

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

VÍT REJDA

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra polygrafie a fotofyziky

Sledování dynamické změny barevnosti termochromních vzorků
ve vztahu k jejich fázovým změnám

Vít Rejda

Diplomová práce

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of Graphic Arts and Photophysics

Evaluation of dynamic color changes of thermochromic
samples in relation to phase changes

Vít Rejda

Thesis

2017

zadání

zadání

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Bc. Vít Rejda

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Ondrejovi Panákovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a poskytnutí potřebných informací a materiálů. Rovněž děkuji za náměty a doporučení, které mi poskytl, a které jsem použil v této diplomové práci. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Romanu Svobodovi, Ph.D. za spolupráci, odbornou pomoc a vstřícné jednání. V neposlední řadě pak zaměstnancům katedry polygrafie a fotofyziky za ochotu a vstřícnost. Závěrem bych rád poděkoval své rodině a přátelům za psychickou podporu při studiu.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá sledováním dynamické změny barevnosti termochromních vzorků ve vztahu k jejich fázovým změnám. Dynamika procesů byla zajištěna třemi režimy teploty 1 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min. Pro posouzení fázových změn byla použita diferenční skenovací kalorimetrie. Z tohoto měření byly získány teploty charakterizující jednotlivé fázové přechody. Dynamická změna barevnosti byla vyhodnocena prostřednictvím kolorimetrického měření, kdy byly nalezeny teploty charakterizující barvové změny.

Byly vytvořeny dva druhy reversibilních ternárních termochromních systémů. Barvivem byl lakton krystalové violeti a vývojkou benzyl paraben. V případě prvního druhu byla jako rozpouštědlo použita kyselina laurová. V případě druhém se pak jednalo o 1-tetradekanol.

V závěrečném vyhodnocení došlo k porovnání teplot získaných z obou analýz. Cílem bylo zjistit, zda koresponduje proces tání a proces odbarvování při ohřevu a proces krystalizace se zabarvením při chlazení daných vzorků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Termochromní systémy, kolorimetrie, diferenční skenovací kalorimetrie, tetradekanol, kyselina laurová

ANNOTATION

Aim of this thesis is Evaluation of dynamic color changes of thermochromic samples in relation to phase changes. Dynamics of processes were assured by three temperature modes: 1 ° C / min, 5 ° C / min and 10 ° C / min. Differential scanning calorimetry was used to assess the phase changes. Based on this measurement, the temperatures characterizing the individual phase transitions were obtained. Dynamic color changes were evaluated using colorimetric measurements when temperatures were observed to characterize color changes.

Two types of reversible ternary thermochromic systems were created. The dye was crystal violette lactone and developer was benzyl parabene. In the case of the first kind, lauric acid was used. In the second case, it was 1-tetradecanol.

In the final evaluation the temperature obtained from both analyses was compared. The aim was to find out whether the proces of melting and the decolourisation process correspond to the heating and crystallization correspond to process of coloration during cooling the samples.

KEY WORDS

Thermochromic systems, colorimetry, diffrential scanning calorimetry, tetradecanol, lauric acid

OBSAH

ÚVOD.....	15
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	16
1.1. Charakteristika termochromních systémů.....	16
1.2. Historie termochromních systémů.....	18
1.3. Termochromismus organických sloučenin.....	18
1.3.1. Binární systémy.....	19
1.3.2. Ternární systémy.....	19
1.3.3. Vícekomponentní systémy.....	25
1.4. Enkapsulace.....	25
1.5. Stabilita termochromních barev a pigmentů.....	26
1.5.1. Stabilita při účincích tepla.....	26
1.5.2. Stabilita při účincích světla.....	27
1.6. Využití termochromních barev a pigmentů.....	27
1.7. Kolorimetrie.....	29
1.7.1. Barvové prostory.....	29
1.7.2. Barvový prostor CIELab.....	30
1.8. Termická analýza.....	35
1.8.1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	36
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
2.1. Metody a materiály.....	41
2.1.1. Barvivo.....	42
2.1.2. Vývojka.....	42
2.1.3. Rozpouštědlo.....	42
2.1.4. Příprava vzorků.....	43
2.2. Měření barevnosti.....	44
2.2.1. Příprava temperačního programu Peltierova článku.....	46
2.2.2. Kolorimetrické měření.....	47
2.2.3. Vyhodnocení dynamické změny barevnosti.....	47
2.2.4. Vyhodnocení pomocí kumulované barvové odchylky ΔE_C	47
2.2.5. Vyhodnocení pomocí gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C	48
2.3. Měření pomocí DSC.....	50
2.3.1. Vyhodnocení DSC.....	51

3.	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	53
3.1.	Vyhodnocení binárních systémů.....	53
3.1.1.	Binární systémy s kyselinou laurovou.....	53
3.1.2.	Binární systémy s 1- tetradekanolem.....	59
3.2.	Vyhodnocení ternárních systémů.....	66
3.2.1.	Ternární systémy s kyselinou laurovou.....	67
3.2.2.	Ternární systémy s tetradekanolem.....	80
4.	ZÁVĚR.....	95
5.	SEZNAM POUŽITÝCH INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....	97

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů, pozorované u 1-tetradekanolu ..24	
Tabulka 2. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů pozorované u 1-hexadekanolu ...24	
Tabulka 3. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů pozorované u 1-oktadekanolu....25	
Tabulka 4. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.54	
Tabulka 5. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.54	
Tabulka 6. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.56	
Tabulka 7. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.56	
Tabulka 8. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min.57	
Tabulka 9. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systémů s kyselinou laurovou s rychlostí temperace 10 °C/min.57	
Tabulka 10. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů tetradekanolu u tání pro rychlost temperace 1 °C/min.60	
Tabulka 11. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min.60	
Tabulka 12. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 1 °C/min.60	
Tabulka 13. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u tání binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.62	
Tabulka 14. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.62	
Tabulka 15. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.63	
Tabulka 16. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u tání binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.64	
Tabulka 17. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.64	

Tabulka 18. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci binárních systému tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.	64
Tabulka 19. Tabulka označení teplot a jim příslušných charakteristik pro ternární systémy s kyselinou laurovou.	67
Tabulka 20. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.	69
Tabulka 21. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.	69
Tabulka 22. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.	69
Tabulka 23. Tabulka maxim $g\Delta E_{CHmax}$ ohřevu a $g\Delta E_{CCmax}$ chlazení pro ternární systémy kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.	70
Tabulka 24. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.	73
Tabulka 25. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.	73
Tabulka 26. Tabulka charakteristických teplot pro ternární systémy kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.	73
Tabulka 27. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení pro ternární systémy kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.	73
Tabulka 28. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min.	77
Tabulka 29. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 10 °C/min.	77
Tabulka 30. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min.	77
Tabulka 31. Tabulka maxim $g\Delta E_{CHmax}$ ohřevu a $g\Delta E_{CCmax}$ chlazení ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 10 °C/min.	77
Tabulka 32. Přehled přibližných shod teplot pro dané děje ternárních systémů s kyselinou laurovou.	79
Tabulka 33. Přehled označení teplot a jim příslušných charakteristik pro ternární systémy s tetradekanolem.	80
Tabulka 34. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min.	82

Tabulka 35. Tabulka teplot charakterizující fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min.	82
Tabulka 36. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.	82
Tabulka 37. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min	83
Tabulka 38. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 1 °C/min.	83
Tabulka 39. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.	86
Tabulka 40. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.	86
Tabulka 41. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.	87
Tabulka 42. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min	87
Tabulka 43. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.	87
Tabulka 44. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.	90
Tabulka 45. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.	90
Tabulka 46. Tabulka entalpií $\Delta H_L [J/g]$ pro tání a $\Delta H_S [J/g]$ pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.	91
Tabulka 47. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min	91
Tabulka 48. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.	91
Tabulka 49. Přehled přibližných shod teplot pro dané děje u ternárních systémů s tetradekanolem.	94

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Druhy barviv.	20
Obrázek 2. Lakton krystalové violeti.....	21
Obrázek 3. Fenolové vývojky.....	22
Obrázek 4. 1-tetradekanol.....	23
Obrázek 5. Příklady použití TC systémů.	28
Obrázek 6. Barvový prostor CIE Lab.	30
Obrázek 7. Benzyl paraben.....	42
Obrázek 8. 1-tetradecanol.....	42
Obrázek 9. Kyselina laurová.....	43
Obrázek 10. Snímek temperačního zařízení	44
Obrázek 11. Snímky bíle potažené destičky pro měření vzorků.	45
Obrázek 12. Spektrofotometr i-One.	45
Obrázek 13. Temperační zařízení s upnutým spektrofotometrem.	45
Obrázek 14, Diferenční skenovací kalorimetr	50

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1. Rovnice pro výpočet L^* , pokud je $> 0,008856$.	30
Rovnice 2. Rovnice pro výpočet L^* , pokud je $\leq 0,008856$	30
Rovnice 3. Rovnice pro výpočet a^* .	31
Rovnice 4. Rovnice pro výpočet b^* .	31
Rovnice 5. Rovnice pro výpočet barvové odchylky ΔE^*_{ab}	32
Rovnice 6. Rovnice pro výpočet kumulované barvové odchylky ΔE_C .	32
Rovnice 7. Obecná rovnice pro gradient kumulované barvové odchylky.	33
Rovnice 8. Rovnice pro výpočet C^* .	34
Rovnice 9. Rovnice pro výpočet h^* .	34
Rovnice 10. Rovnice pro volnou Gibbsovu energii.	35
Rovnice 11. Kinetická rovnice pro DSC pík.	38
Rovnice 12. Rovnice pro přijaté teplo Q_S .	38
Rovnice 13: Rovnice pro přijaté teplo Q_R .	39
Rovnice 14. rovnice pro vzniklý signál	39

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Hysterezní křivka sigmoidálního charakteru závislosti kumulované barvové odchylky ΔE_C na T [$^{\circ}\text{C}$]	17
Graf 2. Popis DSC termogramu.	37
Graf 3. Příklad možného termogramu termochromního systému.	40
Graf 4. Teplotní závislosti na čase pro režimy 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	46
Graf 5. Závislost gradientu ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] a příklad odečtu charakteristických teploty T_1 , T_2 , T_3 , T_4 a T_C	49
Graf 6. Graf závislosti Φ [W/g] na t [min] pro odečtení času a z nich vycházejících teplot jednotlivých přechodů.	52
Graf 7. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	55
Graf 8. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	56
Graf 9. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	58
Graf 10. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	61
Graf 11. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	63
Graf 12. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	65
Graf 13. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	70
Graf 14. Graf závislosti ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů s kyselinou laurovou pro rychlost temperace 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	71
Graf 15. Graf závislosti gradientu ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	71
Graf 16. Graf závislosti Φ [W/g] na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	74
Graf 17. Graf závislosti ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	74

Graf 18. Graf závislosti gradientu ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $5 \text{ }^\circ C/min$.	75
Graf 19. Graf závislosti $\Phi [W/g]$ na $T [^\circ C]$ ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	78
Graf 20. Graf závislosti ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	78
Graf 21. Graf závislosti gradientu ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	79
Graf 22. Graf závislosti $\Phi [W/g]$ na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $1 \text{ }^\circ C/min$.	83
Graf 23. Graf závislosti ΔEC na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $1 \text{ }^\circ C/min$.	84
Graf 24. Graf závislosti gradientu ΔEC na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $1 \text{ }^\circ C/min$.	84
Graf 25. Graf závislosti $\Phi [W/g]$ na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $5 \text{ }^\circ C/min$.	88
Graf 26. Graf závislosti ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $5 \text{ }^\circ C/min$.	88
Graf 27. Graf závislosti gradientu ΔEC na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $5 \text{ }^\circ C/min$.	89
Graf 28. Graf závislosti $\Phi [W/g]$ na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	92
Graf 29. Graf závislosti ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	92
Graf 30. Graf závislosti gradientu ΔE_C na $T [^\circ C]$ ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $10 \text{ }^\circ C/min$.	93

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

TC	termochromní
UV	ultra-fialové
CVL	lakton krystalové violeti
CIE	Commission internationale de l'Eclairage
b.t.	bod tání
TCI	Tokyo Chemical Industry
BP	benzyl paraben
LA	kyselina laurová
ΔE_C	kumulovaná barvová odchylka
$g\Delta E_{CHmax}$	maximum gradientu ΔE_C pro ohřev
$Tg\Delta E_{CHmax}$	teplota maxima gradientu ΔE_C pro ohřev
$g\Delta E_{CCmax}$	maximum gradientu ΔE_C pro chlazení
$Tg\Delta E_{CCmax}$	teplota maxima gradientu ΔE_C pro chlazení
T_{L0}	teplota pro počátek procesu tání
T_{L1}	teplota pro přechod v tání
T_{Le}	teplota pro konec procesu tání
TS_0	teplota pro počátek krystalizace
TS_1	teplota pro konec prvního píku tání
T_{L2}	teplota pro počátek druhého píku krystalizace
T_{Le}	teplota pro konec krystalizace
T_1	charakteristická teplota pro počátek odbarvování/ohřev
T_2	charakteristická teplota pro konec odbarvování/ohřev
T_3	charakteristická teplota pro počátek zabarvování/chlazení
T_4	charakteristická teplota pro konec zabarvování/chlazení
T_{CH}	teplota pro drobný nárůst gradientu ΔE_C pro odbarvování/ohřev
T_{CC}	teplota pro drobný nárůst gradientu ΔE_C pro zabarvování/chlazení
ΔH_L	celková entalpie procesu tání
ΔH_S	celková entalpie procesu krystalizace
Φ	tepelný tok

ÚVOD

Termochromní systémy, jak už název napovídá, vykazují termoindukovanou barevnou změnu, tedy při zahřívání a ochlazování mění svůj barevný charakter. Jsou známy jak systémy organické, tak anorganické. Tato práce se týká výhradně organických systémů a zejména jejich kolorimetrických vlastností a fázových přechodů. Termochromní systémy lze pak dělit podle počtu použitých komponentů, a to na dvoukomponentní, tříkomponentní a více komponentní. Tříkomponentní systémy obsahují barvivo, rozpouštědlo a vývojku a jsou nejpoužívanější i v komerční produkci. Tato práce se zabývá dvěma druhy tříkomponentních systému, s laktonem krystalové violeti jako barvivem, benzyl parabenem jako vývojkou a tetradekanolem jako rozpouštědlem v případě prvním nebo kyselinou laurovou v případě druhém.

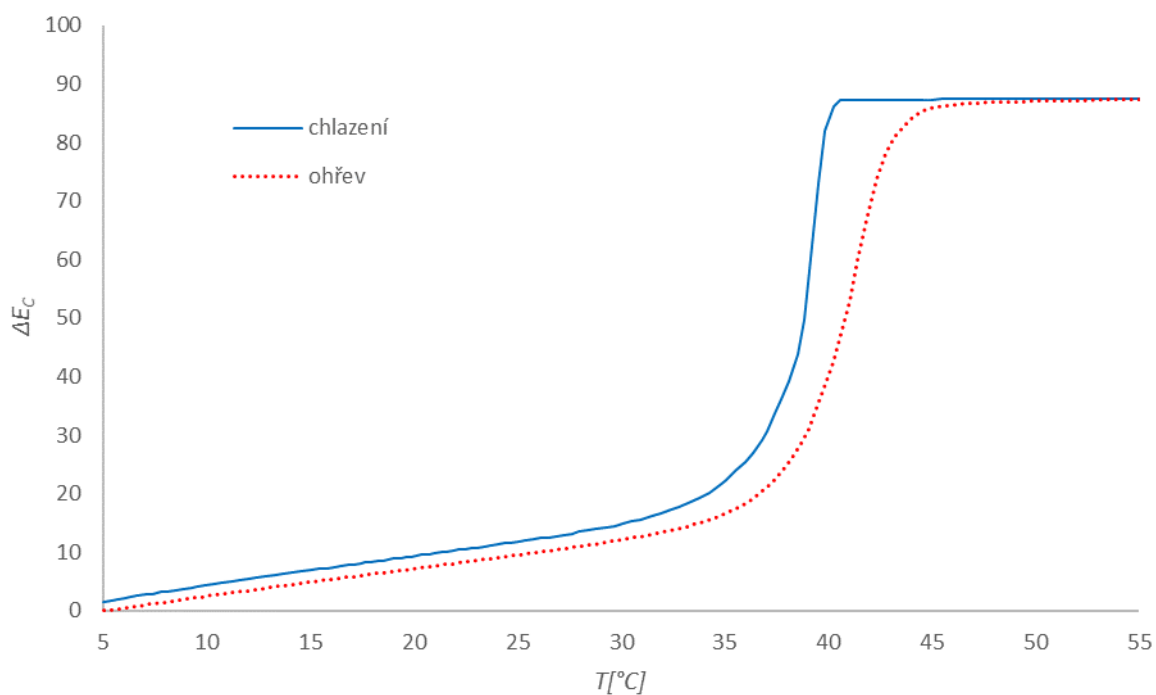
Každý systém má svá specifika podle použitých komponent. Jedním z charakteristik je křivka hystereze, která vychází z kolorimetrických měření závislých na teplotě. Kolorimetrie jako taková se zabývá barvou a jejím nezávislým vyhodnocením, je tak velkou pomůckou při charakterizování daných termochromních systémů. Fázové změny daných systémů pak vychází z jejich komponent a do určité míry by měly korespondovat s barevnou změnou. Fázové změny se dají analyzovat pomocí termálních analytických metod jako například diferenční skenovací kalorimetrií. Cílem této práce bylo tedy zjistit, zda jde fázová změna ruku v ruce s kolorimetrickou. Komerční využití těchto systémů je poměrně široké, od teploměřů, teplotně reagujících hraček, tzv. chytrých nátěrů, až po užití v obalovém průmyslu, kde se používají nejčastěji.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Charakteristika termochromních systémů

Materiály, které podstupují teplotně indukovanou barevnou změnu, se nazývají termochromní (TC). Počátek termochromismu, co se týče funkčnosti, začíná u fáze přenosu náboje ve sloučenině (organické látky), pokračuje přes změnu geometrie ligandu nebo počtu rozpuštěných molekul v koordinační sféře molekuly (přenos kovového komplexu, kdy k barevné změně dochází kvůli plochám na krystalu sloučeniny), až po komplexnější faktory v mnohokomponentních sloučeninách. Nejdůležitější termochromní materiály, které se používají na barvení textilu a na jiných komerčních produktech, zahrnují jak termochromní tekuté krystaly, tak organická barviva, kde barevná změna závisí na molekulární struktuře v dané komplexní sloučenině [1]. Termochromní organické směsi jsou součástí velké skupiny funkčních barviv, což jsou tzv. chytré materiály s optickými vlastnostmi, které je možné měnit pomocí chemického, elektrického nebo tepelného stimulu [2]. Většina termochromních organických barev či pigmentů jsou směsi skládající se z barviva, vývojky a rozpouštědla. Jejich barva závisí na dvou souběžných reakcích. Je to reakce mezi barvivem a vývojkou, která probíhá pod bodem tání rozpouštědla, a reakce mezi rozpouštědlem a vývojkou, ke které dochází při roztavení rozpouštědla, tedy nad bodem jeho tání [3, 4]. Existují i pigmenty s nevratnou barevnou změnou [5]. Jedná se o binární či ternární systémy, u kterých dochází k interakci mezi barvivem a kyselou vývojkou [4].

Organické termochromní barvy a systémy na bázi leuko barviv s reversibilní barevnou změnou vykazují změnu z barevné formy do formy bezbarvé. Tento proces probíhá v určité teplotní oblasti. Tato teplotní oblast závisí jak na teplotě samotné, tak na termální historii, kterou v tomto případě nazýváme hysterezí. Teplotní závislost barevnosti má pak tvar smyčky, přesněji hysterezní smyčky [6]. Dá se také říct, že mají sigmoidální charakter (Graf 1.). Jedná se tedy o barevnou hysterezi, která popisuje dynamiku termochromní směsi jako funkci teploty [7].



Graf 1. Hysterezní křivka sigmoidálního charakteru závislosti kumulované barvové odchylky ΔE_C na T [$^{\circ}\text{C}$]

Křivka zahřívání a chlazení TC systému popisuje hysterezi. Proces odbarvení se typicky objevuje při vyšších teplotách než zpětné zbarvení při ochlazování, průběh pak závisí na teplotě a tepelné historii vzorku.

U komerčních tiskových barev mají tyto křivky různou šířku a tvar v závislosti na komponentech [3]. Jen málo studií se zabývá dynamickými vlastnostmi TC barev. Dynamickými vlastnostmi se rozumí nejen jejich chování při zvyšování teploty a jejich následnému zchlazení, ale také reversibilní schopnosti při opakování temperačního procesu. Jde pak v zásadě o jejich termální historii a hysterezní křivku, která tyto barvy charakterizuje a daný jev popisuje. V podstatě barvy se stejnou aktivační teplotou, ale rozdílností ve složení směsi, mohou vykazovat rozdílné hysterezní křivky, tedy mají i rozdílné dynamické vlastnosti [6].

Termochromní systémy či barvy na bázi leuko barviv nebo také s přenosem náboje je možné vytvářet v široké škále aktivačních teplot, a to od -15 $^{\circ}\text{C}$ až do $+65$ $^{\circ}\text{C}$ [7]. V jiných zdrojích je to škála od -40 $^{\circ}\text{C}$ do $+80$ $^{\circ}\text{C}$ [8]. Většina TC pigmentů je pak dělena do aplikačních skupin. První skupinou jsou pigmenty a barvy aktivní kolem $+10$ $^{\circ}\text{C}$, tedy chladné, další jsou pigmenty aktivované tělní teplotou, tedy kolem $+31$ $^{\circ}\text{C}$, a třetí jsou barvy teplé, aktivované kolem $+43$ $^{\circ}\text{C}$. Všechny tyto pigmenty či barvy jsou komerčně dostupné pro většinu tiskových technik. Např. pro ofset máme na výběr z vodou ředitelných barev,

barev ředitelných rozpouštědlem a barev vytvrzovaných UV zářením [9]. Je možné je použít k potisku materiálů jako papír, plasty, kovy a textilní materiály [6]. TC pigmenty jsou obvykle používány v enkapsulované formě, dispergované v nosném mediu pryskyřice, vody či rozpouštědla [10].

1.2. Historie termochromních systémů

Počátek TC pigmentů se datuje do poloviny 20. století. S prvním oficiálním využitím přišla společnost ze Spojených států amerických. Tehdy v roce 1957 přišla společnost National Cash register s patentem na první termální papír užívaný u pokladen dodnes [4, 11]. Dále zhruba v 70. letech 20. století došlo asi k největšímu rozmachu ve vývoji na poli TC materiálů, kdy společnost Pilot Corporation z Japonska využívala tyto materiály v kombinaci s plasty či textilními materiály, např. prsteny, které měnily barvu podle nálady, teplotně reaktivní oblečení, či indikátory životnosti u baterií společnosti Duracell [12]. Od prvního užití ušly TC materiály dlouhou cestu a v posledních letech dochází k velkému rozmachu těchto materiálů zároveň s jejich širokou škálou užití [4].

