thermochromic effect was researched based on the electricity conductivity of the polymers, which works according to the Leuco Dye principle.

The Leuco Dye phenomenon is based on three basic components: electron donor, electron acceptor, and solvent. Firstly, the electron donor donates an electron to the acceptor, and electron clouds are being formed in the solvent, forming a homogeneous mixture. Moreover, both the electron donor and acceptor arrange in a continuous sequence.

Such chemical rearrangements allow color change in correlation with increasing temperature. Consequently, with increasing temperature, electron transfer from the donor to the acceptor, the polymer chain forms new electron clouds thereafter, which in turn differ from the original color of the polymer film. Moreover, a temperature decrease would restore the color of the thermochromic film back to the original.

Mentioned components are being practiced widely in almost every area of daily life, for example: hazard identification, decorations, and for the production of materials with functional sensor characteristics. However, hazard detection for precaution purposes is the most practiced field for this phenomenon.

There are various ways for the thermochromic effect activity observation. This research project reviews the Leuco Dye thermochromic effect.

The thermochromic film was formed from the PEDOT: PSS component and the electronic donor-Graphene Oxide. Results of the experiments indicate that there is an optimal balance between the substance and the film-forming polyvinyl alcohol agent. During the experiment, optimal time and temperature for thermochromic complex activation were evaluated. Moreover, the optimum reaction activator was deduced to be Pyrogallol; similar test runs were performed with Hydrazine, however, the result was not according to expectations.

A paraffin wax candle was prepared for the thermochromic effect observation; the candle was coated in the conductive polymer substance. The polymer film color was changed after a high temperature application. The experiment also showed that the color change was irreversible.

As the result of the final year project research thermochromic component balance and the percentage of Pyrogallol for the thermochromic conductive polymers system activation were found.

In conclusion, it could be stated that the aims of the project were achieved. Thermochromic complex color change was irreversible and therefore future research should be focused on this phenomena

Viidete loetelu

1. Michael Faraday (1997). *The chemical history of candle* . London: ElecBook .
Pages 6-91.)
2. Zixue Su, Wuzong Zhou, Yang Zhang. (2011). *New insight into the soot nanoparticles in a candle flame*. Available:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cc/c0cc05785a#!divAbstract>. Last accessed 1.4.14.
3. The National Candle Association- Candle Science [WWW]
<http://candles.org/candle-science/> (19.4.14)
4. Hubert W. Jenkins , Harold B. Fried. (1949). *Modern wax technology*.. Available:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed026p182?prevSearch=candle%2Bwaxes&searchHistoryKey=>. Last accessed 19.4.14.
5. Brian Rohrig. (2007). The captivating chemistry of candles. *American Chemical Society*.
24 (4), Pages 5-7. [WWW]
<https://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CEsQFjAD&url=https%3A%2F%2Fwww.acs.org%2Fcontent%2Fdam%2Facsorg%2Feducation%2Fresources%2Fhighschool%2Fchemmatters%2Fchemmatters-december-2007.pdf&ei=JylZU425K6j8ywPF9oI4&usg=AFQjCNGOeeixqe9KgE5g3yVDHhNtVBvGSA&sig2=A1VfW9f5iRSs0KE0FI-14A&bvm=bv.65397613,d.bGQ&cad=rja>
(20.4.14)
6. Deborah Millington. (1993). CANDLEMAKING. *Appropriate Technology* . 19 (4), p1-7.[WWW]
<http://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=0CIABEBYwCQ&url=http%3A%2F%2Fwww.uvm.edu%2F~edstudio%2FInformation%2FApril10%2Fproducts%2Fcandlemaking.pdf&ei=5ytZU-r3KOHQYPynIDQCA&usg=AFQjCNG0koBleqi2xD7LBZTJ3GLBdR8MYQ&sig2=p-og7AkqLzjTzdkRg-gk gw&bvm=bv.65397613,d.bGQ&cad=rja> (20.4.14)
7. Cotton fibers [WWW]
http://www.swicofil.com/images/cotton_microscopic.jpg
<http://www.swicofil.com/products/001cotton.html> (24.4.14)
8. Capillary action [WWW]
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/64/Capillarity.svg/449px-Capillarity.svg.png> (19.4.14)

