

*Дмитро Мельник*

## ТЕРМОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН КЛАСУ СПІРОПІРАНІВ

### Вступ

До термохромних відносять речовини, які змінюють своє забарвлення під дією температури. Ця зміна забарвлення речовин класу спіропіранів зумовлена тим, що вони можуть легко змінювати свою структуру під дією температури. Відомі речовини такого типу відносяться до класу спіропіранів[2, с. 435]. Це речовини, які містять шестичленне кільце із одним гетероатомом, яким є кисень [(рис. 1 Хр)]. Речовини, які містять такий цикл, можуть легко його розривати, і при цьому змінюється система спряження даної сполуки. Наявність довгого ланцюга спряження з різними групами, які підсилюють забарвлення, обумовлює появу кольору[1, с. 818].

Метою роботи було дослідження термохромних властивостей нових сполук класу спіропіранів і впливу розчинників та добавок на ці властивості.

### Експериментальна частина

Реакція взаємодії вторинних ароматичних нафтиламінів з формальдегідом і димедоном у присутності бромідної чи хлоридної кислоти приводить до утворення несолеподібних речовин, які володіють термохромними властивостями.

Структура виділених і очищених речовин встановлена за допомогою спектральних методів: ультрафіолетового, інфрачервоного і спектра протонного магнітного резонансу (ПМР)[4, с. 1230]. На основі даних ПМР одержані термохромні сполуки можна віднести до класу спіропіранів, а саме -хромено [2,3-*q*] акридинів. При кімнатній температурі ця речовина перебуває у хроменовій формі (Хр) (жовта), при нагріванні переходить в мсроціанінову форму (синя), що представлена структурами А-В (рис 1).

Визначення температури зміни забарвлення в різних розчинниках проводилась в термостатованих кюветах, температури яких змінювались з кроком 10°C. Перехід забарвлення вважався тоді, коли інтенсивність його була видна неозброєним оком (табл. 1).

Термохромні плівки на основі полівінілхлориду (ПВХ) одержували при змішуванні ПВХ (10 г), пластифікатора дибутілфталату (5 г), термохромної речовини (0,1 - 0,2 г) і досліджуваної добавки (0,1 - 0,2 г). Суміш розтирали до однорідної

маси, яку формували у плівку між двох нагрітих до 130 °С металевих пластинок.

Дослідження термохромних властивостей плівки проводилось на прямокутних частинах плівки розміром 10 x 20 мм, які закріплювалися на ртутному резервуарі термометра. Термометр з прикріпленим зразком плівки поміщали в нагрівний пристрій, нагрівали з швидкістю 1 градус на хв. і визначали температуру, при якій чітко видно перехід жовтого кольору в синій. Інтенсивність кольору вимірювали в порівнянні з плівками, що містять різні добавки. Час зворотного переходу визначався за допомогою секундоміра при кімнатній температурі в порівнянні з іншою, ненагрітою плівкою.

### Результати досліджень

Здатність речовин змінювати своє забарвлення в різних розчинниках при певних температурах подано в табл. 1. Із даних табл. 1 видно, що існує вплив розчинника на термохромні властивості. Так, нормальні спирти приводять до зміни кольору при 60 °С, а пропанол-2 понижує границю появи забарвлення. Децю знижує температуру появи забарвлення і навіть відтінок кольору введення в пара положення N-ароматичного кільця замісника -OCH<sub>3</sub>, в той час як замісник -CH<sub>3</sub> не приводить до помітних змін термохромних властивостей. Циклогексанол приводить до підвищення температури появи забарвлення, в той же час як кетони – ацетон і діетилкетон - приводять до пониження температури появи забарвлення і до деякої її зміни (зелений, фіолетовий). Діоксан теж понижує температуру появи забарвлення, а бензол і складний ефір – дибутілфталат, який широко використовують у ролі пластифікатора полівінілхлориду, її підвищують. При охолодженні розчини швидко знебарвлювались. При дії таких полярних розчинників як піридин і диметилформамід термохромні речовини при розчиненні забарвлювались в синій колір, який не зникав протягом тривалого часу.