1.3. Termochromismus organických sloučenin

Termochromismus se nejčastěji projevuje u organických sloučenin, kterých je známo tisíce, a to primárně z důvodu, že organické systémy jsou citlivější vůči jemným změnám, a to na molekulární úrovni, zejména pak při termálně indukovaných změnách dochází i k změně struktury. Rozlišujeme tři hlavní mechanismy u organického termochromismu. První, který zahrnuje strukturní změny, mimo vazebného štěpení jako stereoisomerismus či cis-trans isomerismus. Druhý, kdy se jedná čistě o fyzikální reakce na teploty v důsledku optické interference jako u tekutých krystalů a termochromních polymerů. Třetí jsou systémy, které vykazují termálně indukovanou reversibilní změnu, zahrnující vazebné štěpení, jako např. otevírání kruhu. Dále můžeme rozlišovat termochromismus u komplexů s přenosem náboje. Přenos náboje proběhne tehdy, když je donorem silný elektronový pár, který interaguje se silným elektronovým párem akceptoru v bezprostřední blízkosti. Například u *p*-benzochinonu a jeho derivátů je známo, že mohou vytvářet komplexy s přenosem náboje ve směsi s aromáty. Látky tetraisopropylbenzen a tetracyanoethylen vytvářejí fialovou kapalinu v roztaveném stavu, avšak v pevném krystalizují zvlášť a jsou bezbarvé. Systémy tohoto typu, tedy s přenosem náboje, jsou pak pro tuto práci nejpodstatnější.[4]

1.3.1. Binární systémy

Jedná se o systémy, kde jsou využity dvě komponenty. Dochází zde k interakci mezi barvivem a kyselou vývojkou [4]. Předchozí výzkumy termochromismu u fluoranového barviva ve směsi s oktadecilfosfoniovou kyselinou vedly k používání tohoto barviva u tepelně citlivého faxového papíru, kde po roztavení reaguje barvivo s kyselinou a dochází tak k otevření kruhu a také barevné změně [1].

1.3.2. Ternární systémy

Ternární systémy jsou předmětem této práce. Obvykle jsou třeba tři látky na vytvoření TC systému s vratnou barevnou změnou [13]. Mezi v praxi nejpoužívanější organické TC pigmenty patří ty s leuko barvivem, slabou kyselinou jako vývojkou a rozpouštědlem [14].

Termochromismus u systémů barvivo-vývojka-rozpouštědlo je způsoben formováním barvivo-vývojkového komplexu za vzniku reverzibilní rovnovážné oxidačně-redukční reakce mezi barvivem a vývojkou. Reakce je spuštěna interakcí mezi komplexem a rozpouštědlem při procesu tání či zpětné krystalizaci rozpouštědla [15].

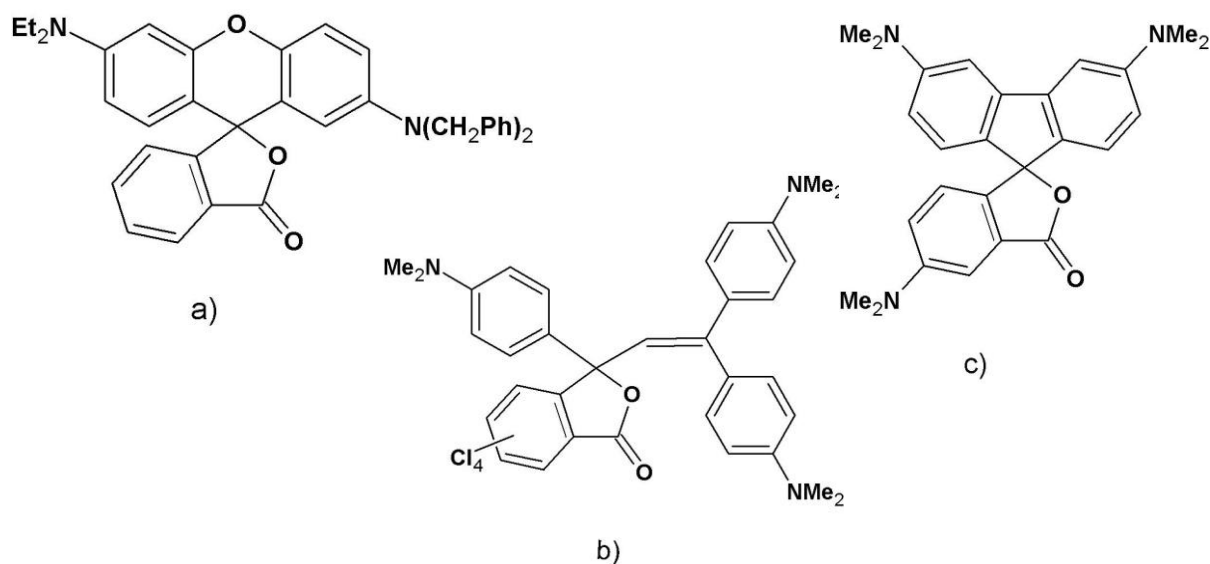
Barviva jsou tzv. leuko barviva nebo také barviva s přenosem náboje. Mohou to být látky jako spiro-laktony, fluorany a spiro-pirany, pro výzkum se však nejčastěji používá lakton krystalové violeti (CVL). Typickou vývojkou je bisphenol A, dále pak galáty, fenoly, hydroxybenzoáty a hydroxykumarin. Rozpouštědlem mohou být látky s dlouhým alkylovým řetězcem ze skupin alkoholů, esterů, ketonů a etherů. Tyto látky iniciují termochromní efekt svým roztavením a mají hlavní vliv na proces odbarvení. Délka jejich uhlovodíkového řetězce stojí právě za kým termochromním efektem [3]. Termochromnost nemůžeme očekávat, pokud bude uhlovodíkový řetězec moc krátký nebo se v něm nachází příliš mnoho skupin s polárním charakterem [15].

Typicky je teplota, při které dochází k odbarvení, určena bodem tání rozpouštědla, u některých komplexů může být tato teplota i nižší než je bod tání rozpouštědla [13].

TC systém se připravuje úplným rozpuštěním barviva v rozpouštědle s teplotou nad bodem tání rozpouštědla. Do tohoto systému je následně přidána vývojka. Po úplném rozpuštění do čirého stavu je celý systém prudce zchlazen ve studené vodě. Díky hydrofóbnosti pak dojde k vysrážení pigmentu ve formě vosku, který je již plně zbarven [16].

1.3.2.1. Barvivo

Leuko barviva se za určitých podmínek chovají jako bezbarvá. Nejčastěji jsou to spirolaktony jako CVL a fluorany [1]. Komerčně jsou dostupná nejen barviva jako již zmíněný CVL a fluoranové barvivo, ale také vinylftalidové či fluorenové barvivo (Obrázek 1) [16]. U těchto barviv dochází k přenosu náboje. Tyto sloučeniny však nejsou samy o sobě termochromní, spíše reagují na změnu pH, kdy dochází ke strukturální změně molekuly. Aby docházelo k zabarvení či odbarvení těchto látek při změně teploty, je zapotřebí dalších komponent, které určují finální barvu produktu v jeho barevné fázi. Dále stojí za zmínku, že pokud jsou ve sloučenině přítomna další barviva, je výsledná barva kombinací těchto barviv [1].

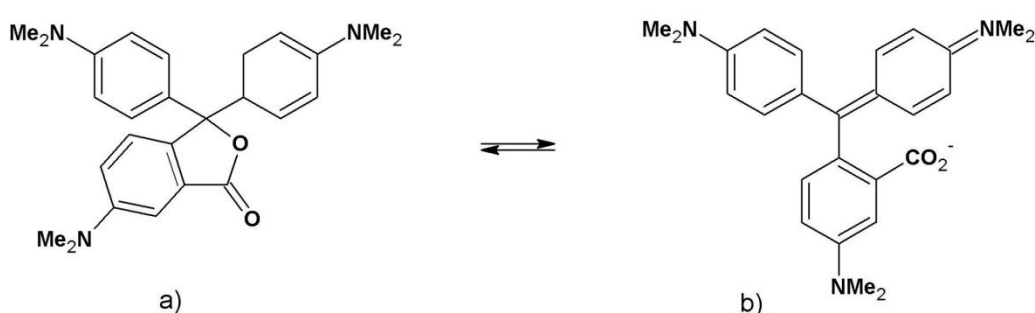


Obrázek 1. Druhy barviv. a) fluoranové barvivo, b) vinylftalidové barvivo, c) fluorenové barvivo [16].

Nejvyužívanějším barvivem ze spirolaktonů je právě CVL, u kterého probíhá kyselě indukovaná změna otevření kruhu u pH menší než 4 [4]. Kruh u CVL se tedy otvírá při vystavení látky kyselému prostředí [10]. K barevné změně pak dochází přes reakci, kdy dojde k otevření kruhu, která změní uspořádání spirouhlíkového jádra z tetraedrického na plánární. Jsou známy tři hlavní skupiny, které spadají pod spirolaktony potažmo ftaleinové deriváty triphenylmetanu. Ty pak rozlišujeme podle počtu a typu fenylových substituentů nacházejících se na aromatickém jádře, vázaného k centrálnímu spirouhlíku. První je skupina malachitově zelených barviv, kde se nachází dva amino substituenty. Druhou skupinou jsou barviva rosanilinová, která mají tři amino substituenty, třetí je pak skupina vycházející z kyseliny rosolové, kde má barvivo tři hydroxy substituenty. CVL pak konkrétněji spadá

do skupiny rosanilinových barviv. Termín leuko barvivo vyjadřuje jeho nebarevnost za normálních podmínek. Pokud je CVL užit ve směsi s elektron-akceptorovou sloučeninou, vykazuje termochromní chování [4], barvivo je tedy donorem elektronu. Když je laktonový kruh otevřen, je barvivo ve svém bezbarvém stavu. Tento stav může být způsoben adicí protonu nebo zvýšením polaritu v matricovém systému [13].

Lakton krystalové violeti (obrázek 2) má tedy dvě formy. Forma první (a) s uzavřeným laktonovým kruhem je bezbarvá, při otevření tohoto kruhu získává svou barevnou formu intenzivní modré (b). Otevření kruhu může být indukováno adicí protonu nebo zvýšením polaritu či vodíkovou vazbou v prostředí matrice rozpouštědla a vývojky [16, 17]. Při studiu ternárních systémů s CVL jako barvivem, lauryl galátem jako vývojkou a oktadekanolem jako rozpouštědlem bylo zjištěno, že metastabilita barevného komplexu barvivo : vývojka je spojena se dvěma souběžnými interakcemi, a to barvivem : vývojkou a rozpouštědlem : vývojkou. Interakce mezi lauryl galátem a oktadekanolem je v roztaveném stavu slabá a v danou chvíli je silnější interakce mezi lauryl galátem a CVL, kde dochází k tvorbě barevného komplexu [18].



Obrázek 2. Lakton krystalové violeti [11, 19, 20]

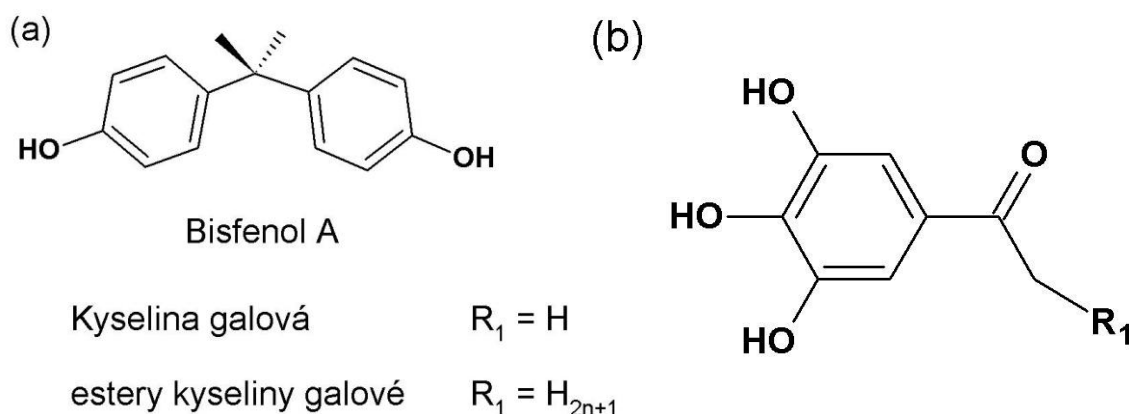
Výzkumy ukázaly, že kolorimetrické vlastnosti TC kompozitu vyplývají z molárních poměrů mezi jednotlivými složkami směsi, tedy barviva, vývojky a rozpouštědla [10]. Při použití CVL jako barviva, bisphenolu A jako vývojky a 1-tetradekanolu jako rozpouštědla, mohou být molární poměry následující (barvivo : vývojka : rozpouštědlo) 1:1:60 až 1:7:60, 1:1:80 až 1:7:80, 1:1:100 až 1:7:100, 1:1:120 až 1:7:120 [13].

Při použití jiného barviva, například fluoranového, vývojky bisphenolu A a rozpouštědla oktadekanolu mohou být molární poměry následující (barvivo : vývojka : rozpouštědlo) 1:1:300, 1:2:300, 1:3:300 a 1:4:300 [10].

1.3.2.2. Vývojka

Vývojkou jsou obvykle slabě kyselé sloučeniny, které napomáhají otevření laktonového kruhu leuko barviva a stabilizují jeho otevřenou formu. Barevná změna nastane, až když je vývojka a barvivo plně rozpuštěno v rozpouštědle [21]. Vývojka, přesněji akceptor elektronu, tedy určuje rovnováhu [22]. Typickými vývojkami jsou bisphenol A, okto p-hydroxybenzoát, methyl p-hydroxybenzoát, 1,2,3-triazol a deriváty 4-hydroxykumarinu, všechny slabě kyselé. Jak již bylo řečeno, slabě kyselé prostředí ovlivňuje vratnou barevnou změnu daného systému, silně kyselé prostředí by pak vedlo k nevratné barevné změně. Tato komponenta ovlivňuje nejen vratnou barevnou změnu, ale také barevnou intenzitu finálního produktu [1].

Bisphenol A (obrázek 4) je používán nejčastěji hlavně pak u termocitlivého papíru, avšak podle posledních výzkumů je pro lidi toxický, naproti tomu galáty toxicitu nevykazují, proto se výzkumy posouvají spíše k systémům s galáty jako vývojkou [17, 23].



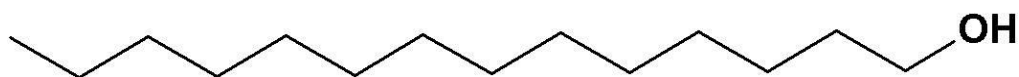
Obrázek 3. Fenolové vývojky: a) Bisphenol A, b) kyselina galová a její možné estery (galáty) [17, 23]

1.3.2.3. Rozpouštědlo

Bod tání rozpouštědla, které je užito ve sloučenině, určuje teplotu, při které dojde k barevné změně vzorku při zahřívání a stejně tak při ochlazování. Nazývá se teplota odbarvení nebo také aktivační teplota [10, 17]. Rozpouštědlo zaujímá 75–95 molárních procent TC systému, čímž právě určuje bod tání celé směsi [21]. Použitá látka pak zprostředkovává tekuté médium, které zajišťuje fázovou separaci vývojky od metastabilní struktury směsi. Pokud je rozpouštědlo silně krystalické, může zajišťovat nukleační jádra pro fázovou separaci vývojky nad teplotou odbarvení, čímž snižuje aktivační energii

pro fázovou separaci. Pokud je vývojka a rozpouštědlo kompatibilní a je přítomný metastabilní agregát barvivo-vývojka, pak se mohou molekuly rozpouštědla začlenit do struktury agregátu spolu s barvivem a vývojkou. Další přídavek rozpouštědla by pak měl vliv na kohezní vlastnosti a stabilitu agregátu. Tato vlastnost může být použita pro snížení teploty odbarvení a zajistit tak fázovou separaci vývojky [4].

Rozpouštědlo je relativně hydrofóbní sloučenina s nízkým bodem tání, která se chová jako médium, ve kterém může barvivo a vývojka interagovat. Jsou to obvykle látky s dlouhým alifatickým řetězcem jako karboxylové kyseliny, amidy a alkoholy (obrázek 5), estery a ethery [1, 16, 17, 21] či parafiny [4]. Konkrétněji jsou to alkoholy s molekulovou hmotností 150 – 500, estery s molekulovou hmotností 150 – 1000, ketony s molekulovou hmotností 150 – 500 a ethery s molekulovou hmotností 150 – 500, např. 1–dodekanol, 1–hexadekanol a butyl stearát. Alkoholy a estery jsou preferované kvůli své stálosti a širokému spektru využití [1].



Obrázek 4. 1-tetradekanol [15, 24].

Alkoholy s větším počtem uhlíků v řetězci ($C_nH_{(2n+1)}OH$, $n > 12$) vykazují polymorfismus stejně jako parafiny a jiné druhy sloučenin s dlouhým alkylovým řetězcem. K jejich vlastnostem patří různé fázové přechody, ke kterým dochází kolem bodu tání. U 1-alkoholů s více jak 12 uhlíky můžeme pozorovat 3 fáze. První jednoklonná fáze β se formuje při nízkých teplotách, kdy je dlouhá osa molekuly téměř kolmo k navazující vodíku, vázaného planárně ke koncovým hydroxy skupinám. Fáze druhá, γ , může být formována při nízkých teplotách, kdy dlouhá osa molekuly je nakloněna asi o 60° k normále hydroxy skupiny. Třetí, neuspořádaná rotační fáze α , kde je hlavní osa molekuly nakloněna lehce k normále hydroxy skupiny, vykazuje rotaci kolem dlouhé osy molekuly. Tato fáze existuje těsně pod bodem tání a je také známa jako rotační, vysoko entropická nebo neuspořádaná přechodně pevná. Fáze γ je analogická k rotačním fázím pozorovaných u parafinů. Entropie fází alkoholů klesá od S_γ po $S_{\text{kapalné}}$ tedy $S_\gamma < S_\beta < S_\alpha < S_{\text{kapalné}}$. Polymorfismus 1-alkoholů není v literatuře dostatečně popsán, nicméně konsenzus většiny autorů vyvodil následující. Fáze β je termodynamicky stabilní, nízkoteplotní fáze pro 1-dodekanol, 1-tetradekanol a alkoholy s větším počtem uhlíků v řetězci než je 12.

Pro alkoholy s počtem uhlíků v hlavním řetězci větší než 14 je γ fáze termodynamicky stabilní nízkoteplotní fází, ačkoliv metastabilní fáze β je pozorována v 1-hexadekanolu a 1-oktadekanolu. Jak roste délka řetězce, interakce obalu bočního řetězce se stává dominantní a γ fáze je termodynamicky stabilnější. Fáze α byla pozorována u alkoholů s uhlíkovým řetězcem delším než 13, dává tak látce průhledný voskovitý vzhled v porovnání s opacitním vzhledem nízkoteplotních pevných fází. Přechod α fáze do nízkoteplotní uspořádané fáze vyžaduje růst jader a vykazuje tak sub-chlazení. Toto sub-chlazení může být podpořeno obsahem nečistot nebo směsmi s dalšími alkoholy, které pak vedou k dramatickému zvýšení zdánlivé stability α fáze [4]. Úroveň ztráty barevnosti koresponduje se ztrátou fáze α , čímž naznačuje, že neuspořádaná α rotační fáze je ovlivněna formací barevného komplexu vývojka : barvivo [25].

Termodynamické vlastnosti 1-alkoholů

1-tetradekanol prochází změnou z nízkoteplotní β fáze do fáze α při 311,2 K s entalpií přechodu o 23,8 kJ.mol⁻¹, přičemž kdyby byl temperován při nízkých rychlostech ohřevu, bude vytvářet γ fázi. Při rychlostech menších než 0,03 K.min⁻¹ se projevuje přechod β - γ , entalpie přechodu je velice malá a to kolem 1,8 kJ.mol⁻¹. Tento přechod je však nahrazen přechodem β - α při 311,2 K při vyšších rychlostech ohřevu (Tabulka 1)[4].

Tabulka 1. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů, pozorované u 1-tetradekanolu [4]

$\Delta H/(kJ.mol^{-1})$	Počáteční fáze	Finální fáze
1,8	Krystalická, β	Krystalická, γ , metastabilní
23,8	Krystalická, β	Krystalická, α
25,1	Krystalická, α	Kapalná

Přechod u stabilní nízkoteplotní fáze pro 1-hexadekanol, tedy z γ do metastabilní β fáze, je velice pomalý a není pozorován většinou autorů (Tabulka 2). Obdobně u 1-oktadekanolu je pozorován přechod γ - α a přechod z α do kapalné fáze (Tabulka 3) [4].

Tabulka 2. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů pozorované u 1-hexadekanolu

$\Delta H/(kJ.mol^{-1})$	Počáteční fáze	Finální fáze
33,06	Krystalická, α	kapalná
21,7	Krystalická, γ	Krystalická, α

Tabulka 3. Termodynamické vlastnosti fázových přechodů pozorované u 1-oktadekanolu

$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Počáteční fáze	Finální fáze
25,6	Krystalická, γ	Krystalická, α
41,07	Krystalická, α	Kapalná

1.3.3. Vícekomponentní systémy

Vícekomponentní systémy se využívají u multibarevných triček, populárních v devadesátých letech 20. století. U těchto multibarevných termochromních triček je využíván prakticky stejný princip jako u tříkomponentních systémů, avšak s jedním rozdílem, a tím je přidaná sůl. Soli při vyšších teplotách disociují na volný amin a karboxylovou kyselinu, čímž se pH zvyšuje a nutí tak barvivo zaujmout svoji nebarevnou formu uzavřeného kruhu. Díky použití druhého barviva, které na změnu teploty nereaguje, se barva mění od barvy smíšené (obě barviva jsou aktivní) při nižších teplotách, po barvu pozadí, tedy druhého barviva při teplotách vyšších [1].

1.4. Enkapsulace

Mikroenkapsulace nebo enkapsulace je ve své podstatě vytváření ochranného obalu kolem malých pevných částic, tekutých kapek či plyných bublin, s typickou velikostí od 1 μm do 1000 μm . Proces je velice výhodný, a to kvůli možnosti kombinovat různé termochromní pigmenty. Zvláště pak plní funkci jako ochranný prvek před nepříznivými vlivy okolního prostředí. Většinou se jedná o polymerní vrstvu, která je vytvořena různými technologiemi. Volba technologie se pak odvíjí od požadavků jako adheze s okolním prostředím, velikost částic, tloušťka vrstvičky, teplotní stability a dalších [1]. TC systémy mohou být také přímo uzavřeny v polymerních vláknech či foliích [13, 17].