9. Bunsen burner flame sequence [WWW] (18.4.14)
<http://www.sciencephoto.com/media/428107/view>
10. Daniel Harris. (2013). *1. Thermochromic Paint Open the Door for Custom Car Design* . Available: <http://techyouth.com/thermochromic-paint/>. Last accessed (19.4.14.) [WWW]
11. D. Loetzsch and A. Seeboth (2008). *Thermochromic Phenomena in Polymers*. England: Smithers Rapra Press . Pages 1-13;17-46;49-54.
12. Glenn H. Brown. (1983). *Liquid crystals - The chameleon chemicals*. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed060p900?prevSearch=liquid%2Bcrystals&searchHistoryKey=>. Last accessed 18.4.14.[WWW]
13. Kelsey Costello, Kevin Thinh Doan, Kari Lynn Organtini, John Wilson, Morgan Boyer, Greglynn Gibbs, and Lorena Tribe. (2014). *Exploration of Thermochromic Materials Using Experimental and Theoretical Infrared and UV-Visible Spectroscopy*. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed400578q?prevSearch=leuco-dye%2Bthermochromic&searchHistoryKey=>. Last accessed (18.4.14.)
14. Crano, J. C. R. J. Guglielmetti . (1999). *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Available: <http://site.ebrary.com/lib/ttul/docDetail.action?docID=10051606>. Last accessed (2.4.14.) [WWW]
15. Ramaiah Muthyala (1997). *Chemistry and Applications of Leuco Dyes* . New York: Springer US. Pages 1-279.
16. G.E.Krichevsky. (2011). *Smart" dyes and pigments and their application for a new purpose: chromium - the ability to reversibly change color*. Available: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2011/umnye-krasiteli-pigmenty-ikh-primeneniye-povomunu-naznacheniyu-khromiya-sposobnost-obr>. Last accessed 12.4.14.
17. Arno Seeboth , Ralf Ruhmannemail ,Olaf Mühlingemail. (2010). *Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control*. Available: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/12/5143>. Last accessed 12.4.14.
18. Koleske, Joseph V.. (2012). Color and Light. In: Joseph V. Koleske *Paint and Coating Testing Manual - Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook: (MNL 17-2nd)*. West Conshohocken: ASTM International. Pages 535-555.
19. ΔE_{ab} Delta – formul[WWW]
<http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0CF4QFjAI&url=http%3A%2F%2Fcolormine.org%2Fdelta-e-calculator%2F&ei=YrVZU5OEKKn20gWX6IH4Cw&usg=AFQjCNFcrRMTkI->

- aT7LMpBVv3zIZJGqzBQ&sig2=yI8RebN53DlzPT_ww0H67Q&bvm=bv.65397613,d.d
2k&cad=rjaLisa1(15.4.14)
20. Glenn Elert . (2013). *Color*.
Available: <http://physics.info/color/>. Last accessed 12.4.14.
 21. Glenn Elert . (2013). *The Nature of Light*.
Available: <http://physics.info/light/>. Last accessed 12.4.14.
 22. Richard S., and Harold, Richard W. (2012). *Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b**. Available: <http://www.hunterlab.com/an-1005b.pdf>. Last accessed 19.4.14.
 23. A Splash of Colour(How we see colour) image [WWW]
http://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=55&ved=0CE0QFjAEODI&url=http%3A%2F%2Fwww.flatartstudios.com%2FFlat_Art_Studios%2FBlog%2F%3Fp%3D1929&ei=Wt9ZU6XVO4LB4wTU1YBY&usg=AFQjCNEpw-uHaWvicHFgP4_V-hGdDXLy5A&sig2=qgU8qig3HyXkPh6B8qxIjA (19.4.14)
 24. *Color space model* [WWW]
http://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=14&ved=0CFoQFjAN&url=http%3A%2F%2Fwww.colorcodehex.com%2Fcolor-model.html&ei=XcBZU-CkJYfs4wT8u4GwAQ&usg=AFQjCNE9DNcDolkYQcKZa2oDsQhfdZAUZg&sig2=SbmTctEm0wavod2UC_2Z3w (19.4.14)
 25. *Liquid Crystal Inks* [WWW]
<http://acrhallcrest.com/chameleoninks/resources/img/liquid-crystal-inks/Liquid-Crystal-Foot.jpg> (19.4.14)
 26. *Pedot:PSS image* [WWW]
<http://www.google.st/patents/US20120268774> (29.4.14)
 27. *Thermochromic aquarium thermometer*[WWW]
<http://www.rit-mcsl.org/fairchild/WhyIsColor/Questions/2-5.html> (16.5.14)
 28. *Thermochromic cup*[WWW]
<http://unifiedmanufacturing.com/blog/wp-content/uploads/2013/06/onoffcup.jpg>(16.5.14)

Tabel 1.

L	a	b
1)100	34,0	2,8
2)48,8	22,6	14,9
3)100	33,7	2,8
4)84,5	30,6	12,5
5)87,9	30,6	8,2
6)95,2	32,8	5,2
7)85,7	30,3	8,3

Tabelis 1 on näidatud Minolta tulemused enne kuumutamist .

Tabel 2.

L	a	b
1)51,2	100	100
2)24,7	14,8	84
3)61,3	22	5,1
4)49,4	21,3	14,6
5)46,8	24,2	2,6
6)78,4	29,8	17,8
7)93,1	32,2	4,7

Tabelis 2 on näidatud Minolta tulemused pärast kuumutamist 160 kraadini .

Tabelis 3 on näidatud nende värvide muutus ΔE

	ΔE
1)	127,2214
2)	73,5966
3)	40,49531
4)	36,37183
5)	41,97058
6)	21,2132
7)	8,445709

Tabel 3.

Tabelis 1 on näidatud Minolta tulemused enne kuumutamist .

Tabel 1.

L	a	b
1)92,5	30,9	7,0
2)89,5	30,4	9,2
3)85,5	27,2	1,2

Tabelis 2 on näidatud Minolta tulemused pärast kuumutamist 160 kraadini .

Tabel 2.

L	a	b
1)59,4	23,3	25,4
2)35,6	17	11,3
3)23,8	11,3	4,3

Tabelis 3 on näidatud nende värvide muutus ΔE

Tabel3.

	ΔE
1)	38,62
2)	63,79
3)	55,58