Для практичного використання явища термохромізму термохромну речовину помістили в полімерну матрицю. У зв'язку з тим, що термохромна речовина не розчинялась у воді, вибрали водонерозчинні полімери: полівінілхлорид (ПВХ), поліметилметакрилат, полістирол. Найбільш вивчені плівки на основі ПВХ, оскільки цей полімер був найбільш доступний і містив пластифікатор, який дозволяв проявлятися термохромним властивостям.

Таблиця 1.

Зміна забарвлення хромено [2,3-*q*] акридинів у різних розчинниках під дією температури.

| Розчинник     |                         | Речовина (R=H)   |                           | Речовина (R=CH <sub>3</sub> ) |                           | Речовина (R=OCH <sub>3</sub> ) |                           |
|---------------|-------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Назва         | Температура кипіння, С° | Колір            | Температура появи кольору | Колір                         | Температура появи кольору | Колір                          | Температура появи кольору |
| Етанол        | 78                      | Синій            | 60                        | Синій                         | 60                        | Синьо-зелений                  | 50                        |
| Пропанол      | 97,8                    | Синій            | 60                        | Синій                         | 60                        | Синьо-зелений                  | 50                        |
| Бутанол-1     | 117                     | Синій            | 60                        | Синій                         | 60                        | Зелений                        | 50                        |
| Пропаном-2    | 82,5                    | Синій            | 40                        | Синій                         | 40                        | Синій                          | 40                        |
| Циклогексан   | 160                     | Синій            | 70                        | Синій                         | 70                        | Синій                          | 70                        |
|               |                         |                  |                           | Зелений                       | 80                        | Зелений                        | 90                        |
| Ацетон        | 56,3                    | Синьо-фіолетовий | 40                        | Синьо-фіолетовий              | 40                        | Синьо-фіолетовий               | 40                        |
| Диетилкетон   | 101,7                   | Зелений          | 50                        | Зелений                       | 50                        | Зелений                        | 50                        |
|               |                         | Фіолетовий       | 80                        | Фіолетовий                    | 80                        | Фіолетовий                     | 80                        |
| Діоксан       | 105,6                   | Фіолетовий       | 40                        | Фіолетовий                    | 40                        | Фіолетовий                     | 40                        |
| Бензол        | 80,1                    | Слабко-синій     | 70                        | Синьо-зелений                 | 70                        | Синьо-зелений                  | 70                        |
| Дихлоретан    | 80,3                    | Слабко-зелений   | 60                        | Слабко-зелений                | 50                        | Слабко-зелений                 | 60                        |
| Дибутилфталат | 340                     | Синій            | 90                        | Синій                         | 70                        | Зелений                        | 90                        |
|               |                         | Фіолетовий       | 120                       | Фіолетовий                    | 150                       | Фіолетовий                     | 140                       |

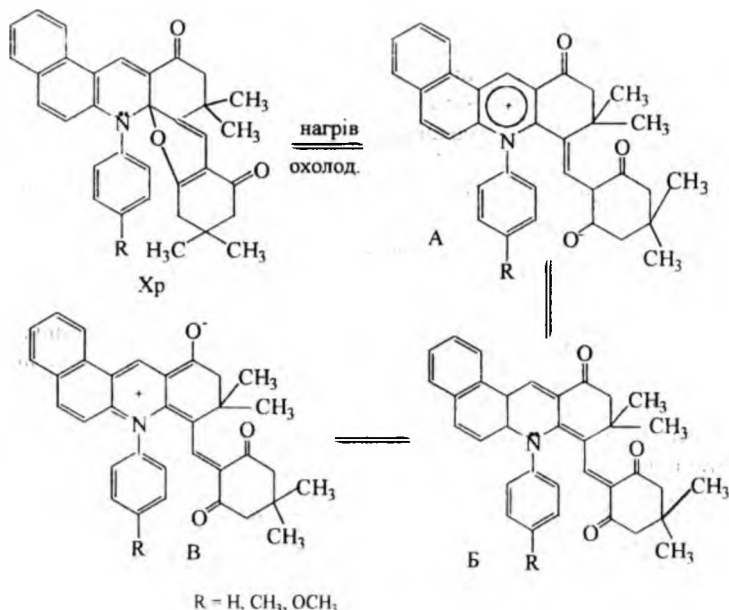


Рис. 1. Структура Роменової (Xp) форми та перехід її в мероціанінову (A - B)