Využití termochromních materiálů, zvláště pak pigmentů, je závislé na enkapsulování těchto pigmentů kvůli ochraně daného systému před nepříznivými vlivy jeho okolí. V této jedné enkapsuli je uzavřen celý zmiňovaný systém pigmentu, tedy leuko barvivo, rozpouštědlo a vývojka. Enkapsule u TC systému má poměrně větší velikost, pohybuje se od 3 μm do 5 μm [7]. Velikost pigmentů u procesních tiskových barev se oproti tomu pohybuje od 0,1 μm do 2 μm [26]. Obal systému dále musí také odolat mechanickým vlivům, a to při fázi míchání s pojivem dané tiskové barvy [7]. Polymerní schránka mikrokapsule

je zejména z epoxidových či melaminových pryskyřic [3]. Dalším materiálem pro schránku může být například poly(metyl metakrylát) ve formě nanovláken [27]. Větší pigmentové kapsule se hodí pro techniky jako sítotisk a menší pak pro ofset a další techniky, kdy jsou kapsule vystaveny větším smykovým silám v průběhu tisku [3]. Enkapsulované systémy občas v komerčních barvách obsahují i zbytky neenkapsulovaného systému, který může mít na barvu nepříznivý vliv [7]. TC enkapsulované pigmenty jsou dodávány ve formě pasty nebo jako vysušené preparáty, které jsou přidávány do systému, například vodou ředitelných barev až před tiskem.

U samotného tisku se pak pro zlepšení vlastností doporučuje tisknout na tmavý až černý podklad. Je vhodné také zmíněné barvové vrstvy lakovat kvůli světlostálosti a ochraně proti oděru [5].

1.5. Stabilita termochromních barev a pigmentů

Termochromní tiskové barvy jsou známy pro svou nestabilitu pod vlivem různých vnějších podmínek. Podmínky jako je teplota a vystavení světelnému záření mají na stálost těchto pigmentů, potažmo tiskových barev, největší vliv. Dochází k degradaci dynamiky jejich kolorimetrických vlastností, avšak na barevnou hysterezi se účinky různí. Tyto účinky na tepelnou a světelnou stabilitu mají různý původ [3].

1.5.1. Stabilita při účincích tepla

Teplotní stabilita TC barev vychází z jejich vnitřní fyzikální povahy. Při zahřívání dochází v mikrokapsuli ke změně skupenství, tedy i změně objemu kompozitu. Kompozit se při zahřívání roztahuje a při ochlazování opět smršťuje, kapsule je tedy zprvu vystavena vnitřnímu tlaku, dojde tak k roztažení povrchu. Při následném ochlazení se povrch kapsule opět zmenší, což má za důsledek popraskání povrchu, který při opakovaném procesu zahřívání a zchlazení může vést k jeho barevné degradaci. Polymerní schránky mohou také praskat a uvolňovat tak termochromní kompozit. Čím vyšší bude tedy teplota, na kterou vzorek zahřejeme, tím více dojde k poškození kapsule a potažmo k většímu vlivu na barevný charakter vzorku [3]. Ve všech stavech při zahřívání mají TC pigmenty jen dočasnou stabilitu, a to asi 10 hodin [28].

1.5.2. Stabilita při účincích světla

Malá stabilita při vystavení světelnému záření vychází z nestability samotného termochromního kompozitu. Tento jev je u leuko barviv a organických TC pigmentů řešen absorberem záření, které efektivně zabraňuje fotodegradaci [3].

1.6. Využití termochromních barev a pigmentů

Využití TC pigmentů má velice široké pole působnosti, proto budou uvedeny jen některá.

Termochromní barvy se v široké škále uplatňují v obalovém průmyslu, ochranných prvcích a marketingu. Mohou mít aktivační teplotu od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jsou dostupné pro všechny hlavní typy tiskových barev, jako jsou barvy vodou ředitelné, rozpouštědlové a UV vytvrditelné. Dají se použít pro potisk všech materiálů jako papír, umělé hmoty, kov i textilie. Je třeba se však vyhnout pojivům, rozpouštědlům a vlhčícím roztokům s kyselou povahou užívaných při ofsetovém tisku a také některých potiskovaných materiálů s kyselou povahou [3].

Enkapsulované TC pigmenty mohou být dále přidány do pestrých barev, což vede k výslednému efektu změny barevného odstínu, nikoliv k úplnému odbarvení na tisku. Výrobce barev může například formulovat zelenou barvu smícháním žluté konvenční barvy a modré termochromní barvy, která ohřevem vejde do bezbarvé formy. Ve studeném stavu je tisk zelený a po zahřátí se stane žlutým [5, 29, 30]. Výrobou termochromních pigmentů i tiskových barev se zabývá celá řada firem s celosvětovou působností, např. H.W. Sands Corp. (USA), LCR Hallcrest (UK), SICPA (CHE) a Matsui international, Inc (USA) [5, 29]. Tloušťka barvové vrstvy ovlivňuje teplotu začátku barevných změn. Čím silnější vrstva, tím vyšší teplota je k barevnému přechodu potřeba. Příliš silná vrstva může způsobit, že místo jasných barev se objeví barvy mléčně zakalené. Širokému užití TC tiskových barev brání v současné době jen jejich vysoká cena. Jsou dostupné pro všechny tiskové techniky a nabídka pokrývá širokou škálu barevných odstínů a teplotních intervalů s možností vratných či nevratných změn. Mohou se uplatnit např. ve formě indikátorů teploty nápojů a tekutin, pro potisk obalů nebo etiket na lahvích studených nápojů nebo k indikaci teploty horkých nápojů (obrázek 6) [4, 5]. Podle teploty je zde vizuálně viditelné nebezpečí popálení, proto je lze využít pro barvení textilu (obrázek 6), např. oblečení na vaření či u jídelních příborů [4]. Dále se dají využít u výstražných cedulí, kde se varovný nápis objeví po překročení nízké hraniční

teploty, kdy může docházet k tvorbě náledí [1]. Mohou také plnit funkci ochranného a kontrolního prvku (ochrana tiskovin, jako jsou poukázky na nákup zboží, vstupenky, jízdenky, lékařské předpisy, apod., s využitím TC barev s přechodem při 35 °C, identifikovatelných dotykem ruky). Dynamické reklamy používané k propagaci mohou naplno využít potenciálu a zajímavosti TC barev (panely, upoutávky, plakáty, atd., proměňující barevný charakter podle teploty prostředí).

Existují i pigmenty s nevratnou barevnou změnou, tyto se pak využívají při přepravě potravin, kdy identifikují nejvyšší teplotu, které bylo zboží vystaveno [5].



Obrázek 5. Příklady použití TC systémů: a) plechovka s indikačním pruhem teploty pro konzumaci [31], b) textil obarvený TC barvou [32], c) hrnek s indikací teploty [33].

1.7. Kolorimetrie

Kolorimetrie je obor zabývající se hodnocením barvy s ohledem na vjem lidského oka, je však nutné pro něj definovat standardní podmínky jako je standardní pozorovatel a zdroj světla, z kterých vychází jednotlivé barvové prostory [5].

Pro standardizaci kolorimetrického hodnocení je tedy nutné nejprve objektivně stanovit spektrální citlivost oka. Byl tedy stanoven standardní pozorovatel, jehož barevné vidění je popsáno statistickým průměrem spektrálních citlivostí oka sedmnácti testovaných osob, nezátížených poruchou barvocitu. Při experimentu bylo jejich úkolem aditivním mícháním tří monochromatických světél ve vhodném poměru získat barvu odpovídající barvě světla určité vlnové délky. Na základě těchto experimentů stanovila komise CIE tři spektrální funkce, tzv. trichromatické členitele pro standardního dvoustupňového pozorovatele. Tyto funkce popisují barevné vidění pozorovatele při pozorování objektu pod zorným úhlem 2° , kterým je na sítnici vymezena žlutá skvrna. Pro pozorovatele se zorným úhlem 10° definovala komise lehce pozměněné trichromatické členitele. Zorný úhel 10° zahrnuje na sítnici i okolí žluté skvrny [5, 26].

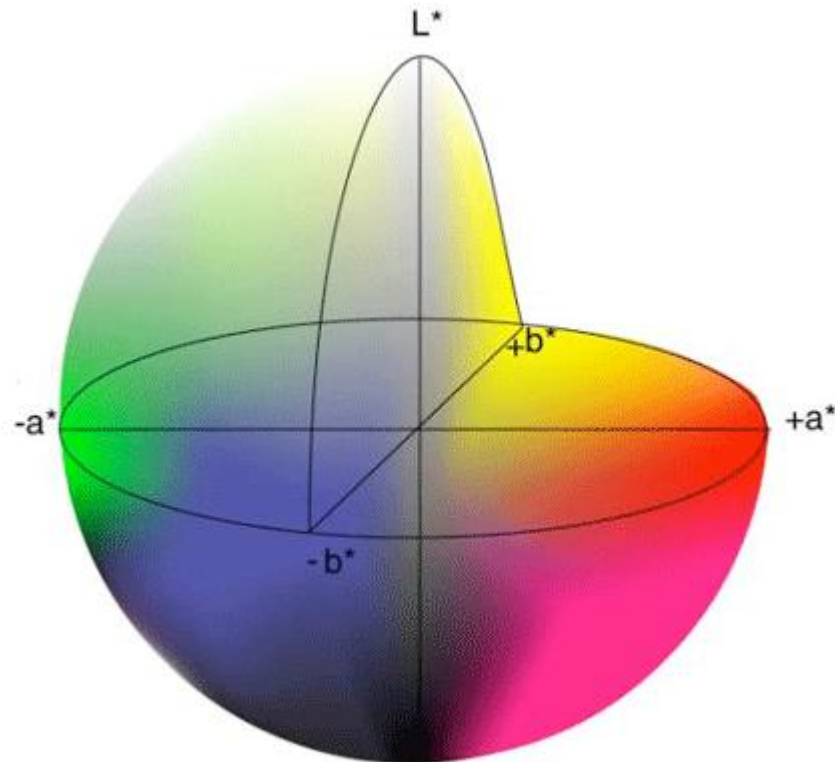
Mezinárodní komise pro osvětlení CIE definovala několik standardních světelných zdrojů, pro které stanovila spektrální charakteristiky. Mimo jiné jsou to hlavně zdroje D_{50} , D_{65} a D_{75} , jejichž záření odpovídá dennímu světlu o určité teplotě chromatičnosti (vychází z absolutně černého tělesa, je to tedy teplota na kterou musíme zahřát absolutně černé těleso, aby vyzářilo spektrum určitého zdroje světla; teplota v Kelvinech). D_{50} má pak teplotu 5000 K. Takto standardizované zdroje slouží k zajištění definovaných světelných podmínek [5].

1.7.1. Barvové prostory

Spektrální barvy lze charakterizovat např. hodnotou jasu při dané vlnové délce. Pro popis všech barev včetně barev nespektrálních nebo méně pestrých se často využívá jejich číselné vyjádření v souřadném systému určitého barvového prostoru. Všechny barvové prostory definované pomocí trichromatických hodnot X_0 , Y_0 a Z_0 popisují barvy na základě jejich vnímání lidským zrakem [5].

1.7.2. Barvový prostor CIELab

Barvový prostor CIELab (obrázek 7) je navržen s ohledem na rovnoměrnost rozložení barev, který vyplývá z trichromatických hodnot X_0 , Y_0 , Z_0 a zvolené referenční bílé, zpravidla odpovídající některému ze standardních zdrojů světla (D_{50} , D_{65} , atd.). Vertikální osa tohoto barevného prostoru odpovídá měrné světlosti L^* , která je definována rovnicí 1 a 2 [5, 26].



Obrázek 6. Barvový prostor CIELab [34].

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

Rovnice 1. Rovnice pro výpočet L^* , pokud je $> 0,008856$ [5].

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

Rovnice 2. Rovnice pro výpočet L^* , pokud je $\leq 0,008856$ [5].

Horizontální osy jsou a^* a b^* . Osa a^* odpovídá v záporných hodnotách barvě zelené a v kladných červené. Osa b^* pak odpovídá v záporných hodnotách barvě modré a v kladných barvě žluté. Souřadnice a^* a b^* jsou definovány rovnicemi 3 a 4 na základě trichromatických hodnot [5, 26].

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

Rovnice 3. Rovnice pro výpočet a^* [5].

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

Rovnice 4. Rovnice pro výpočet b^* [5].

1.7.2.1. Způsoby vyhodnocení termochromních systémů

K analýze TC systému se využívají spektra reflektance [6]. Barevná denzita v závislosti na teplotě je jedním z dalších hojně využívaných parametrů při hodnocení TC systémů. Z měření spektra reflektance a jejich CIELab hodnot můžeme vyvozovat dvourozměrné závislosti. Závislost L^* na teplotě T [°C], která vypovídá o jasovém růstu a poklesu při chlazení a ohřívání. Závislost a^* či b^* na teplotě potom vypovídá o barevné změně daného vzorku, při zahřívání a reverzním procesu. Z těchto závislostí je pak možné odečíst charakteristické teploty [13]. Pro přesné měření mohou být vzorky měřeny a temperovány na speciálním, vodou chlazeném bloku a nástavci pro přístroj na měření spektra reflektance, potažmo hodnot CIELab. Vzorek je obvykle nanesen v přesném množství na speciální měděný bíle potažený bloček, který v dostatečné míře zaručuje stejnou tloušťku vrstvy a tedy stejné podmínky pro měření více vzorků [10].

Hysterezní smyčka se dá charakterizovat třemi parametry: teplotou odbarvení, šířkou hysterezní smyčky (měřeno v polovině výšky nejvyšší hodnoty C^* či L^*) a absolutním barevným kontrastem (barevný rozdíl mezi stavem úplně zabarveným a stavem úplně odbarveným). Teplota odbarvení je odečtena v momentě, kdy pokles hodnoty C^* klesne

o víc jak 5 % maximální hodnoty C^* z barevného stavu. Pokud zvyšujeme množství vývojky ve vzorcích, je i jejich absolutní barevný kontrast větší, ale jejich křivka hystereze pak vykazuje zúžení a také vyšší teploty pro odbarvení. Při nejmenším množství vývojky je šířka hysterezní smyčky největší. Tudíž čím více vývojky, tím užší bude smyčka hystereze [10].

Při vyhodnocování vícebarevných směsí se k popisu dá použít vícedimenzionální graf, kde je barva reprezentovaná třemi dimenzemi L^* , a^* a b^* , závislými na teplotě $T [^\circ\text{C}]$ [6].

Kolorimetrické parametry mohou být také použity pro stanovení absolutního barevného kontrastu a šířky hysterezní smyčky, dále může být vypočtena plocha hysterezní smyčky v prostoru CIELab a největší možné odbarvení [13].

1.7.2.2. Barvová odchylka

Pro číselné vyjádření mezi dvěma barvami se definuje barvová odchylka ΔE^*_{ab} podle rovnice 5 [5].

$$\Delta E^*_{ab} = \left(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} \right)^{1/2}$$

Rovnice 5. Rovnice pro výpočet barvové odchylky ΔE^*_{ab} [5].

K takto definované barvové odchylce rovnoměrně přispívají rozdíly hodnot ve všech souřadnicích [5, 26].

1.7.2.3. Kumulovaná barvová odchylka

Pro přesnější a komplexnější popis barvové odchylky při změně teploty se stanovuje kumulovaná barvová odchylka $\Delta E_C(i)$ podle rovnice 6 [13].

$$\Delta E_{C(i)} = \sum_i^n \left[(L_i^* - L_{i-1}^*)^2 + (a_i^* - a_{i-1}^*)^2 + (b_i^* - b_{i-1}^*)^2 \right]^{1/2} \text{ pro } i \geq 2; \Delta E_{C(i)} = 0 \text{ pro } i = 1$$

Rovnice 6. Rovnice pro výpočet kumulované barvové odchylky ΔE_C [13].

Pro plný popis vývinu kumulované barvové odchylky ΔE_C se používá její gradient, k této změně pak přispívají všechny složky kumulované barvové odchylky (Rovnice 7.)

$$\text{grad}\Delta E_C = \nabla\Delta E_C$$

Rovnice 7. Obecná rovnice pro gradient kumulované barvové odchylky ΔE_C .

1.7.2.4. Absolutní barevný kontrast a žlutost

Absolutní barevný kontrast slouží k popisu barevného rozdílu ve statických fázích při temperování TC systémů. Je to barevný rozdíl mezi úplně zabarveným stavem a stavem, kdy dojde k úplnému odbarvení, kde Y (yellowness/žlutost) reprezentuje barevný rozdíl mezi podkladem a úplně odbarveným stavem vzorku [3].

1.7.2.5. Charakteristické teploty

Další možnou charakteristikou TC pigmentů je určení tzv. charakteristických teplot, jsou to T_1 a T_2 , T_3 a T_4 . T_1 je teplota, při které dochází k první markantní barevné změně při zahřátí, T_2 je teplota, při které došlo k barevnému či jasovému ustálení. T_3 je charakteristická teplota při chlazení, a to když dojde opět k první markantní zabarvovací změně a T_4 je teplota po ustálení zpětně nabytého zabarvení vzorku, kdy už k žádné velké změně nedochází. U perfektně fungujících termochromních barev či pigmentů by se měl vzorek vrátit k naprosto stejné barvě po procesu zahřívání a chlazení. Barevná hystereze takového vzorku je pak úplně uzavřená smyčka [7]. Charakteristické teploty je možné odečíst buď podle nárůstu a poklesu ΔE_C , gradientu ΔE_C či jedné ze složek L^* , a^* , b^* v závislosti na teplotě T [$^{\circ}C$].

1.7.2.6. Vyhodnocení v barvovém prostoru CIELCh

Další alternativní možností reprezentace barvy je prostor LCh, který vznikne transformací prostoru Lab. Jas je L^* , C^* (rovnice 7) je chroma a h^* (rovnice 8) je odstín. Tento prostor se dá využít pro popis barevnosti TC kompozitu, zejména u benzofluoranového

barviva ji nejlépe popisuje závislost C^* na teplotě T [$^{\circ}\text{C}$], která ve velké míře vychází z teploty a na její výsledek má malý vliv tloušťka měřené vrstvičky TC pigmentu, při fázovém přechodu z pevného na kapalný a zpět [10].

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

Rovnice 8. Rovnice pro výpočet C^* [10].

$$h^* = \text{arctg} \frac{b^*}{a^*}$$

Rovnice 9. Rovnice pro výpočet h^* [10].

1.8. Termická analýza

Termín termická analýza zahrnuje obecně experimentální metody, při nichž jsou analyzovány změny složení a vlastností studovaného systému při tepelném zatížení. Studovanými systémy jsou různé látky popř. jejich směsi v našem případě tříkomponentní termochromní systém. Metodami termické analýzy jsou sledovány změny jejich složení, popř. změny jejich vlastností. V průběhu tepelného zatížení vzorku dochází k vyvolání nebo změně intenzity procesu, např. chemické reakce, rozkladu, dehydratace, fázové přeměně, které mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, uvolňováním nebo spotřebováním energie, změnou vodivosti atd. Podle vlastnosti, jejíž změna je sledována jako funkce teploty se nazývá i příslušná analýza. Tepelné zatížení vzorku probíhá podle určitého programu a může být dynamické (zahřívání nebo ochlazování) nebo statické (při konstantní teplotě v závislosti na čase). V současné době existuje řada termoanalytických metod, mezi nejpoužívanější patří Termogravimetrická analýza, která vychází ze změn hmotnosti látky na teplotě. Diferenční termická analýza, kde dochází k měření rozdílu teplot mezi vzorkem a standardem při ohřevu nebo při chladnutí a diferenční skenovací kalorimetrie, kdy se měří tepelný tok dodávaný do měřené látky tak, aby teplotní rozdíl mezi vzorkem a standardem byl nulový. Základem těchto metod je fyzikální a chemická změna, kterou lze charakterizovat změnou Gibbsovy volné energie (Rovnice 10), kde ΔH je změna entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je změna entropie během děje

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Rovnice 10 Rovnice pro volnou Gibbsovu energii [35].

Každý systém se snaží dosáhnout takového stavu, kterému odpovídá nižší hodnota Gibbsovy volné energie. Jako příklad lze uvést modifikační přeměnu látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty nižší hodnotu Gibbsovy volné energie a je tedy stabilnější. K vytvoření krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné entalpie může dojít při ohřevu i přes jednotlivé mezistupně. Jedny z hlavních dějů jsou děje endotermické, mezi jejichž fyzikální procesy patří tání, vypařování, sublimace a děje exotermické ke kterým patří krystalizace [35].

Fázové přechody termochromních systémů a jeho komponent mohou být zkoumány právě pomocí diferenční skenovací kalorimetrie.

1.8.1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Měření pomocí diferenční skenovací kalorimetrie je jedna ze standardních metod pro studium materiálů s fázovým přechodem (Phase change materials; PCM) [36]. PCM materiály existují nejméně ve dvou rozdílných fázích, a to jako amorfni fáze či krystalická, kde pak může opakovaně docházet přechodům z jedné fáze do druhé [37]. DSC zprostředkovává přesnou informaci o teplotním rozsahu fázové změny, tedy tání či krystalizace. Zprostředkovává také informaci o entalpii jako funkci teploty. DSC kalorimetrie pak můžeme dělit podle principu měření na tepelně vodivostní (Heat flux) a kompenzační. Tepelně vodivostní má podobný princip měření jako diferenční termální analýza, teplotní rozdíl vzorku a referenční nádoby je zde měřen přesně a může být pak převeden na signál tepelného toku (Heat flux), proto může být tepelný přenos ve vzorku odečten kvantitativně, což je často používáno u PCM pro určení vztahu mezi teplotou a nabitím či vybitím tepelného toku vzorku [36].

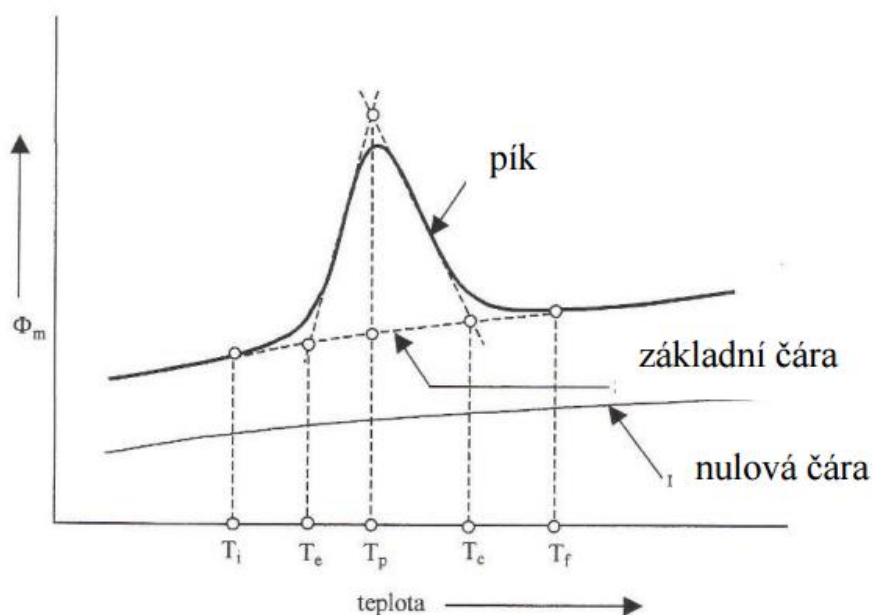
Diferenční skenovací kalorimetrii řadíme mezi termoanalytické metody. Využívá se zejména pro studium fázových přechodů a transformací pevných látek a též může být použita pro studium kinetiky různých procesů. Principem je měření rozdílů v množství tepla potřebného ke zvýšení teploty vzorku a reference jako funkce teploty. Referencí může být inertní materiál, jako je například alumina, v současné době se ale již výhradně používá jako reference prázdný hliníkový kelímek.

Rozlišujeme dva typy DSC přístrojů, z hlediska způsobu detekce kalorimetrického signálu, a to tzv. tepelně vodivostní a kompenzační DSC přístroje. Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Základem jsou dvě oddělené měřicí cely a dva tepelné zdroje, oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. Pokud v měřeném vzorku začne probíhat endotermní reakce, je teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem vynulován dodáním energie do měřeného vzorku. A naopak, pokud probíhá exotermní děj, je teplota měřeného vzorku vyšší oproti referenčnímu. K vyrovnání teplot dochází dodáním méně energie do měřeného vzorku oproti referenčnímu. V obou vzorcích zůstává stejná teplota díky kompenzaci příkonu. Měřenou veličinou je elektrický příkon (tzv. mikropřihřev), který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Křivka DSC je pak závislostí $da / dt = f(t)$, kde a značí tepelnou energii. Skutečná rychlost procesu da/dt je přímo úměrná měřenému tepelnému toku. Konstantou úměrnosti je pak celková volná Gibbsova energie ΔH [38-40].

Tento typ DSC zařízení umožňuje zaznamenat velmi citlivé změny teploty a je vhodný ke sledování izotermních dějů. DSC křivka obsahuje píky, které jsou opačně orientované vzhledem k ose x.

DSC s tepelným tokem funguje tak, že oba vzorky, referenční i měřený, jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech ve společné kalorimetrické cele. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot analyzovaného a referenčního vzorku, které jsou spojeny tepelným mostem. Při změnách teploty v měřeném vzorku, které jsou způsobené endotermními nebo exotermními ději, je rozdíl teplot zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku a je považován za úměrný rozdílu teplot. V případě tepelně vodivostního DSC přístroje měříme závislost teplotního rozdílu vzorku a reference ΔT na teplotě vzorku. Tento signál se poté konvertuje a registruje jako tepelný tok [35].

U DSC je možné využít vysokou rychlost ohřevu (0,5 až 80 °C/min). Plocha píků je přímo úměrná teplotě uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci a výška píků je přímo úměrná rychlosti reakce. Charakteristické pojmy DSC křivky jsou vyznačeny v grafu 2. Nulová čára je křivka naměřená s prázdným zařízením, tj. bez vzorků a bez misek nebo bez vzorků s prázdnými miskami, T_i je počáteční teplota píku, T_e je extrapolovaný počátek, T_p je maximální teplota píku, T_c je extrapolovaný konec, T_f je teplota konce píku.



Graf 2. Popis DSC termogramu [35].

Kinetické přechody (vypařování, rozklad, aj.) posunou píky k vyšším teplotám při vyšší rychlosti. Vyšší rychlost ohřevu zvyšuje citlivost, ale opět snižuje možnost rozlišení dějů. U DSC křivek lze hodnotit, zda jde o exotermní nebo endotermní děj, tvar píku, zda je děj doprovázen změnou hmotnosti, apod. Diferenční skenovací kalorimetrií jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů. Tato metoda je využívána při výrobě skla, keramiky, farmaceutik, plastů, polymerů, potravin atd. Nejčastěji jsou studovány následující děje: tání, krystalizace, teploty skelného přechodu a oxidační stabilita [35].

Proces krystalizace je charakterizován přeuspořádáním atomů do pravidelné struktury, což vede ke snížení hodnoty Gibbsovy energie na minimum, tzn. Že daný systém se nachází v termodynamicky stabilním stavu. To má za následek to, že v přírodě dochází ke krystalizaci spontánně. Jde o děj, který probíhá na rozhraní dvou fází. Látka začíná krystalizovat. Jestliže se tavenina pomalu ochlazuje nebo se amorfni materiál zahřívá na krystalizační teplotu. Vznik nukleí (krystalizačních zárodků) a růst krystalů jsou dvě následné fáze krystalizace [41].

Rovnice 11 představuje kinetickou rovnici pro krystalizační pík DSC, kde Φ je tepelný tok, ΔH je krystalizační entalpie, A pre-exponenciální faktor, E zdánlivá aktivační energie, R univerzální plynová konstanta, T je teplota a $f(\alpha)$ je výraz pro kinetický model, kde α vyjadřuje konverzi [42].

$$\Phi = \Delta H \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

Rovnice 11. Kinetická rovnice pro DSC pík [42].

V prvním kroku kinetické analýzy bývá vypočtena zdánlivá aktivační energie E .

Pro tyto výpočty je dále možno použít například jednu ze tří nejpoužívanějších metod, a to metoda Kisingerova, Friedmanova či Kissinger-Akahira-Sunose [42].

Z obecnějšího hlediska se dají popsat děje přes tepelné kapacity pro vzorek C_S a referenční vzorek C_R . Podle rovnic 12 a 13, kde Q_R a Q_S je přijaté teplo a C_S a C_R je tepelná kapacita látky.

$$Q_S = C_S \frac{dT}{dt}$$

Rovnice 12. Rovnice pro přijaté teplo Q_S [4].

$$Q_R = C_R \frac{dT}{dt}$$

Rovnice 13: Rovnice pro přijaté teplo Q_R [4].

Pokud je tepelná kapacita pro R a S shodná, pak $\Delta T_{SR}=0$. Pokud v látce dochází k tepelným změnám v důsledku změny entalpie, tak se tepelná kapacita C_S pro vzorek značně mění. Pokud tedy dochází k endotermickému jevu je $C_S > C_R$ a je proveden mikroohřev pro vzorek S . Pokud dojde k exotermnímu jevu pak $C_S < C_R$ a dojde k mikroohřevu referenčního vzorku R . Rozdíl v takto dodané energii se pak odráží v naměřených datech a výsledný signál pro DSC se dá vyjádřit podle Rovnice 14.

$$\text{Signál} = Q_s - Q_R = C_S \frac{dT}{dt} - C_R \frac{dT}{dt} = (C_S - C_R) \frac{dT}{dt}$$

Rovnice 14. Rovnice pro vzniklý signál [4].

Je téměř nemožné dosáhnout přesné shody pro tepelné kapacity vzorku a reference. Většina termogramů má lineární průběh dokud nedojde ke změně kapacity, potažmo entalpie, kdy následkem je pík, který charakterizuje endotermní nebo exotermní děj. Volná Gibbsova energie může být pak vypočtena jako integrál plochy pod tímto píkem [4].

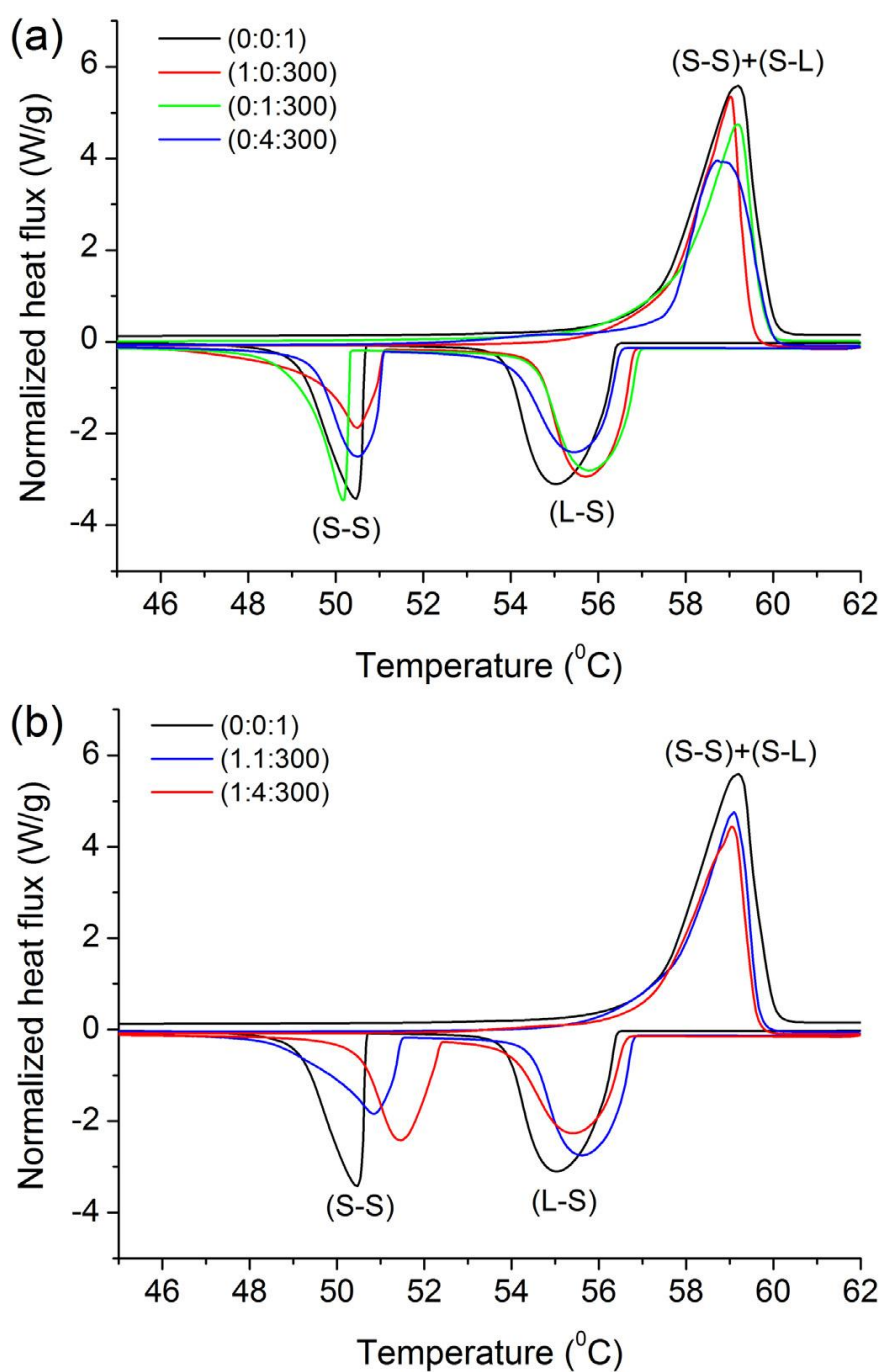
1.8.1.1. Fázové přechody u termochromních systémů

Největší vliv na fundamentální termální vlastnosti termochromního systému má právě rozpouštědlo, které v největší míře určuje fázovou změnu [10]. Termální analýza v případě tetradekanolu jako rozpouštědla vykazuje velký endotermický pík při procesu zahřívání a exotermický pík při chlazení je pak většinou rozdělen na dva menší [43]. Příklady termogramů pro termochromní systém jsou v grafu 3 a) a b). Jedná se o tříložkový termochromní systém, skládající se z benzo-fluoranového barviva (BF), bisphenolu A (BA) jako vývojky a oktadekanolu (OD) jako rozpouštědla. Měření bylo provedeno pro různé směsi s různými poměry komponent (BF:BPA:OD), byly použity jednosložkové i binární systémy pro lepší rozlišení fázových přechodů jednotlivých komponent. Rychlost teploty byla 2°C/min.

Přechod z pevného stavu do kapalného (S-S)+(S-L) se při zahřívání překrývá, což znamená, že došlo k odbarvení a fázové změně u celého systému při endotermálním jevu. Obecně bylo tání celého systému určeno hlavně rozpouštědlem a jen málo ovlivněno barvivem či vývojkou. K největším rozdílům docházelo při ochlazování a krystalizaci, tedy

při jevu exotermním. Krystalizace probíhala ve dvou krocích. První fáze přechodu z kapalného do pevného (L-S) probíhala adekvátně ke krystalizaci samotných komponentů a binárního systému. Druhá fáze přechodu do úplně pevného, tedy zabarveného stavu pak probíhala rozdílně, kde větší obsah vývojky v tříkomponentním systému posunul teplotu krystalizace.

Z DSC termogramů lze vyčíst, že jednotlivé komponenty se do určité míry vzájemně ovlivňují a že zpětná krystalizace probíhá ve dvou krocích [10].



Graf 3. Příklad možného termogramu termochromního systému s rychlostí temperace 2 °C/min.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Téma této práce je sledování dynamické změny barevnosti termochromních vzorků ve vztahu k jejich fázovým změnám. K vytvoření reversibilního termochromního systému je zapotřebí tří komponent. Jsou to barvivo, vývojka a rozpouštědlo. V případě této práce byly zkoumány dva druhy termochromních systémů. Oba druhy obsahovaly stejné barvivo, lakton krystalové violeti (CVL), a vývojku benzyl paraben (BP). Systémy se však lišily obsahem rozpouštědla, které bylo v prvním případě kyselina laurová (LA) jako zástupce karboxylových kyselin s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, která není tak často vyhodnocována jako ternární systém v kombinaci s benzyl parabenem jako vývojkou. V případě druhém byl jako rozpouštědlo použit 1-tetradekanol (TD) z řady alkoholů s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem a z literatury známými termodynamickými vlastnostmi, konkrétně pak různými krystalickými fázemi. Tato práce se zabývá porovnáním dynamické změny barevnosti ve vztahu k jejich fázovým změnám, kdy hlavním předpokladem je, že teploty jednotlivých fázových přechodů budou korespondovat se změnou kolorimetrickou. Rychlost ohřevu ovlivňuje termodynamické vlastnosti celého systému, měření tedy bylo provedeno pro tři rychlosti ohřevu.

2.1. Metody a materiály

Bylo připraveno celkem 24 vzorků pro DSC analýzu a 10 vzorků pro kolorimetrická měření. Vzorky pro DSC analýzu zahrnovaly pro vyhodnocení jak samotná rozpouštědla, tak jejich binární systémy s vývojkou a barvivem. Molární poměr rozpouštědla pro sadu první s kyselinou laurovou, byl vždy 200. Molární poměr rozpouštědla pro sadu druhou, s 1-tetradekanolem byl vždy 100. Binární systémy vývojka : rozpouštědlo pak byly připraveny s molárním poměrem vývojky 2, 4, 6, 8 a 12. Binární systémy barvivo : rozpouštědlo v poměrech 1:100 pro 1-tetradekanol a 1:200 pro kyselinu laurovou.

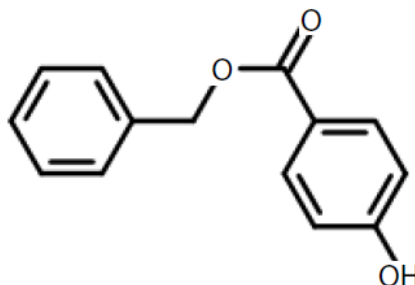
Ternární systémy byly vytvořeny s poměrem barviva 1, vývojkou 2, 4, 6, 8 a 12 a rozpouštědly 100 pro 1-tetradekanol a 200 pro kyselinu laurovou.

2.1.1. Barvivo

Barvivem, které bylo použito, je lakton krystalové violeti (CVL). Jedná se o spirolakton a jeho systematický název je 3,3-bis(p-dimethylaminofenyl)-6-dimethylaminoftalid. Výrobce je TCI (Tokyo Chemical Industry), látka má čistotu >95 %, nebyla dále čištěna a je ve svém elementárním stavu bez zbarvení (Obrázek 2).

2.1.2. Vývojka

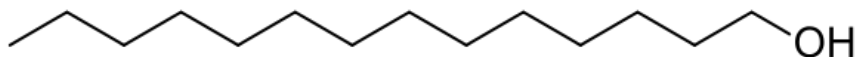
Jako vývojka byl použit benzyl paraben (BP), systematicky benzyl-4-hydroxybenzoát, o čistotě >99 % od výrobce TCI (Tokyo Chemical Industry), který nebyl dále čištěn.



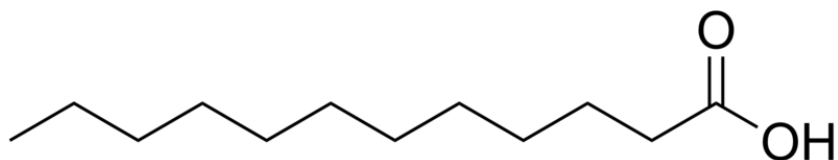
Obrázek 7. Benzyl paraben

2.1.3. Rozpouštědlo

Rozpouštědlo, které zaujímá 75–95 mol.% z celkové směsi, určuje zejména bod tání celého systému. Typicky to bývají polární sloučeniny s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem jako amidy, alkoholy, estery a ethery. V jednom případě byl použit 1-tetradecanol (TD) (obrázek 8). V případě druhém kyselina laurová (kyselina dodekanová; LA) (Obrázek 9). Obě látky byly od výrobce TCI o čistotě > 99 % bez dalšího čištění.



Obrázek 8. 1-tetradecanol



Obrázek 9. Kyselina laurová

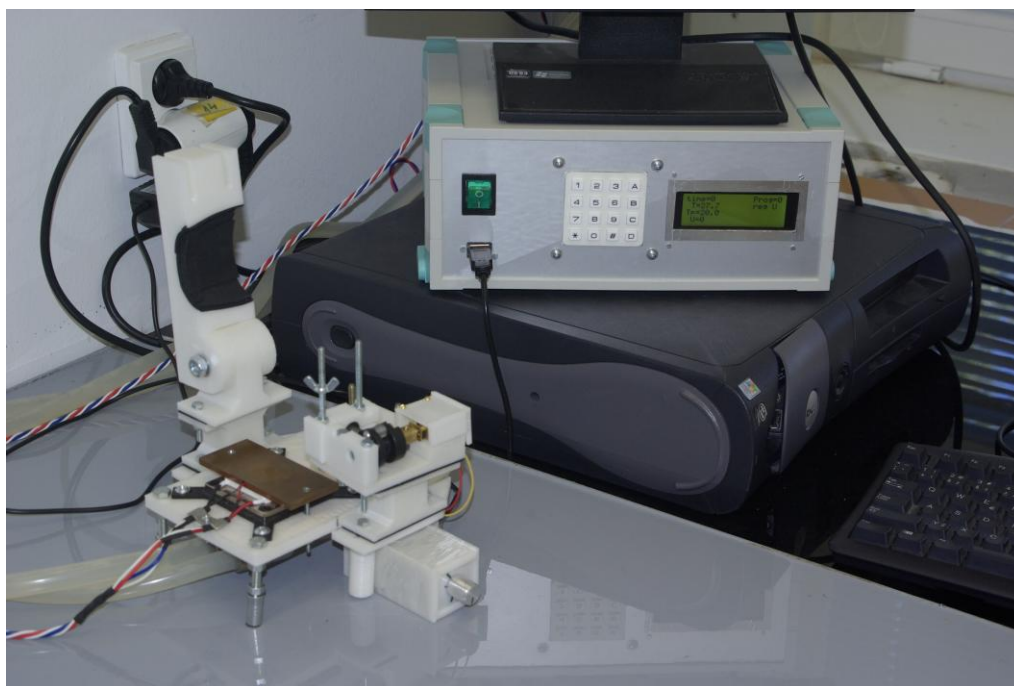
2.1.4. Příprava vzorků

K přípravě vzorků byly použity kádinky s včelkou o objemu 50 ml, analytické váhy, temperační zařízení IKA C-MAG HS7 s kontrolovatelnou teplotou. Dále zařízení s míchadlem s volitelnými otáčkami Velp Scientifica Stirrer DLS. Vzorky byly připravovány ve čtyřech krocích. V prvním kroku bylo rozpuštěno barvivo v matrici rozpouštědla podle příslušných navážek, dle zvolených molárních poměrů. K rozpuštění docházelo při zahřátí nad 100 °C, tedy nad bodem tání rozpouštědla a do úplného rozpuštění barviva v matrici, dokud nebyl roztok čirý. V kroku druhém byla přidána příslušná navážka vývojky, v našem případě se jednalo vždy o benzyl paraben, opět do úplného rozpuštění. Následně v třetím kroku byl systém chlazen na aluminiové fólii při pokojové teplotě, systémy byly v posledním kroku nadrceny v achátové misce s tloučkem na drobnější aglomeráty vhodné pro další měření daného systému.

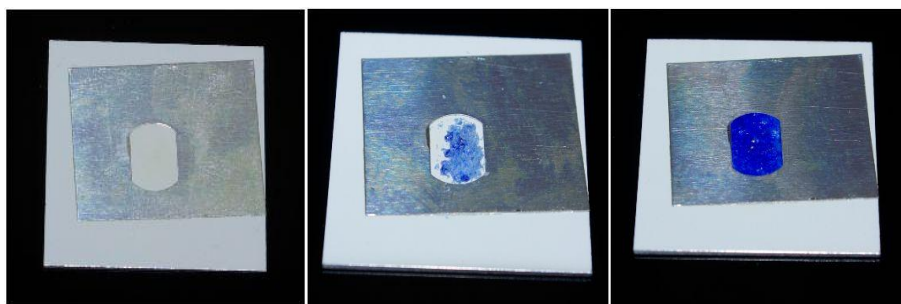
2.2. Měření barevnosti

K ohřívání a ochlazování vzorků k měření bylo použito vodou chlazené temperační zařízení, pracující na principu Peltierova článku (Obrázek 10), na kterém byla umístěna destička s bílým povlakem a samotným vzorkem (Obrázek 11). K zajištění konstantní vrstvičky systému byla použita kyveta vytvořená z hliníkového výřezu pro prostor na vzorek přilepená na zmiňovanou destičku s bílým povlakem, po roztavení vzorku bylo přiloženo mikroskopické sklíčko, aby došlo k uzavření kyvety a vytlačení přebytku vzorky mimo kyvetu. Touto cestou byla zajištěna rovnoměrnost vrstvy i množství daného vzorku. Po ztuhnutí bylo sklíčko sejmuto a přistoupilo se k samotnému měření.

Pro měření kolorimetrických hodnot byl použit spektrofotometr i-One Pro (X-Rite) (Obrázek 12.), umístěn na speciálním nástavci pro temperační zařízení (Obrázek 13). K vyhodnocení byl pak použit program Microsoft Office Excel, do kterého byly hodnoty přímo importovány z programu Gretag Key Wizard V2.5, zároveň byly zaznamenávány teploty a jím odpovídající čas pomocí programu Peltier.