З даних табл. 2 видно, що, якщо полімер містить тільки термохромну речовину і пластифікатор у співвідношеннях, рекомендованих для одержання ПВХ-плівок, нижній поріг чутливості відповідає температурі 70 °С, часу появи кольору 3 хв. (за 3 хв. це зображення зникло при охолодженні). Верхній поріг чутливості відповідає температурі 120 °С, при цьому час зникнення кольору збільшувався. Підвищення температури деструктивно впливало на саму полімерну плівку.

Стеарат кадмію, який часто використовується для стабілізації ПВХ, підвищував як нижній, так і верхній поріг чутливості, а також зменшував час зникнення забарвлення при верхньому порозі чутливості температур. Стеарат барію не впливав на появу забарвлення на нижньому порозі чутливості, зате зменшував час зникнення кольору. Оксиди цинку і алюмінію знижують нижній поріг чутливості і збільшують час збереження забарвлення на верхньому порозі чутливості (до 2 год.). Оксид титану підвищує нижній поріг чутливості і в той же час продовжує фіксацію кольору у верхньому порозі до 1 год.

Таблиця 2

Властивості ПВХ плівок.

| №  | Добавки             | Нижній поріг чутливості |               |                   |             | Верхній поріг чутливості |              |                   |             |
|----|---------------------|-------------------------|---------------|-------------------|-------------|--------------------------|--------------|-------------------|-------------|
|    |                     | Температура, °С         | Час появи, хв | Час зникнення, хв | Колір       | Температура, °С          | Час появи, с | Час зникнення, хв | Колір       |
| 1  |                     | 70                      | 3             | 3                 | Блакитний   | 120                      | 3            | 10                | Синій       |
| 2  | Стеарат кадмію      | 90                      | 5             | 5                 | Блакитний   | 140                      | 3            | 2                 | Синій       |
| 3  | Стеарат барію       | 70                      | 5             | 30                | Блакитний   | 140                      | 3            | 20                | Синій       |
| 4  | Оксид цинку         | 60                      | 1             | 4                 | Синій       | 140                      | 3            | 40                | Синій       |
| 5  | Оксид алюмінію      | 60                      | 1             | 10                | Синій       | 130                      | 3            | 120               | Синій       |
| 6  | Оксид титану IV     | 90                      | 5             | 5                 | Блакитний   | 130                      | 3            | 60                | Синій       |
| 7  | Аеросіл АДЕГ        | 60                      | 1             | 5                 | Блакитний   | 130                      | 3            | 30                | Синій       |
| 8  | Аеросіл К-7-30      | 80                      | 5             | 1                 | Блакитний   | 130                      | 3            | 30                | Синій       |
| 9  | Дифенілтіо-сечовина | 60                      | 1             | 10                | Синій       | 130                      | 3            | 30                | Синій       |
| 10 | Сульфат нікелю      | 80                      | 3             | 3                 | Блакитний   | 130                      | 3            | 30                | Синій       |
| 11 | Сульфат кобальту    | 60                      | 5             | 1                 | Слабо-фіол. | 120                      | 3            | 3                 | Синьо-фіол. |
| 12 | Кетон Міхлера       | 60                      | 5             | 5                 | Блакитний   | 130                      | 3            | 30                | Синій       |

Аеросил, як інертний до термохрому матеріал, практично не впливав на властивості плівки. Сульфат нікелю дещо підвищував нижній поріг чутливості, а сульфат кобальту дещо знижував нижній поріг чутливості і час зникнення зображення.

Ці дослідження дали можливість одержати термочутливу полімерну плівку [5, с.5], яка поки що не знайшла практичного застосування через малий час збереження кольору.

Були досліджені плівки на основі полістиролу та поліметилметакрилату. Проте якість цих плівок була недостатньо високою для практичного застосування.