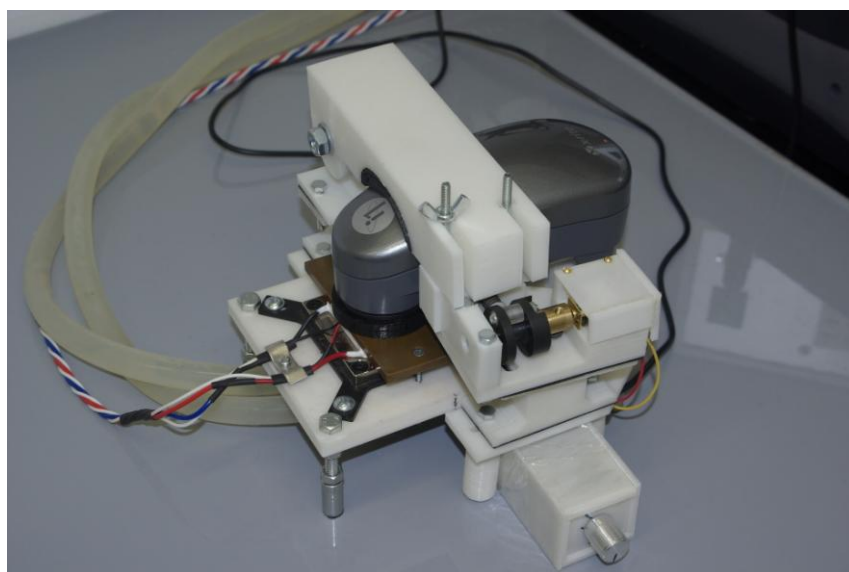
Obrázek 10. Snímek temperačního zařízení s ovládacím panelem a nástavcem pro spektrofotometr.



Obrázek 11. Snímky bíle potažené destičky pro měření vzorků. Na prvním snímku prázdná destička, na druhém je vzorek na destičce před přetavením, na třetím snímku vzorek v po roztavení.



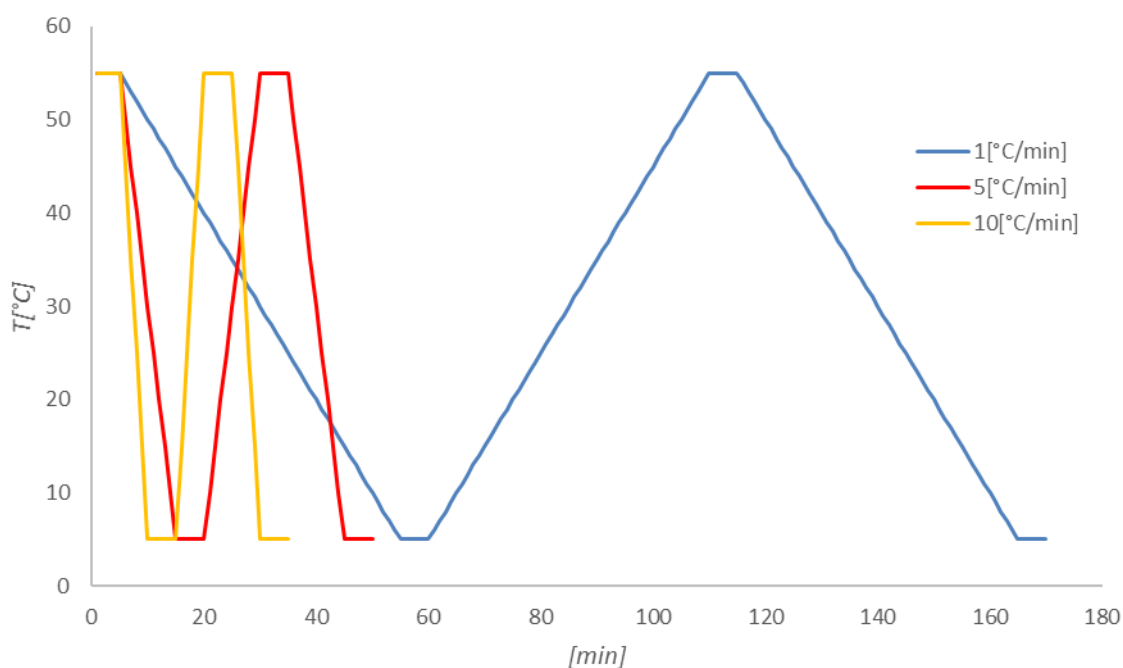
Obrázek 12. Spektrofotometr i-One.



Obrázek 13. Temperační zařízení s upnutým spektrofotometrem.

2.2.1. Příprava temperačního programu Peltierova článku

K záznamu měření byly vytvořeny tři teplotní režimy pro Peltierův článek, a to 1 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min v rozsahu od +5 °C do +55 °C. B.t. 1-tetradekanolu je +35–39 °C a b.t. kyseliny laurové je +44–46 °C, tento rozsah teplot je proto dostačující. Pro Peltierův článek byla možnost volby časování, přivedeného napětí či teploty. Všechny tyto hodnoty jsou pak zaznamenávány prostřednictvím samotného programu, který je exportuje do Microsoft Office Excel. K vytvoření samotných režimů bylo nejprve provedeno měření rozsahu teplot pro přivedená napětí. Následně byl nalezen čas pro dané napětí splňující podmínky gradientu změny teploty u každého teplotního režimu. Došlo tedy k vytvoření teplotních závislostí na čase pro jednotlivé režimy (Graf 4). Po každém procesu temperování byl vzorek ustálen na konstantní teplotě po dobu 5 minut a to kvůli vyrovnání termodynamiky procesu ohřevu/chlazení potažmo tání/krystalizace.



Graf 4. Teplotní závislosti na čase pro režimy 1 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min.

Tyto režimy byly aplikovány pro kolorimetrická měření, pro každý vzorek. Teplotní režimy odpovídají i režimům pro DSC.

2.2.2. Kolorimetrické měření

Měření kolorimetrických hodnot bylo prováděno pomocí spektrofotometru, který byl připojen k počítači. V nastavení programu Gretag Macbeth pak byly vybrány podmínky pro měření, a to 2° pozorovatel, standardní zdroj světla D₅₀ a měření na absolutní bílou. Dále byly vybrány měřené hodnoty jako L^* , a^* , b^* a jim příslušný čas. Spektrofotometr byl před každým měřením nejprve nakalibrován na kalibrační podložce. Kolorimetrické hodnoty byly zaznamenány souběžně se spuštěným teplotním režimem a záznamem hodnot přes program Peltier. Všechny tyto hodnoty byly přímo zaznamenávány pomocí programu Microsoft Office Excel, k záznamu docházelo pomocí automatického zařízení po stlačení tlačítka s možnou volitelností frekvence záznamu. Pro 1 °C/min byly kolorimetrické hodnoty odečítány po 6 vteřinách, pro 5 °C/min po 4 vteřinách a pro 10 °C/min po 2 vteřinách. Nosná destička pro vzorek měla tloušťku přibližně 0,62 mm s tloušťkou nánosu vzorku 0,25 mm a navázkou 8,06 mg.

2.2.3. Vyhodnocení dynamické změny barevnosti

Pro kolorimetrické vyhodnocení TC systémů byly použity hodnoty L^* , a^* , b^* , teplota $T [^{\circ}\text{C}]$ a čas t . Z naměřených dat byly vytvořeny příslušné soubory, z kterých vychází odpovídající datové matice teplot, kumulovaných barvových odchylek ΔEC a jejich gradientu pro ohřev a chlazení prostřednictvím programu MatLab. Závislost gradientu kumulované barvové odchylky ΔEC na teplotě T byla pak použita pro vyhodnocení kolorimetrické. Data naměřená diferenční skenovací kalorimetrií byla vyhodnocena prostřednictvím programu TA Universal Analysis (TA Instrumets) a programu Microsoft Office Excel.

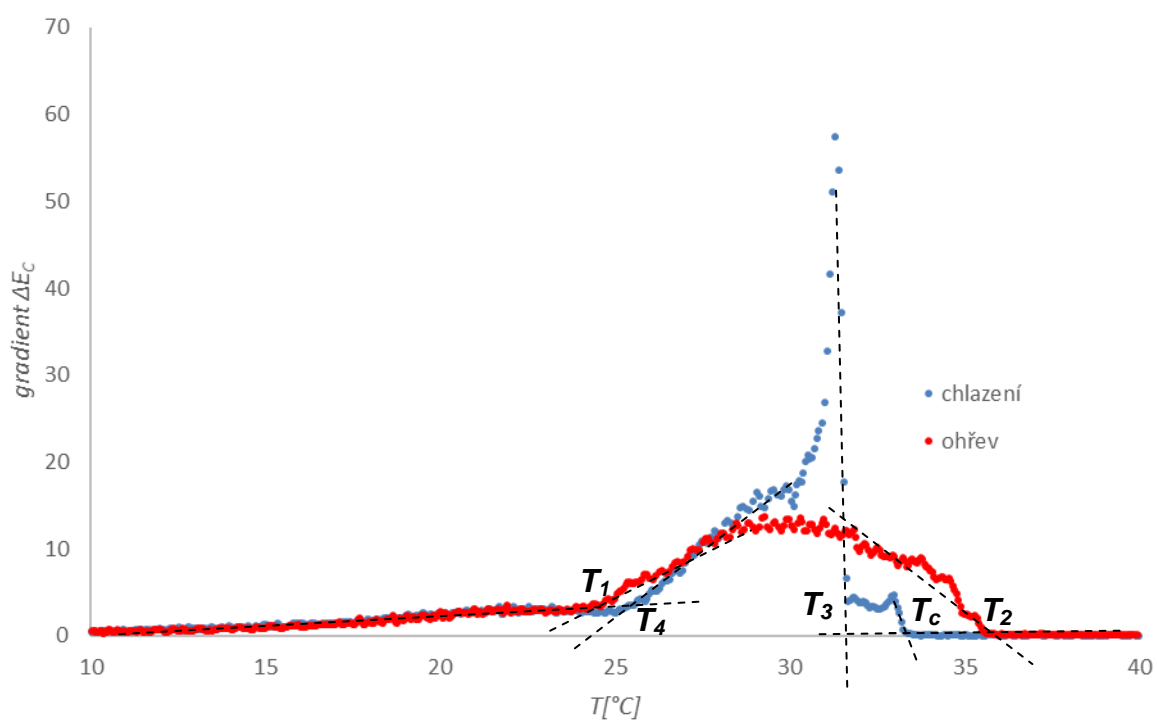
2.2.4. Vyhodnocení pomocí kumulované barvové odchylky ΔEC

Kumulovaná barvová odchylka vypovídá o celkové barevné změně v prostoru CIELab a vychází právě z naměřených hodnot L^* , a^* , b^* získaných kolorimetrickým měřením spektrofotometrem při temperování jednotlivých vzorků podle daných cyklů. Byly vytvořeny závislosti kumulované barvové odchylky ΔEC na teplotě $T [^{\circ}\text{C}]$. Závislosti byly použity pro vyhodnocení ternárních systémů jak pro kyselinu laurovou, tak pro 1-tetradekanol použitých

jako rozpouštědla. Tyto závislosti ilustrují hlavně průběh nárůstu ΔE_C , vychází z ní pak závislosti gradientu ΔE_C , které průběhy změn v poklesu či nárůstu ΔE_C popisují lépe.

2.2.5. Vyhodnocení pomocí gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C

K lepšímu popisu barevné změny, která by mohla korespondovat se změnou fázovou, slouží závislost gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C na teplotě $T [^{\circ}C]$. Vychází z měřených hodnoty L^* , a^* , b^* a vypovídá tak o plné barvové změně v prostoru CIELab. Závislost gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C na teplotě $T [^{\circ}C]$ byla použita pro vyhodnocení charakteristických teplot jak pro tání, tak pro krystalizaci u třech rychlostí temperování. Bylo vyhodnoceno také maximum gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C , které vypovídá o rychlosti daného procesu, tedy odbarvení v případě ohřevu $g\Delta E_{CHmax}$, či zabarvení v případě chlazení $g\Delta E_{CCmax}$, pro tato maxima byly nalezeny i teploty. Charakteristické teploty T_1 , T_2 , T_3 a T_4 byly odečteny v místě, kde dochází k největšímu nárůstu gradientu. Z daných závislostí byly vybrány body pro pík a základní linii, pomocí funkcí pro lineární regresi byly zjištěny koeficienty přímky a vypočítány tak zmíněné charakteristické teploty. T_1 je pro přechod tání, kdy dojde k odbarvení, T_2 konec tání, kdy již nedochází k dalšímu odbarvení a gradient se vrací do nízkých hodnot. T_3 je teplota pro krystalizaci, neboli počátek zabarvování, tedy nárůst gradientu a T_4 je pak konečná fáze zabarvení z hlediska kolorimetrie, neb se gradient vrací do nízkých hodnot. Pro tyto charakteristické teploty byly brány v potaz jen největší nárůsty gradientu. U některých vzorků byly identifikovány drobné nárůsty gradientu v podobě malého píku před jeho výraznějším nárůstem. U ohřevu se jedná o teplotu T_h , která se nachází za charakteristickou teplotou pro konec odbarvení T_2 . U procesu chlazení se jednalo o teplotu T_c , která se nacházela před počáteční teplotou pro zabarvování T_3 .



Graf 5. Závislost gradientu ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] a příklad odečtu charakteristických teploty T_1 , T_2 , T_3 , T_4 a T_c

2.3. Měření pomocí DSC

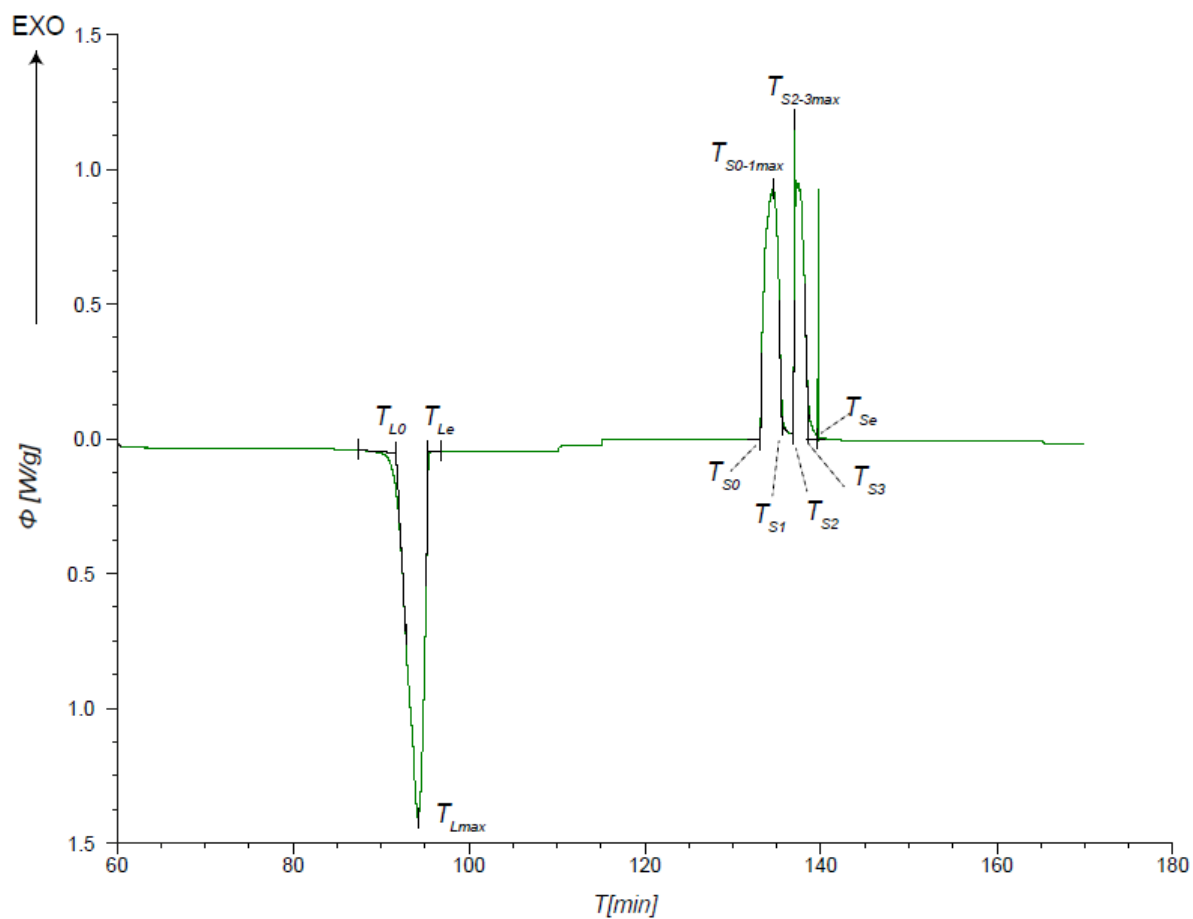
Fázové chování vzorků bylo studováno prostřednictvím diferenčního skenovacího kalorimetru DSC Q2000 (TA Instruments) (Obrázek 14). Jde o typ zařízení s tepelným tokem, zařízení je vybaveno autosamplermem, chladícím zařízením RCS90 a T-zero technologií. Autosampler s 50-ti pozicemi umožnil velmi rychlé změření všech vzorků (pro tuto práci 72 měření). Byly použity stejné teplotní režimy (graf 4) jako pro kolorimetrické měření. Výhodou tohoto přístroje je tzv. T-zero technologie, patentována firmou TA. instruments, která zaručuje řádově větší plochost a linearitu základní linie/čáry. Navážky pro vzorky se pohybovaly v rozsahu 8–11 mg, což odpovídá i navážkám pro kolorimetrická měření.



Obrázek 14. Diferenční skenovací kalorimetr

2.3.1. Vyhodnocení DSC

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem mohou být vyhodnocovány fázové změny a přechody jednotlivých fází pro krystalizaci či tání. Zaznamenává změnu tepelného toku Φ [W/g] a to buď jako závislost teplotní, která je neizotermní či závislost časovou, která je izotermní. Data byla vyhodnocena ze závislosti tepelné toku Φ [W/g] na čase t [min], pro tři rychlosti temperace (1 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min). K vyhodnocení byla použita naměřená data pro ohřev a druhé chlazení s ohledem na ustálení a tepelnou historii vzorku. Byly nalezeny časové údaje pro jednotlivé děje vypovídající o fázových změnách a termodynamických vlastnostech vzorku. K odečtení byla použita funkce Onset v programu TA Universal Analysis. Jednalo se pak o počátek krystalizace T_{S0} , konec krystalizace T_{Se} , další přechody byly označovány číselným indexem podle píku a počátku daného procesu, např. T_{S1} je teplota konce jedné z krystalických fází, v pořadí hned za počáteční teplotou krystalizace T_{S0} . Dále T_{L0} pro počátek tání, T_{Le} pro konec tání a např. T_{L1} pro možný konec prvního identifikovaného píku za počátkem tání T_{L0} , v tom případě by se pak jednalo o odtávání jedné z krystalických fází systému. Byly také odečteny maxima krystalizace T_{Smax} a tání T_{Lmax} jako maxima Φ [W/g] pro tání či krystalizaci daného píku. Maximum píku v daném rozsahu je pak označeno číselným rozsahem v indexu, např: $T_{S0-1max}$ vyjadřuje maximum prvního píku od počátku krystalizace T_{S0} po konec prvního píku T_{S1} . Byla také odečtena celková entalpie daného děje, ΔH_S [J/g] pro krystalizaci a ΔH_L [J/g] pro tání, jako integrál celého píku, prostřednictvím funkce Integrate Peak Linear v programu TA Universal Analysis. Prostřednictvím exportu dat z TA Universal Analysis byla získána výchozí data pro určení přesných teplot pro dané děje. Data byla vyexportována v následujícím časovém rozsahu. Pro rychlost temperace 1 °C/min se jednalo o data v rozsahu 60–170 minut, pro 5 °C/min byl rozsah 20–50 minut a pro 10 °C/min byl rozsah 15–35 minut. Takto získaná data byla dále vyhodnocována prostřednictvím programu Microsoft Office Excel. Teploty pro proces chlazení/krystalizace a ohřev/tání byly získány pomocí lineární interpolace v daném časovém rozsahu a pro daný rozsah teplot, podle počátku ohřevu a jeho konce, obdobně tomu bylo i v případě chlazení. K hodnotám času získaných z analýzy prostřednictvím programu TA Universal Analysis byly posléze dohledány konkrétní hodnoty teplot T [°C] pro dané děje, získané právě pomocí lineární interpolace.



Graf 6. Graf závislosti Φ [W/g] na t [min] pro odečtení času a z nich vycházejících teplot jednotlivých přechodů.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Vyhodnocení binárních systémů

Binární systémy s byly vyhodnocovány pomocí DSC analýzy a z ní vycházejících termogramů. Binární systémy nevykazují žádnou barevnou změnu z důvodu absence barevného komplexu laktonu krystalové violeti. Slouží proto hlavně k vyhodnocení ovlivnění rozpouštědla obsahem vývojky. U těchto systémů byly pak hodnoceny jednotlivé fázové přechody pro ohřev/tání a chlazení/krystalizaci. Všechna tato vyhodnocení byla provedena u všech tří rychlostí temperace a pro vzorky s molárním poměrem vývojky 2, 4, 6, 8 a 12. V závislostech pro vyhodnocení je pak uvedeno rozpouštědlo pro daný systém a pouze systémy s obsahem vývojky 2, 6 a 12, a to z důvodu přehlednosti.

3.1.1. Binární systémy s kyselinou laurovou

V prvním případě bylo jako rozpouštědlo použita kyselina laurová, a to s molárním poměrem vždy 200.

3.1.1.1. Binární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při temperaturaci 1 °C/min

Binární systémy při rychlosti ohřevu 1 °C/min vykazovaly zhruba shodné píky jak pro počátek krystalizace, tak pro tání (Graf 7). Vyhodnocené teploty přechodů jsou uvedeny v tabulce 4. Hlavní krystalizační přechod, orientovaný podle prvního maxima Φ [W/g], je ve shodě s prvním píkem krystalizace T_{50} . Jedná se pravděpodobně o růst krystalizace z energeticky preferovaných nukleí, kdy došlo k formaci krystalů přímo z kapalně fáze. K tomuto jevu došlo na dně kyvety, která je v přímém kontaktu s temperační plochou. Další zaznamenaný průběh krystalizace má pak pozvolný charakter, kdy dochází k dokrystalizaci systému, či dalšímu růstu krystalů. Vysoké hodnoty Φ [W/g] jsou pak způsobeny vlivem termodynamiky systému, kdy dojde k prvnímu velkému formování krystalické struktury komponent při pomalých rychlostech ohřevu. V tomto případě jsou zjevně systémy ovlivněny v největší míře kyselinou laurovou. Počátek krystalizace byl tedy pro všechny systémy přibližně stejný. Za konečnou teplotu krystalizace je pak považován konec krystalizačního píku T_{Se} , kde se již teploty pro jednotlivé systémy lišily. Se zvýšením obsahu vývojky se pak lehce posouvá i konečná teplota krystalizace. Drobné píky za prvním maximem pro poměr

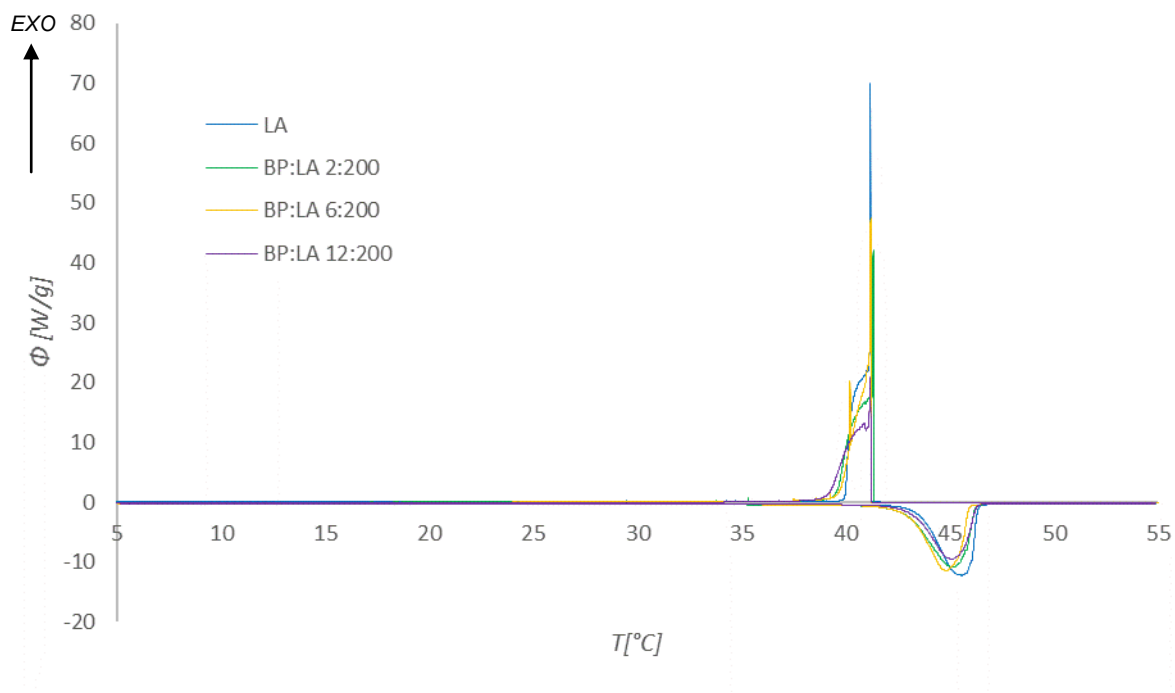
6:200 jsou s největší pravděpodobností způsobeny právě vznikem dalších krystalizačních nukleí. Proces tání pak začíná u těchto systémů při obdobné teplotě, kdy dochází k lehkému ovlivnění vývojkou, s větším obsahem vývojkou se posouvá i počátek tání k vyšším teplotám. Bylo také zjištěno, že celkové entalpie procesů s obsahem vývojkou klesají (Tabulka 5).

Tabulka 4. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.

BP:LA	T_{L0} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{50} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:200	43,5	46,3	45,6	41,6	40,0	41,2
2:200	42,8	46,2	45,5	41,4	39,6	41,3
4:200	42,9	45,9	45,0	41,6	39,5	41,6
6:200	43,0	45,9	44,8	41,2	39,3	41,2
8:200	43,6	46,2	47,7	41,5	39,3	41,5
12:200	43,2	46,3	45,1	41,3	39,2	41,2

Tabulka 5. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.

BP:LA	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:200	150,1	152,5
2:200	151,1	151,4
4:200	142,9	140,9
6:200	143,9	142,3
8:200	144,0	139,1
12:200	138,2	138,8



Graf 7. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 1 °C/min.

3.1.1.2. Binární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při teplotě 5 °C/min

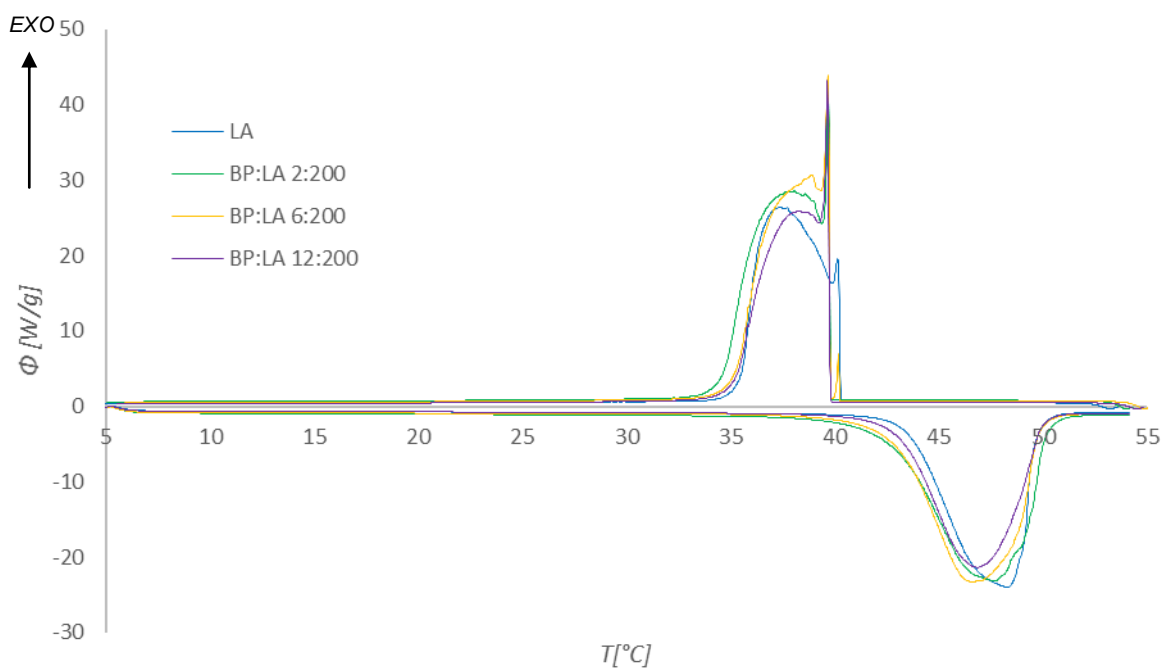
Binární systémy při rychlosti teploty 5 °C/min již vykazovaly různé chování pro počátek krystalizace (Graf 8). Vyhodnocené teploty přechodů jsou uvedeny v tabulce 6. Hlavní krystalizační přechod orientovaný podle maxima Φ [W/g] je ve shodě s prvním píkem krystalizace u všech systémů, kromě samotné kyseliny laurové a systému s obsahem vývojky 6. Počátek krystalizace byl tedy stejný pro kyselinou laurovou a její binární systém s poměrem vývojky 6. Počátek krystalizace u daného poměru je pak naznačen drobným píkem, maximum je však před danou teplotou, a to je ve shodě s maximy ostatních systémů T_{Smax} . Dokrystalizace systémů je pak pozvolnější bez skokových píků. Za konečnou teplotu krystalizace je pak považován konec celého krystalizačního píku T_{Se} . Proces tání začíná u těchto systému přibližně stejně, avšak dochází k lehkému ovlivnění vývojkou. S větším obsahem vývojky se posouvá i počátek tání k vyšším teplotám. Konec tání se pak pohybuje při přibližně stejných teplotách. Při dané rychlosti teploty bylo opět zjištěno, že s obsahem vývojky se snižuje i celková entalpie vyhodnocených dějů (Tabulka 7).

Tabulka 6. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.

BP:LA	T_{Lo} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{So} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:200	43,5	49,5	48,3	40,3	35,4	37,7
2:200	42,3	50,2	47,7	39,8	34,6	39,8
4:200	42,8	50,0	46,5	39,2	34,5	39,1
6:200	42,8	49,8	46,6	40,3	35,2	39,6
8:200	43,0	50,3	47,1	39,4	34,2	39,4
12:200	43,0	50,0	46,9	39,8	35,3	39,8

Tabulka 7. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.

BP:LA	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:200	143,9	145,7
2:200	149,7	147,7
4:200	151,9	150,2
6:200	149,1	147,6
8:200	152,0	150,1
12:200	140,8	139,9



Graf 8. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.

3.1.1.3. Binární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při teplotě 10 °C/min

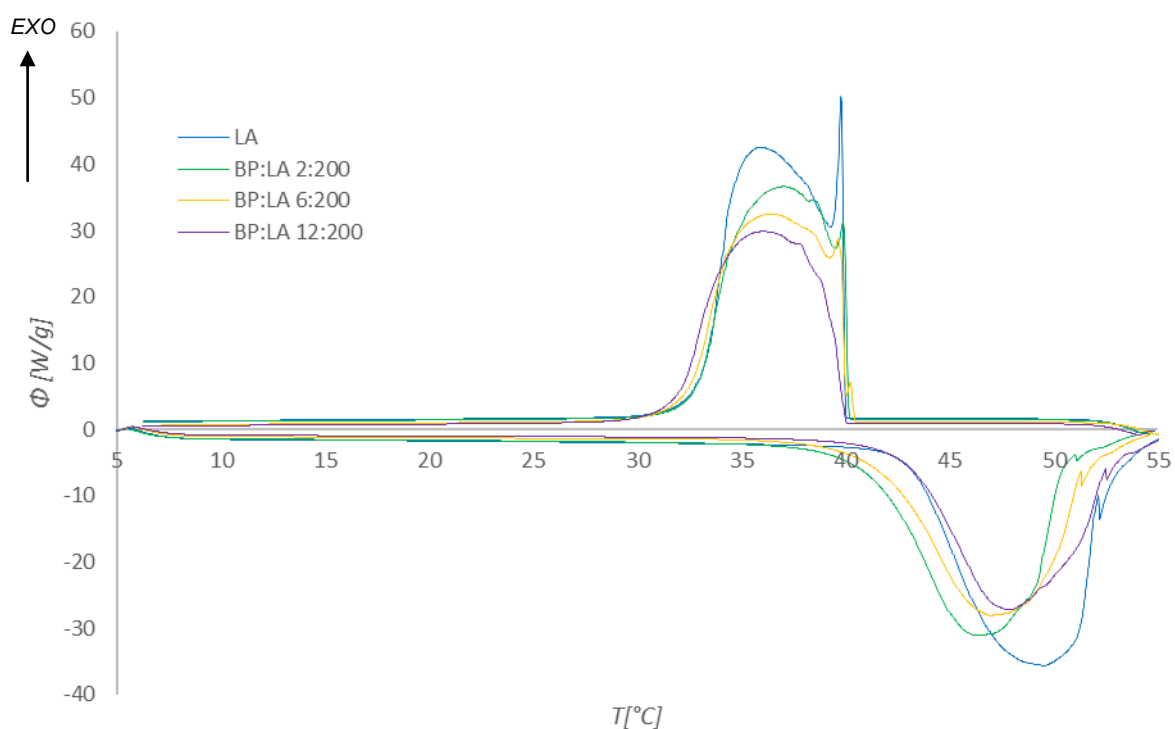
Binární systémy při rychlosti teploty 10 °C/min vykazovaly zhruba shodné píky pro počátek krystalizace T_{S0} (Graf 9, Tabulka 8). Kyselina laurová se v daném případě odlišuje, její počáteční teplota krystalizace T_{S0} je prakticky ve shodě s maximem Φ [W/g] pro celý daný proces. Binární systémy pak mají teplotu pro tento první pík přibližně stejnou. Binární systémy s molárním poměrem vývojky 8 a 12 jsou natolik ovlivněny jejím obsahem, že nedošlo v zaznamenání prvního skokového maxima, tedy k přechodu do krystalické fáze docházelo spíše pozvolněji. Maximum je pak vyhodnoceno pro celý pík jako T_{Smax} . Pro samotnou kyselinu laurovou bylo vyhodnoceno i lokální maximum T_{S1} nacházející se před celkovým maximem procesu krystalizace T_{Smax} . Systém s molárním poměrem vývojky 6 pak vykazuje drobný pík kolem počátku krystalizace, stejně jak tomu bylo při předchozí rychlosti teploty. Konečná teplota krystalizace byla vyhodnocena jako konec celého krystalizačního píku T_{Se} , kde docházelo k přibližným shodám. Bylo opět potvrzeno, že se zvyšujícím se obsahem vývojky klesá celková entalpie daných procesů (Tabulka 9).

Tabulka 8. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 10 °C/min.

BP:LA	T_{l0} [°C]	T_{le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{S0} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:200	42,2	51,2	48,4	40,1	36,3	33,2	39,8
2:200	41,2	50,1	46,4	40,0	-	32,7	37,3
4:200	41,2	51,1	46,7	40,2	-	31,9	36,8
6:200	41,6	51,7	46,9	40,0	-	32,5	36,4
8:200	41,5	51,7	47,7	40,1	-	31,3	35,6
12:200	41,7	52,9	47,8	40,0	-	31,9	36,0

Tabulka 9. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systémů s kyselinou laurovou s rychlostí teploty 10 °C/min.

BP:LA	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:200	169,6	156,3
2:200	177,1	156,2
4:200	160,8	155,8
6:200	155,4	145,5
8:200	146,2	144,4
12:200	121,6	110,7



Graf 9. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min.

Obecně lze říci, že pro binární systémy s kyselinou laurovou má krystalizace typický průběh. Na počátku dochází k růstu krystalů z energeticky preferovaných nukleí, tedy těch, která jsou na dně kyvety a tudíž v bližším kontaktu s temperační plochou. Další pozvolnost průběhu záznamu tepelného toku Φ [W/g] je ovlivněná krystalizací z kapalně fáze, dochází tedy pravděpodobně k dalšímu růstu krystalů. Píky za počátkem krystalizace jsou pak nejspíše způsobeny tvorbou dalších nukleí.

3.1.2. Binární systémy s 1- tetradekanolem

V případě druhém bylo jako rozpouštědlo použit 1-tetradekanol (dále jen tetradekanol), a to s molárním obsahem vždy 100. U tetradekanolu bylo předpokládáno, že dojde k projevu různých druhů krystalických fází, zejména pak rotační fáze α , která by se měla projevit pod bodem tání tetradekanolu, tj pod $+35-39$ °C. Může pak docházet k přechodům z této fáze buď rovnou do fáze β či se může projevit fáze γ . Fáze γ by se měla projevit pouze při nízkých teplotách temperace a to mezi fázemi α a β , její projev tedy není očekáván.

3.1.2.1. Binární systémy s tetradekanolem a jejich vyhodnocení při temperaci 1 °C/min

Pro rychlost ohřevu 1 °C/min byly nalezeny teploty jednotlivých přechodů a jejich maxim pro tání (tabulka 10). Závislost Φ [W/g] na T [°C] při rychlosti temperace 1 °C/min charakterizuje jednotlivé fázové přechody (Graf 10). Teploty počátku tání T_{Lo} byly poměrně rozdílné, tudíž byly zjevně ovlivněny obsahem vývojky, u nízké koncentrace vývojky 2:100 teplota spíše odpovídá rozpouštědлу. U systémů s obsahem vývojky 6 a 8 bylo identifikováno sedlo, které může charakterizovat odtávání rotační β krystalické fáze. Toto fázové rozdělení nebylo však u jiných poměrů identifikováno. Konec tání T_{Le} je pak pro systém s obsahem vývojky 2 zhruba stejný jako pro samotný tetradekanol. Teploty pro proces krystalizace jsou uvedeny v tabulce 11. Bylo zde identifikováno hned několik přechodů vnitřních krystalických fází, vycházejících z vlastností tetradekanolu. Pomocí teploty počátku krystalizace T_{So} byl charakterizován také rozsah prvního píku s konečnou teplotou T_{S1} a maximem $T_{So-1max}$. Tento pík charakterizuje přechod z rotační α krystalické fáze, je však ve velké míře ovlivněn obsahem vývojky, ta se zvýšením obsahu snižuje teplotu pro dané maximum a i počátek krystalizace. Čím větší je tedy obsah vývojky, tím nižší je pak teplota nalezená pro α krystalickou fázi a pravděpodobně s dalším zvýšením by došlo k jejímu úplnému potlačení. Projevila by se pak rovnou fáze β jako jediná fáze krystalizace. Druhý pík krystalizace má počáteční teplotu T_{S2} a konečnou T_{Se} a maximem $T_{S2-emax}$. Tato fáze pak charakterizuje fázi β jako poslední a konečnou fázi daného procesu. Maxima celého procesu krystalizace jsou pak ve všech případech shodná s počátkem druhé píku T_{S2} a charakterizují přechod z α rotační krystalické fáze do fáze β . Konec fáze β je pak shodný s konečnou teplotou procesu T_{Se} . Píky nacházející se v průběhu poklesu Φ [W/g] jsou pak nejspíše

způsobeny vznikem dalších nukleí dané fáze, či vznikem dalších krystalitů. Byla vyhodnocena i celková entalpie jednotlivých procesů jako integrál celého píku (Tabulka 12). Bylo zjištěno, že obsah vývojky pak snižuje i tuto celkovou entalpii.

Tabulka 10. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody binárních systémů tetradekanolu u tání pro rychlost temperace 1 °C/min.

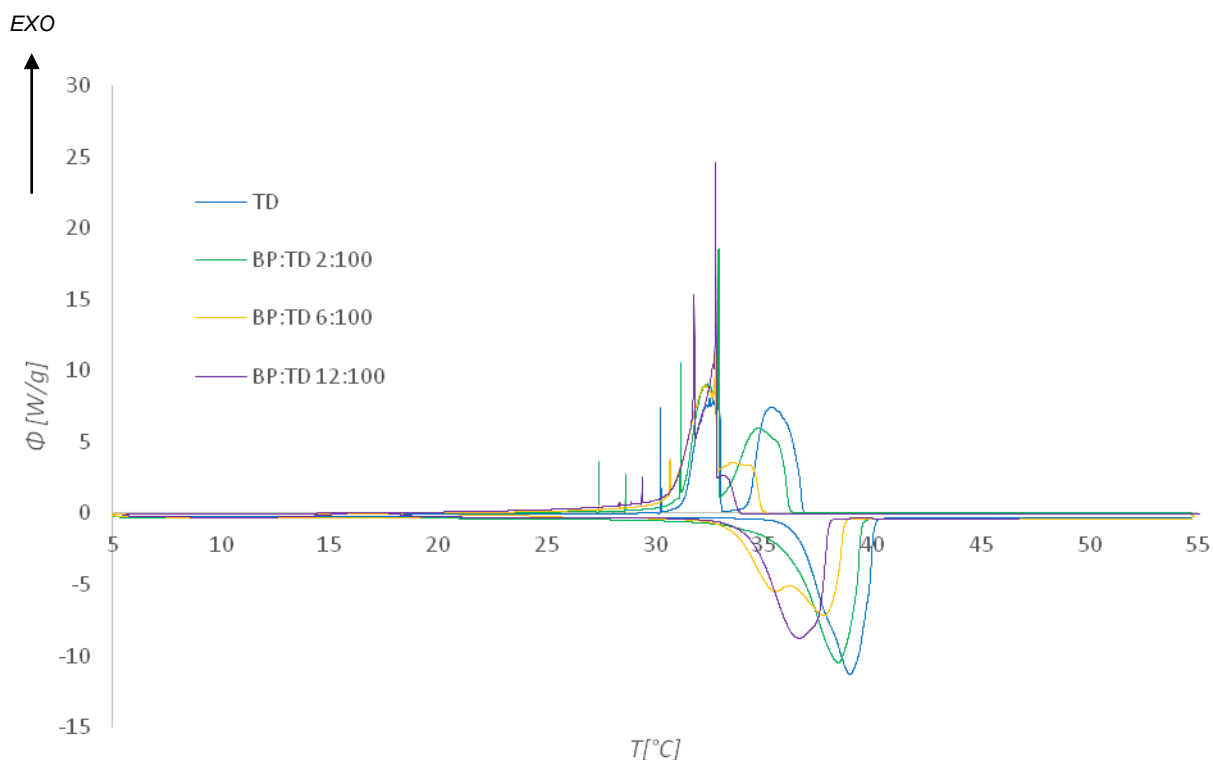
BP:TD	T_{Lo} [°C]	T_{L1} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:100	36,5	-	40,1	39,0
2:100	36,1	-	39,5	38,5
4:100	32,8	-	39,2	38,2
6:100	33,9	-	38,0	36,7
8:100	33,6	35,9	38,1	36,8
12:100	33,1	36,3	38,7	37,8

Tabulka 11. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min.

BP:TD	T_{so} [°C]	T_{s1} [°C]	T_{s2} [°C]	T_{se} [°C]	$T_{so-1max}$ [°C]	$T_{s2-emax}$ [°C]
0:100	36,8	34,3	33,0	31,4	35,3	32,9
2:100	36,2	33,5	33,5	31,2	34,7	32,9
4:100	36,4	33,8	33,8	32,3	35,0	33,7
6:100	33,8	32,8	32,8	31,8	33,2	32,7
8:100	34,0	32,6	32,6	31,5	33,1	32,6
12:100	34,9	32,8	32,8	30,7	33,5	32,8

Tabulka 12. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 1 °C/min.

BP:TD	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:100	181,4	180,9
2:100	177,0	174,2
4:100	159,4	154,5
6:100	160,9	156,1
8:100	171,4	152,2
12:100	149,6	138,8



Graf 10. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 1 °C/min.

3.1.2.2. Binární systémy s tetradekanolem a jejich vyhodnocení při temperaturaci 5 °C/min

Binární systémy byly opět vyhodnoceny pro rychlost temperace 5 °C/min (Graf 11). Teploty charakterizující přechody pro tání jsou uvedeny v tabulce 13, pro krystalizaci v tabulce 14. U procesu tání docházelo se zvýšením obsahu vývojky ke snížení teploty pro konec tání T_{Le} . U systému s molárním poměrem vývojky 12 byl při procesu zahřívání identifikován drobný nárůst Φ [W/g] charakterizující spíše krystalizaci. V daném případě se jednalo o drobnou formaci či přesun krystalů, ke kterému došlo se zpožděním, z důvodu vzniku pevné struktury při předchozím chlazení, po kterém již pohyb či další přesuny nebyly možné. Tento deficit pohybu či další formace při ohřevu se pak projeví jako nárůst Φ [W/g]. Nejedná se tedy o krystalizaci v pravém slova smyslu. Obsah vývojky pak snižuje i celkovou entalpii procesu (Tabulka 15). Pro proces krystalizace byly nalezeny teploty počátku T_{S0} a teploty konce prvního píku T_{S1} . V tomto rozsahu bylo také odečteno maximum toho píku v tabulce uvedené jako $T_{S0-1max}$ pro všechny molární poměry, kromě 12:100, kdy byl tento pík při dané rychlosti plně potlačen obsahem vývojky. Pro systém s obsahem vývojky 12 byl tedy

odečten počátek procesu T_{S0} , kdy se teplota zhruba shoduje s počátkem druhého píku T_{S2} pro ostatní systémy. Maximum procesu je uvedeno v tomto případě jako T_{S2-max} . Dalo by se tedy říci, že při obsahu vývojky 12 dojde k potlačení α rotační fáze tetradekanolu a krystalizace se zde projeví pouze jako fáze β . Obdobně tomu bylo i u systému s obsahem vývojky 8, kdy se α fáze projevila pouze jako náběh na celkové maximum. Počátek druhé krystalické fáze T_{S2} je pak ve shodě s maximy celého procesu, jedná se tedy o dominantní krystalickou fázi, v našem případě je to fáze β . Konečná teplota T_{Se} je pak pro všechny systémy kromě 12:100, zhruba stejná. Další píky identifikované za přechodem α - β jsou pravěpodobně způsobeny další formací krystalů.