Спроба одержання плівки на основі полівінілацетату (ПВА) була досить цікавою. Оскільки ПВА є водорозчинним клеєм, а поява забарвлення зв'язувалась із впливом органічних розчинників, то слід було очікувати, що плівка буде проявляти термохромні властивості. На практиці виявилось, що водна емульсія ПВА з термохромною речовиною при висиханні утворювала плівку, яка міняла своє

забарвлення при дії температури. Таку зміну можна пояснити не дією розчинника, а адсорбцією термохромі і впливу його активних груп  $-COOH$ ,  $-OH$  та ін. Це значить, що можна розширити пошук матриць, на яких працює даний термохром.

Такий пошук стає актуальний у зв'язку з появою нових матеріалів, чутливих до температури [3, с.5; 6, с.5; 7, с.5], що мають застосування в різних галузях нової техніки.

Одержання термочутливого матеріалу адсорбцією термохромної речовини на паперовій матриці, яка має групи  $-OH$ , відкриває нові можливості для дослідження адсорбції термохромної речовини на папері, впливу на температуру появи і зникнення забарвлення різних факторів.

Виявилось, що якщо на папір нанести розчин термохромної речовини в полярному органічному розчиннику, який потім випаровується, то можна одержати забарвлений у жовтий колір папір, який при нагріванні змінює своє забарвлення на синій. На такому папері можна писати нагрітим стержем, і такі записи зберігаються протягом двох місяців, а потім поступово зникають.

У майбутньому планується досліджувати впливи різних розчинників, температури переходу, впливу різноманітних домішок на нижню і верхню границю переходу забарвлення, час збереження інформації, кількість можливих змін забарвлення, механізм адсорбції, а також практичне використання даного явища

### Висновки

1. Досліджено здатність хромено [2,3-*q*] акридинів змінювати забарвлення під дією температури і вплив на цей процес різних розчинників.

2. Одержані термохромні полімерні композиції на основі ПВХ і вивчено вплив на їх властивості стабілізуючих добавок. Встановлено здатність термохромних речовин адсорбуватися на активних центрах полімерів, зберігаючи при цьому здатність змінювати забарвлення під дією температури.

1. Захс Э.Р., Башутская Е.В., Эфрос Л.С. Электронные и стерические факторы в реакции образования спиропиранов // Химия гетероциклических соединений.-1976.-№6.-С.818.
2. Захс Э.Р., Мартынова В.П., Эфрос Л.С. Синтез и свойства спиропиранов, способных к обратному раскрытию пиранового кольца // Химия гетероциклических соединений.-1979.-№4.-С.435.

3. Материал для записи или копирования, чувствительный к давлению или температуре: Пат. Японии, МКИ В 41 М 5/12, С 09 В 11/26 // Циба Гайги АГ.-№58-25598; Заявл.27.11.74; Оpub. 28.05.83.
4. Особенности гетероциклизации N-арил-2-нафтиламинов с формальдегидом и демидоном в присутствии HCl и HBr/ М.Ю.Корнилов, А.В.Туров, М.В.Мельник, Б.М.Гуцуляк // Химия гетероциклических соединений.-1990.-№9.-С.1230.
5. Полимерная композиция для получения пленки: А.с. 774215 СССР, МКИ С 08 L 27/06, С 08 К 5/34 / Гуцуляк Б.М. (Україна) и др.-№2560393/23-05. Заявл. 25.12.77.
6. Термочувствительная бумага: Пат. №4 416 939 США, МКИ В 41 М 5/18 // Пуб. 22.11.83; НКИ 428-323.
7. Термочувствительный листовой материал для записи информации: Пат. Франция МКИ В 41 М 5/18 // № 2 526 717; Оpub. 83.11.16 № 46.

Melnyk D. O Thermochrom's property materials of the class spiroiranes. Are studied thermochrom's property of derivates chromeno [2,3-q] acridinic. Influencing solvents on decolourization is learnt. The studies of influencing of the stabilizing additives on properties polymeric thermochrom's of films are lead. The new aspects of variation coloring not under operating of solvent are reviewed, and at immediate interplay thermochrom's compound with fissile bunches of polymer. Is made thermochrom's paper.

Fig. 1, Tabl. 2, Lit. 7.