Tabulka 13. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u tání binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.

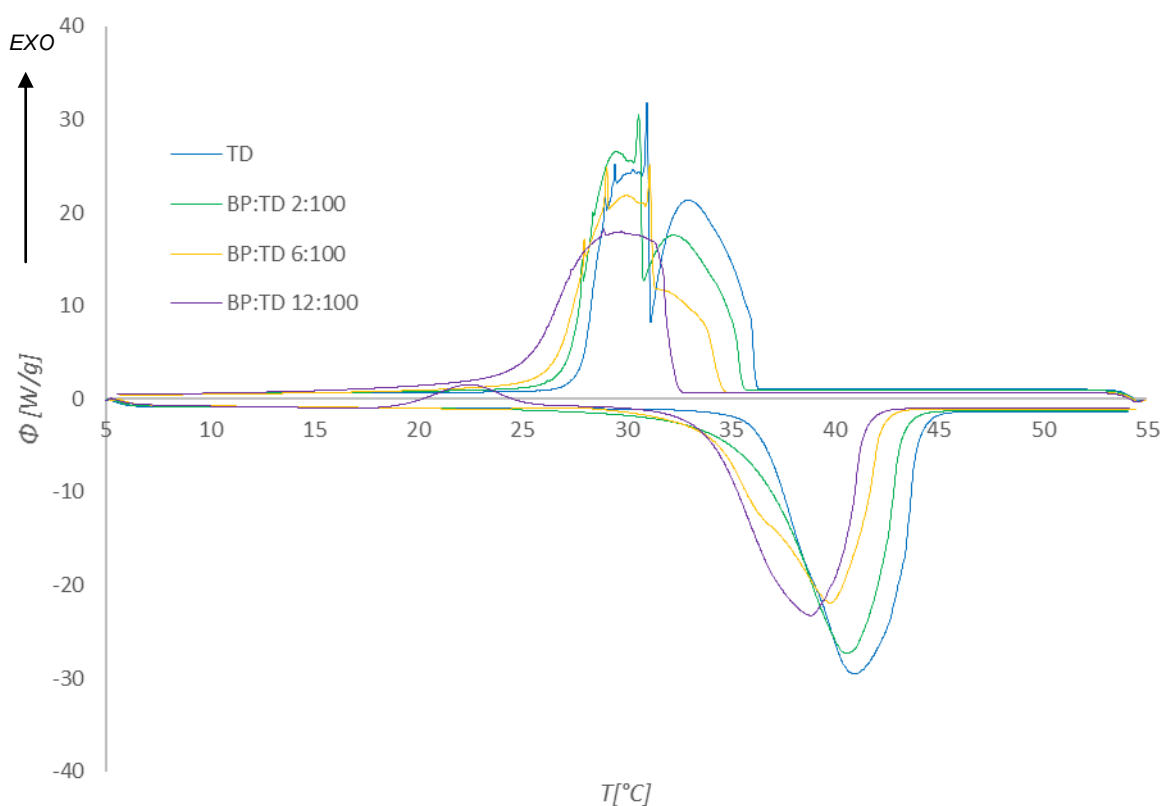
BP:TD	T_{Lo} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:100	36,3	44,0	40,9
2:100	34,9	43,3	40,5
4:100	35,2	42,8	39,7
6:100	33,9	42,3	39,8
8:100	33,9	41,7	39,2
12:100	33,9	41,4	38,8

Tabulka 14. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.

BP:TD	T_{S0} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{S2} [°C]	T_{Se} [°C]	$T_{S0-1max}$ [°C]	T_{S2-max} [°C]
0:100	36,3	31,2	31,0	27,8	32,9	29,5
2:100	35,6	30,6	30,6	27,6	32,3	29,4
4:100	34,4	30,5	30,5	27,4	31,5	29,2
6:100	34,5	31,5	31,5	26,5	31,5	29,1
8:100	33,5	-	30,7	25,6	-	30,5
12:100	32,5	-	-	24,9	-	29,0

Tabulka 15. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.

BP:TD	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:100	198,6	196,3
2:100	185,6	181,3
4:100	171,3	172,9
6:100	157,2	151,5
8:100	168,6	159,7
12:100	156,6	148,1



Graf 11. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.

3.1.2.3. Binární systémy s tetradekanolem a jejich vyhodnocení při temperaci 10 °C/min

Binární systémy byly opět vyhodnoceny pro rychlost temperace 10 °C/min (Graf 12). Teploty charakterizující přechody pro tání jsou uvedeny v tabulce 16, pro krystalizaci v tabulce 17. Stejně jako tomu bylo u předchozích rychlostí, docházelo k posunu celkového píku procesu tání k nižším teplotám, a to se zvyšujícím se obsahem vývojky. U poměru

12:100 se při krystalizaci opět projevilo potlačení rotační α fáze a byla u něj vyhodnocena pouze teplota počátku procesu T_{S0} a teplota pro konec procesu T_{Se} s maximem T_{S2-max} . Největší shodu vykazovaly teploty T_{S1} , tedy teploty pro konec prvního píku. Tyto teploty pak byly shodné s dominantní fází a počátkem druhého píku T_{S2} , charakterizující také přechod z α rotační fáze do fáze β . Konec tohoto píku je pak ve shodě s konečnou teplotou procesu krystalizace T_{Se} . Byla vyhodnocena i celková entalpie procesů, u které opět docházelo ke snížení se zvyšujícím se obsahem vývojky (Tabulka 18).

Tabulka 16. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u tání binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.

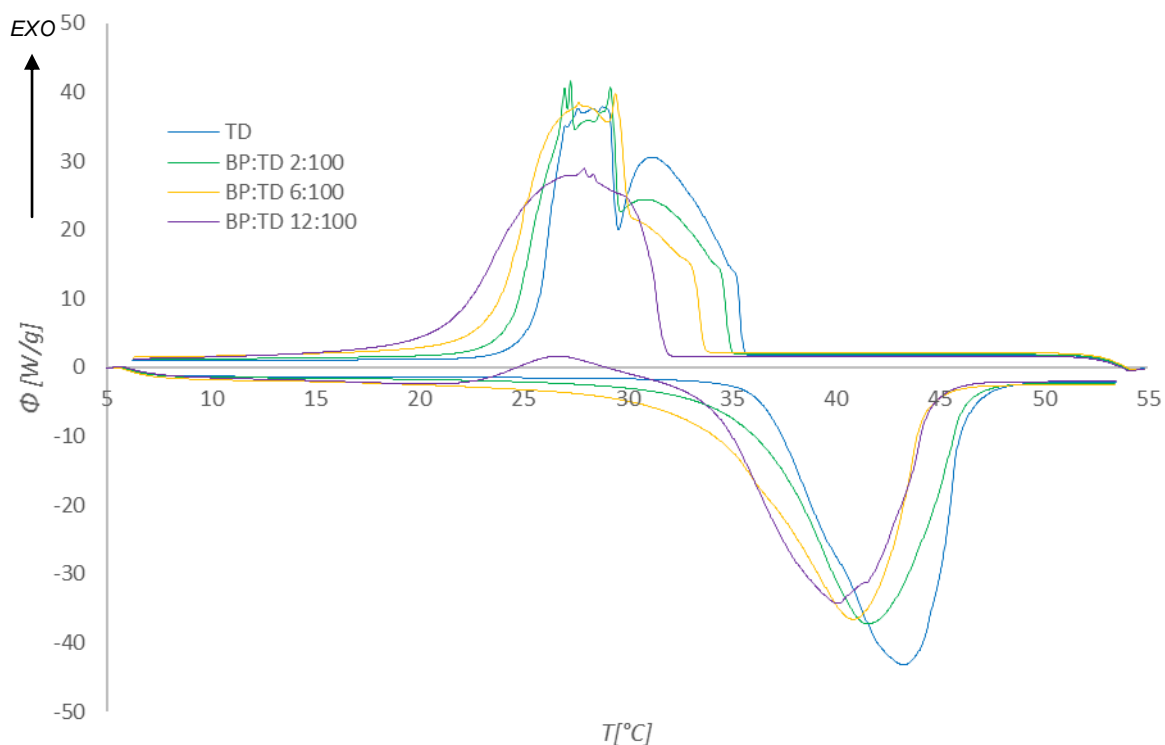
BP:TD	T_{Lo} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:100	36,4	46,1	43,3
2:100	34,9	46,3	41,5
4:100	34,4	45,6	41,3
6:100	32,5	44,3	40,8
8:100	33,7	43,3	41,0
12:100	34,3	44,7	40,1

Tabulka 17. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u krystalizace binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.

BP:TD	T_{S0} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{S2} [°C]	T_{Se} [°C]	$T_{S0-1max}$ [°C]	T_{S2-max} [°C]
0:100	35,5	29,4	29,2	25,5	31,3	28,4
2:100	35,0	29,5	29,2	24,4	30,9	29,0
4:100	34,4	29,5	29,2	22,7	30,7	29,1
6:100	33,7	29,4	29,4	23,8	29,4	28,8
8:100	33,0	-	29,6	22,8	-	29,6
12:100	31,8	-	-	20,7	-	28,0

Tabulka 18. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci binárních systému tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.

BP:TD	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:100	191,8	191,5
2:100	183,7	183,1
4:100	177,9	176,1
6:100	179,0	179,7
8:100	162,6	164,9
12:100	160,2	154,0



Graf 12. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] binárních systému tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.

Podle předpokladů došlo k projevu fází α a β charakteristických pro tetradekanol. Rotační neuspořádaná fáze α se projevila u všech systémů při rychlosti temperace 1 °C/min, a to jako první pík fáze krystalizace. Byl nalezen i druhý pík krystalizace, charakterizující fází β . U binárních systémů s obsahem vývojky 8 se zmíněná fáze α projevila při vyšších rychlostech temperace pouze jako náběh na pík charakterizující fází β . Při vyšších rychlostech temperace pak byla fáze α pro systémy s obsahem vývojky 12 úplně potlačena. Byl identifikován přechod α - β většinou jako maximum celého procesu krystalizace. Drobné píky nacházející se za zmíněným přechodem pak nejspíše vypovídají o další tvorbě krystalitů či dalším růstu. Celkově docházelo k posunu teplot procesů k nižším hodnotám se zvýšením obsahu vývojky. Se zvýšením obsahu vývojky pak klesala i celková entalpie procesů.

3.2. Vyhodnocení ternárních systémů

Ternární systémy byly vyhodnoceny prostřednictvím porovnání získaných dat z DSC analýzy a dat získaných pomocí kolorimetrického měření. Z dat naměřených DSC byly vytvořeny časové závislosti tepelného toku Φ [W/g] pro každý vzorek a každou rychlost temperace. Pomocí programu TA Universal Analysis byly nalezeny časové údaje odpovídající jednotlivých fázovým přechodům pro tání a krystalizaci. Dále byly vytvořeny teplotní závislosti tepelného toku Φ [W/g] na teplotě T [°C], teploty pro průběh temperace byly získány pomocí lineární interpolace odpovídající rozsahu temperace pro tání či ohřev. V daných závislostech byly porovnávány ternární systémy s molárními poměry vývojky 2, 6 a 12 s binárním systémem barvivo : rozpouštědlo a samotným rozpouštědlem kyselinou laurovou. Konkrétní interpolované teploty jednotlivých dějů fázových přechodů byly nalezeny podle časových údajů získaných z programu TA universal Analysis.

Kolorimetrické vyhodnocení spočívalo v nalezení charakteristických teplot T_1 , T_2 , T_3 a T_4 ze závislosti gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C na teplotě T [°C]. Kumulovaná barvová odchylka vychází z měřených hodnot L^* , a^* , b^* a vypovídá tak o plné barvové změně v prostoru CIELab. Byla vyhodnocena i maxima gradientů ΔE_C a jim příslušné teploty. Maximum $g\Delta E_{CHmax}$ s teplotou $g\Delta E_{CHmax}$ [°C] pro ohřev a maximum $g\Delta E_{CCmax}$ s teplotou $g\Delta E_{CCmax}$ [°C] pro chlazení. Nalezené charakteristické teploty, či maxima gradientu by pak mohly korespondovat s teplotami pro jednotlivé fázové přechody zjištěnými z DSC analýzy.

3.2.1. Ternární systémy s kyselinou laurovou

Pro lepší přehlednost dějů diskutovaných v této kapitole byla vytvořena tabulka označení teplot a jim příslušných charakteristik (Tabulka 19).

Tabulka 19. Tabulka označení teplot a jim příslušných charakteristik pro ternární systémy s kyselinou laurovou.

DSC		Kolorimetrie	
T_{Lo}	počátek píku tání	T_1	počátek odbarvování
T_{Le}	konec píku tání	T_2	konec odbarvování
T_{So}	počátek píku krystalizace	T_3	počátek zabarvování
T_{Se}	konec píku krystalizace	T_4	konec zabarvování
T_{Lmax}	maximum píku tání	$Tg\Delta E_{CHmax}$	maximum gradientu ΔE_C odbarvování
T_{Smax}	maximum píku krystalizace	$Tg\Delta E_{CCmax}$	maximum gradientu ΔE_C zabarvování

3.2.1.1. Ternární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při teplotě 1 °C/min

Vyhodnocení pomocí DSC analýzy proběhlo grafickým porovnáním ternárních systémů, binárního systému barvivo : rozpouštědlo a samotného rozpouštědla, v tomto případě kyseliny laurové (Graf 13). Byly také nalezeny teploty odpovídajících charakteristických píků pro tání a krystalizaci (Tabulka 20). Termochromní systém svým chováním odpovídá v největší míře samotné kyselině laurové, je pak jen lehce ovlivněn obsahem vývojky. Počáteční teploty tání T_{Lo} vykazují pouze malé odchylky pro všechny ternární směsi, konec procesu T_{Le} pak vykazuje odchylky ještě menší. Při procesu tání nebyl u těchto systémů zaznamenán žádný další pík. Proces krystalizace vykazuje u všech systémů i samotné kyseliny laurové přibližně stejnou teplotu počátku T_{So} . Jedná se i o maximum daného procesu a vypovídá tak o dominantní teplotě pro krystalickou fázi. Charakterem píku i maximem se velice odchyloval systém s obsahem vývojky 6, vykazoval dosti posunutou teplotu konce procesu krystalizace T_{Se} , zároveň se u konce procesu objevuje pík, který se nenachází u žádné jiné směsi. Došlo tedy pravděpodobně ke kontaminaci vzorku. Pokud nebudeme brát v potaz tento poměr, pak se s obsahem vývojky posouvá i konečná teplota procesu krystalizace. Celková entalpie se pak vlivem vývojky snižovala při dané rychlosti jen nepatrně (Tabulka 21). Z pohledu DSC byly pozorovány obdobné jevy jako u binárních systémů kyseliny laurové. Je předpokládáno, že k počátku růstu krystalů dochází z energeticky preferovaných nukleí, tedy těch, která jsou na dně kyvety a tudíž v bližším

kontaktu s temperační plochou, viz. první pík, který je i celkovým maximem procesu krystalizace. Pozvolný pokles za tímto píkem by pak mohl charakterizovat růst krystalitů či jejich další tvorbu, pokud se v daném místě vyskytne další drobný pík. Celkově jsou nejsou systémy obsahem barviva nijak ovlivněny.

Kolorimetrické vyhodnocení proběhlo pro odpovídající molární poměr komponent. Pro ilustraci nárůstu kumulované barvové odchylky ΔE_C byla vytvořena její závislost na teplotě $T [^{\circ}C]$ (Graf 14). Závislost gradientu ΔE_C na teplotě $T [^{\circ}C]$ pak vypovídá přímo o samotném změně této hodnoty (Graf 15). Z daných závislostí byly také odečteny charakteristické teploty T_1 , T_2 , T_3 a T_4 , případně T_{FHI} a T_{FCI} (Tabulka 22). Teploty T_1 odpovídají počáteční teplotě, při které dojde k odbarvení, a ta se v tomto případě ani neblíží počátečním teplotám tání T_{Lo} zjištěných DSC analýzou. Teploty T_{S0} pro počátek krystalizace však zhruba odpovídají teplotám T_3 , kdy došlo k prvnímu zabarvení vzorku při chlazení. Konec procesu zabarvení charakterizovaný teplotou T_4 se jen zhruba blíží konečné teplotě krystalizace T_{Se} , pravděpodobně tedy dochází ke zpoždění konečného zabarvení. U poměru 1:2:200 se v kolorimetrickém vyhodnocení pravděpodobně projevila dokrystalizace systému, kdy nárůst samotné krystalické struktury při pomalé rychlosti chlazení mohl způsobit neočekávaný rozptyl odraženého světla naměřeného spektrofotometrem, kdy došlo k zesílení některé ze složek kumulované barvové odchylky ΔE_C . U procesu ohřevu by se pak mohlo jednat o roztavení posledních krystalů. K tomuto jevu došlo v rozsahu teplot $T_{FHI}-T_{FH2}$ pro ohřev/tání a $T_{FCI}-T_{FC2}$ pro chlazení/krystalizaci. Tomuto rozsahu teplot neodpovídá svým bodem tání žádná ze složek systému a tento jev nebyl ani zaznamenán na DSC termogramu. Dále byla vyhodnocena maxima gradientu kumulované barvové odchylky ΔE_C a jim příslušné teploty (Tabulka 23). Teploty pro maximum u chlazení se pak velice blíží počátečním teplotám zabarvení, což vypovídá o poměrně prudké barvové změně. Jak bylo předpokládáno, barevnost ovlivňuje v největší míře obsah vývojky, s obsahem vývojky tedy stoupá i ΔE_C . Gradient může v tuto chvíli vypovídat o rychlosti procesu odbarvení/zabarvení a ta v daném případě s obsahem vývojky také roste, nejvíce však u chlazení, tedy zabarvování.

Teploty spolu vzájemně nijak zvláště nekorespondují s výjimkou teploty počátku krystalizace T_{S0} a počátku zabarvení T_3 u chlazení systému. Z hlediska krystalizace se jednalo o počátek a maximum celého procesu, z hlediska kolorimetrie tomu bylo obdobně. Maximum gradientu ΔE_C bylo takřka ve shodě s počáteční teplotou zabarvení. Charakteristické teploty pro konec zabarvování T_3 se pak zhruba blíží teplotám pro konec krystalizace T_{Se} . Teploty, které vykazovaly přibližnou shodu, jsou vyznačeny v příslušných tabulkách.

Tabulka 20. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody u ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.

CVL:BP:LA	T_{L0} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{50} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:0:200	43,6	46,3	45,6	41,6	40,0	41,2
1:0:200	43,2	46,5	45,4	41,2	39,8	41,2
1:2:200	42,9	46,3	45,1	41,2	39,6	41,2
1:4:200	43,0	46,4	45,6	41,8	39,7	42,0
1:6:200	42,6	46,6	45,8	41,2	38,7	41,2
1:8:200	42,1	46,6	45,6	41,2	39,4	41,2
1:12:200	43,1	46,3	45,4	41,3	39,6	41,2

Tabulka 21. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.

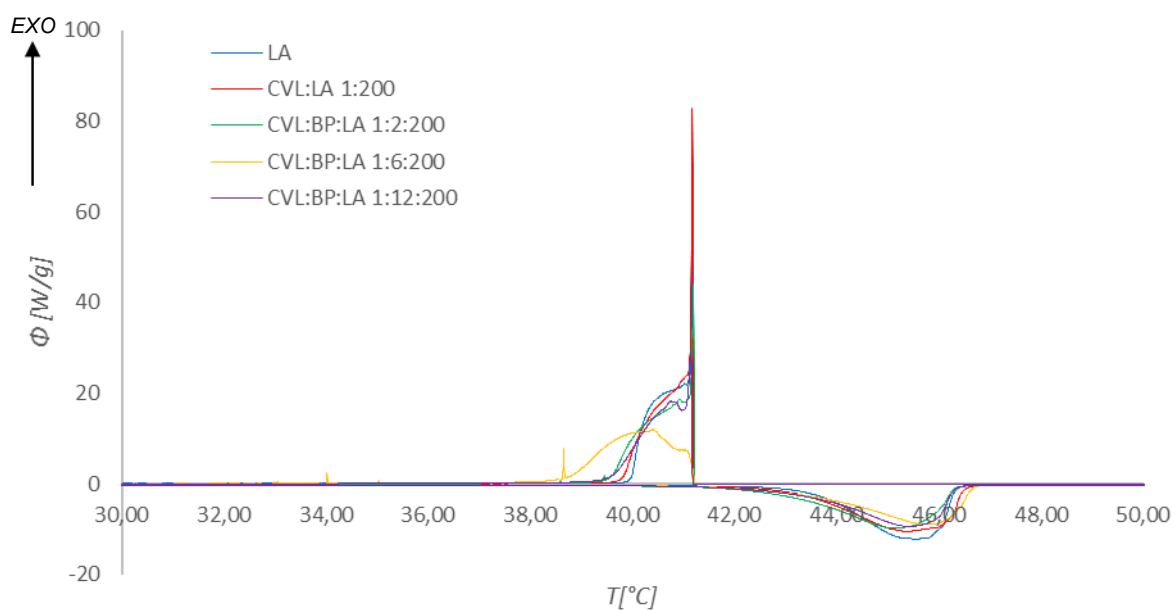
CVL:BP:LA	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
1:0:200	150,1	152,5
1:0:200	149,8	150,6
1:2:200	151,6	150,1
1:4:200	148,8	145,3
1:6:200	146,4	149,2
1:8:200	140,7	141,6
1:12:200	140,0	141,3

Tabulka 22. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min

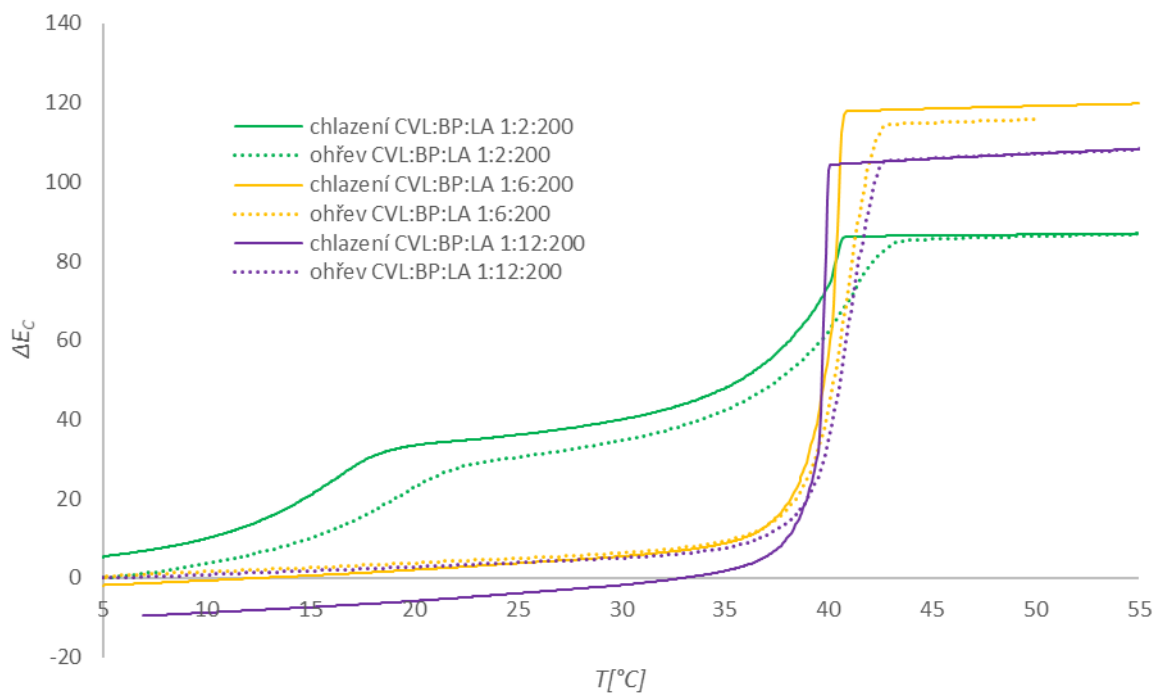
CVL:BP:LA	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_{FH1} [°C]	T_{FH2} [°C]	T_{FC1} [°C]	T_{FC2} [°C]
1:2:200	36,9	43,9	41,0	37,5	13,9	23,4	19,6	8,3
1:4:200	36,6	42,7	40,8	37,3	-	-	-	-
1:6:200	38,2	43	41,1	38,1	-	-	-	-
1:8:200	38,5	42,9	40,5	38,3	-	-	-	-
1:12:200	39,4	43,0	40,3	38,6	-	-	-	-

Tabulka 23. Tabulka maxim $g\Delta E_{CHmax}$ ohřevu a $g\Delta E_{CCmax}$ chlazení pro ternární systémy kyseliny laurové s rychlostí temperace 1 °C/min.

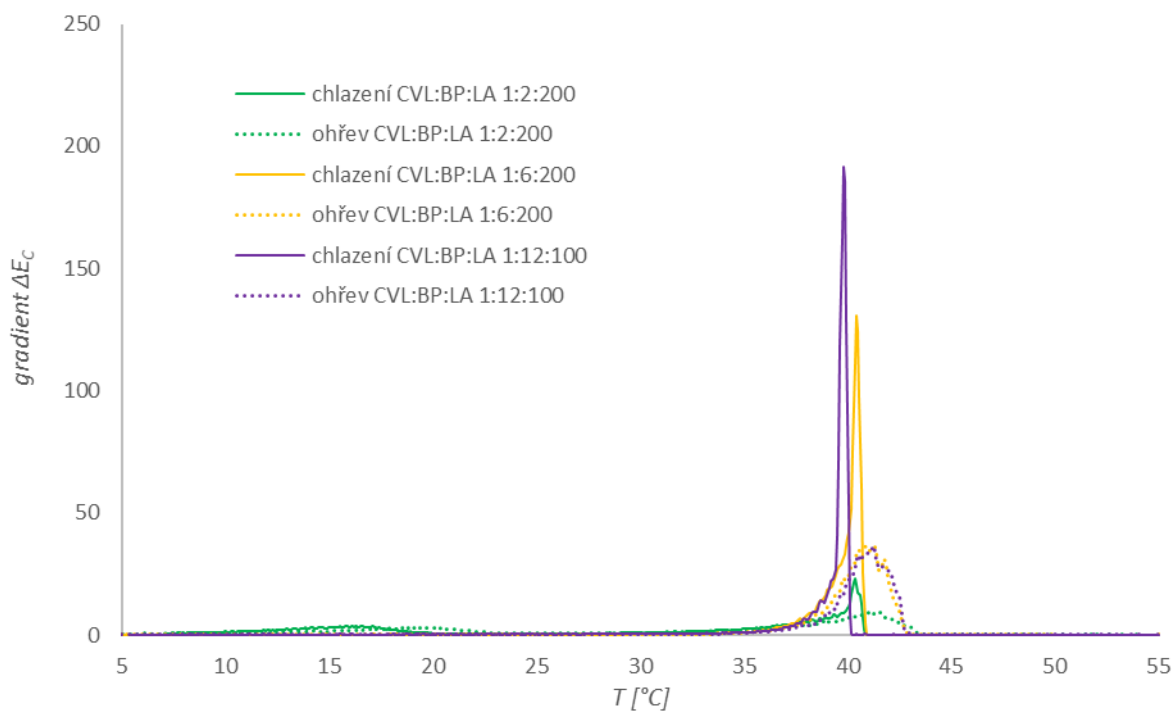
CVL:BP:LA	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:200	10,0	41,1	23,3	40,4
1:4:200	18,1	40,0	122,4	39,5
1:6:200	36,7	41,0	130,9	40,4
1:8:200	35,0	41,1	156,4	40,1
1:12:200	36,4	41,3	191,5	39,8



Graf 13. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 1 °C/min.



Graf 14. Graf závislosti ΔEC na T [$^{\circ}C$] ternárních systémů s kyselinou laurovou pro rychlost temperace $1^{\circ}C/min$.



Graf 15. Graf závislosti gradientu ΔEC na T [$^{\circ}C$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $1^{\circ}C/min$.

3.2.1.2. Ternární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při teplotě 5 °C/min

Vyhodnocení pomocí DSC analýzy proběhlo obdobně jako v předchozím případě, s rozdílem teploty teploty, která byla 5 °C/min. Byly vytvořeny odpovídající závislosti tepelného toku Φ [W/g] na teplotě T [°C] (Graf 16) a vyhodnoceny teploty charakterizující jednotlivé přechody pro tání a krystalizaci (Tabulka 24). Počátek tání je pro všechny ternární systémy přibližně stejný. Konečná teplota procesu tání je charakterizována teplotou T_{Le} kde také nedocházelo k markantním rozdílům. Proces krystalizace měl u většiny systému shodný počátek procesu T_{S0} s maximem celkového procesu v obdobném bodě, jedná se tedy o dominantní pík krystalizace s největší energií přechodu. Za tímto píkem pak nejspíše docházelo k pozvolnějšímu růstu krystalů. U systému s poměrem vývojky 12 byl identifikován drobný pík před koncem celkového procesu krystalizace, pravděpodobně zde dochází ke vzniku dalších nukleí. Systémy s obsahem vývojky 8, 12 a samotná kyselina laurová pak vykazovaly celkové maximum až za teplotou T_{S0} . Celková entalpie procesů se pak s obsahem vývojky opět snižovala (Tabulka 25).

Z kolorimetrického hlediska byly pro danou rychlost teploty nalezeny charakteristické teploty (Tabulka 26). U závislosti gradientu ΔE_C nebyl identifikován jiný specifický nárůst než počátek pro ohřev T_3 a konec T_4 a pro chlazení pak počátek T_1 a konec T_2 (Graf 17 a 18). Vlivem obsahu vývojky se T_1 posouvala k vyšším teplotám, stejně jako teplota pro konec chlazení T_4 . Při dané rychlosti ohřevu se charakteristické teploty pro počátek zabarvování T_3 velice podobají hodnotám pro teploty počátku krystalizace, které jsou v daných případech i velice blízké jejím maximum T_{Smax} s výjimkou v případě systému s poměrem vývojky 12. Konec zabarvování, charakterizovaný teplotou T_4 , se pak blíží teplotám pro konec procesu krystalizace T_{Se} . Bylo také vyhodnoceno maximum ΔE_C pro odbarvování (ohřev) jako $g\Delta E_{CHmax}$ a pro zabarvování (chlazení) $g\Delta E_{CCmax}$ (Tabulka 27). Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem vývojky roste i rychlost s jakou se systém zvládá zabarvit při chlazení a počátek se svými teplotami blíží maximum tohoto gradientu.

Obecně se tedy blíží teploty pro počátek zabarvování T_3 teplotám pro počátek krystalizace T_{S0} a charakteristické teploty pro konec zabarvování T_4 se blíží teplotám pro konec krystalizace T_{Se} . Teploty vykazující přibližnou shodu jsou vyznačeny v tabulkách.

Tabulka 24. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.

CVL:BP:LA	T_{L0} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{S0} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:0:200	43,5	49,5	48,3	40,3	35,4	37,7
1:0:200	43,3	50,2	46,4	40,2	35,9	40,1
1:2:200	42,5	49,8	47,0	40,3	35,7	40,2
1:4:200	41,6	49,6	46,6	40,0	34,8	40,0
1:6:200	40,7	49,6	46,8	40,3	35,2	40,2
1:8:200	41,0	48,8	46,5	40,1	34,4	37,0
1:12:200	40,9	49,1	46,4	40,4	34,5	37,6

Tabulka 25. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.

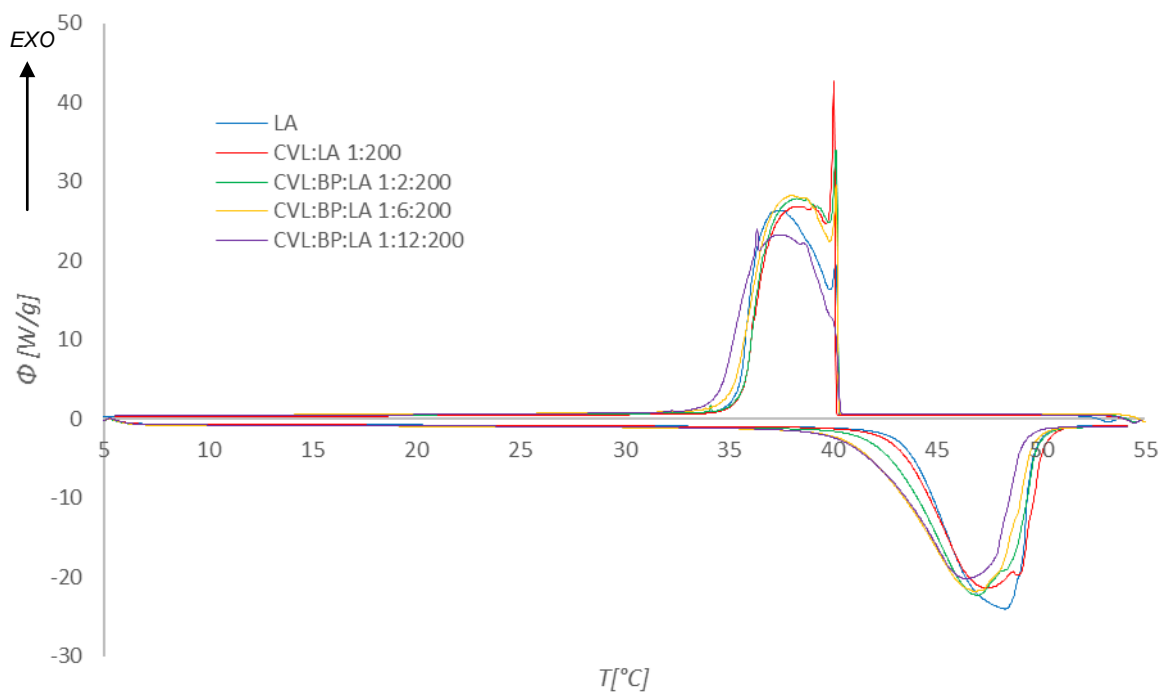
CVL:BP:LA	ΔH_L [J/g]	ΔH_S [J/g]
0:0:200	143,9	145,7
1:0:200	141,4	143,4
1:2:200	146,9	148,6
1:4:200	149,1	149,8
1:6:200	141,8	145,9
1:8:200	138,4	141,6
1:12:200	136,5	138,9

Tabulka 26. Tabulka charakteristických teplot pro ternární systémy kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 °C/min.

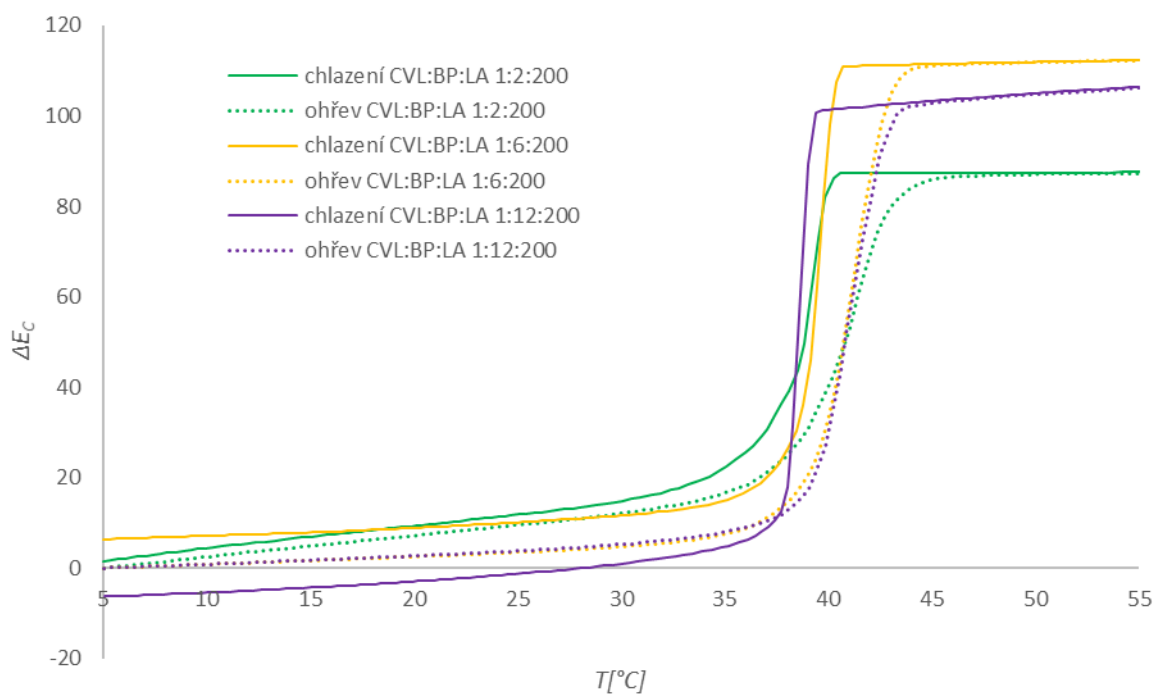
CVL:BP:LA	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]
1:2:200	37,5	44,3	40,7	35,3
1:4:200	37,6	44,4	40,1	35,6
1:6:200	37,8	44,4	41,0	36,5
1:8:200	38,0	44,1	40,3	36,8
1:12:200	38,1	44,1	39,9	37,2

Tabulka 27. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení pro ternární systémy kyseliny laurové s rychlostí temperace 5 °C/min.

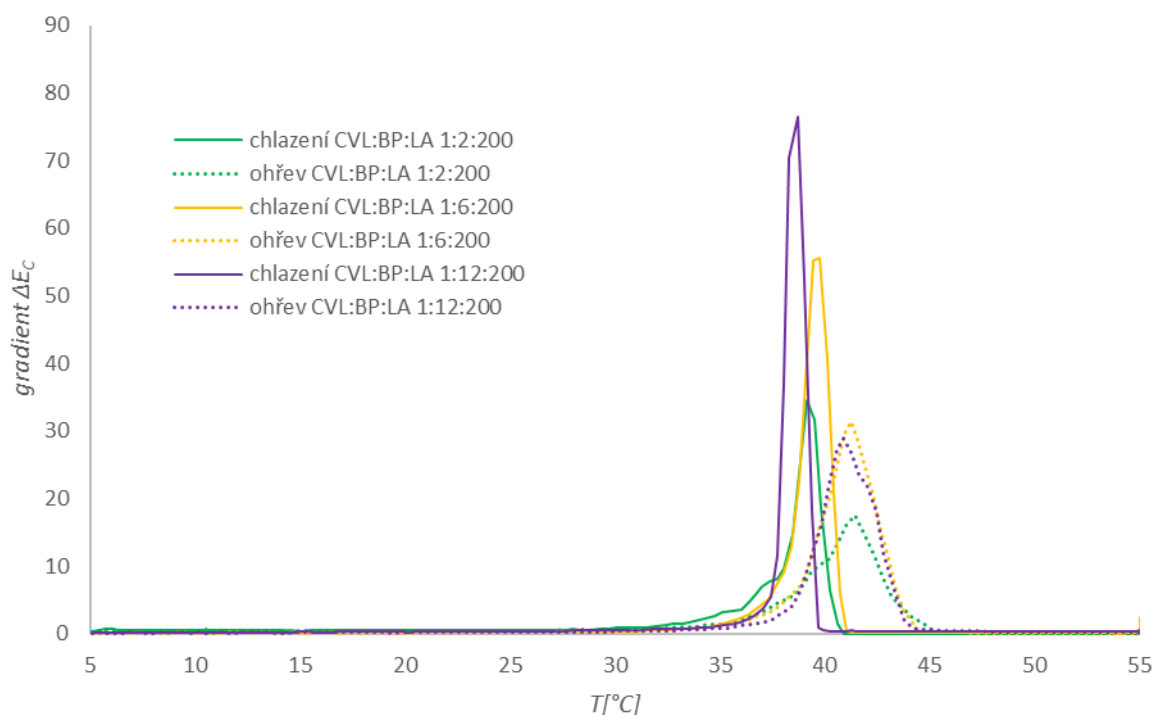
CVL:BP:LA	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:200	17,6	41,4	34,5	39,2
1:4:200	18,1	41,5	46,6	39,3
1:6:200	31,5	41,3	55,6	39,8
1:8:200	30,2	41,1	67,4	39,1
1:12:200	29,0	40,9	76,5	38,7



Graf 16. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 5 °C/min.



Graf 17. Graf závislosti ΔE_C na T [°C] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 5 °C/min.



Graf 18. Graf závislosti gradientu ΔE_C na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.1.3. Ternární systémy s kyselinou laurovou a jejich vyhodnocení při temperaturaci 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Vyhodnocení pomocí DSC analýzy proběhlo obdobně jako v předchozích případech, s rozdílem teploty temperace, která byla 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Byly vytvořeny odpovídající závislosti tepelného toku Φ [W/g] na teplotě T [$^{\circ}\text{C}$] (Graf 19) a vyhodnoceny teploty charakterizující jednotlivé přechody pro tání a krystalizaci (Tabulka 28). Byly nalezeny teploty pro počátek tání T_{L0} . Tyto teploty se od sebe poměrně liší, největší shodu pak vykazuje samotná kyselina laurová a její binární systém s CVL. Byl identifikován drobný zlom u náběhu pro pík tání, před samotným koncem procesu. Tento zlom byl identifikován pouze při rychlosti temperace 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, u žádné jiné rychlosti se neprojevil. Byl také nalezen u binárních systémů vývojky a rozpouštědla. Tento zlom se pak nenachází u vzorků s molárním poměrem vývojky 12. Zlom však nijak neodpovídá žádnému očekávanému přechodu. Konec procesu tání T_{Le} se posouvá k nižším teplotám vlivem snížení obsahu vývojky. Počátek procesu krystalizace T_{S0} je pro všechny systémy přibližně stejný, pro samotnou kyselinu laurovou se pak jedná i o maximum celého procesu. U binárního systému kyseliny laurové byl pak identifikován pík

těsně před koncem celkového procesu krystalizace T_{Se} , který se pro daný systém objevil pouze při rychlosti 10 °C/min a je i celkovým maximem procesu. Tento pik lze vysvětlit jako vznik dalšího nuklea. Nejvíce charakteristické pro dané systémy jsou ovšem teploty počátku krystalizace a jejího konce. Na počátku krystalizace opět dochází k tvorbě prvních krystalů na dně kyvety, kdy je dno v nejbližším kontaktu s temperační plochou, každé další píky pak nejspíše odpovídají postupné tvorbě krystalitů z kapalné fáze, či dalšímu růstu krystalů. Při tvorbě krystalů z kapalné fáze vzniká tedy problém s interpretací, bylo by zde zapotřebí dalších analýz, například mikroskopií. Při dané rychlosti se již nedá říct, že by se s obsahem vývojky snižovala celková entalpie procesu, zjištěnými hodnotami entalpie se úplně vymyká systém s obsahem vývojky 6, který má hodnoty zdaleka nejvyšší (Tabulka 29).

U kolorimetrického vyhodnocení byly nalezeny charakteristické teploty daných procesů a jsou uvedeny v tabulce 30. Tyto hodnoty vycházejí ze závislosti ΔE_C na T [°C] (Graf 20) a gradientu ΔE_C na T [°C] pro dané systémy (Graf 21). K charakteristické teplotě počátku odbarvování T_1 pak vzdáleně odpovídají teploty počátku tání T_{L0} , nejvíce odpovídají teploty pro systémy s poměrem vývojky 12. Charakteristické teploty T_2 pak přibližně odpovídají teplotám maxima píku u procesu tání T_{Lmax} , kde k největší shodě nastalo u systémů s poměrem vývojky 6. Teploty, které však vykazovaly největší shodu, jsou teploty procesu krystalizace a zabarvování vzorků. Charakteristická teplota T_3 koresponduje s počátkem krystalizace T_{S0} a charakteristická teplota T_4 koresponduje s teplotami pro maximum píku celkového procesu krystalizace. Bylo také vyhodnoceno maximum gradientu ΔE_C (Tabulka 31). Zdaleka nejvyšší hodnoty vykazoval systém s molárním poměrem vývojky 6. Došlo tedy ke zvláštní shodě této maximální hodnoty a hodnot pro největší entalpii, kterou daný systém vykazoval.

Celkově tedy při dané rychlosti temperace došlo k přibližným shodám teplot u počátku odbarvování a počátku tání, konec odbarvení pak spíše korespondoval s nalezenými maximy píku pro proces tání. U zabarvování a krystalizace, došlo k přibližným shodám počátku těchto dějů, konec zabarvování pak přibližně odpovídal maximum pro proces krystalizace. Teploty vykazující největší shodu jsou vyznačeny v příslušných tabulkách.

Tabulka 28. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min.

CVL:BP:LA	T_{Lo} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]	T_{So} [°C]	T_{Se} [°C]	T_{Smax} [°C]
0:0:200	42,2	55,0	49,0	40,0	33,2	39,8
1:0:200	41,6	52,7	47,9	40,0	31,8	33,5
1:2:200	38,0	46,9	43,4	40,1	32,1	36,8
1:4:200	38,3	47,1	44,1	38,7	31,5	35,5
1:6:200	37,1	48,2	44,5	39,4	30,5	34,6
1:8:200	38,4	48,6	44,9	39,8	31,6	34,9
1:12:200	39,8	49,8	45,7	40,3	32,0	36,5

Tabulka 29. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 10 °C/min.

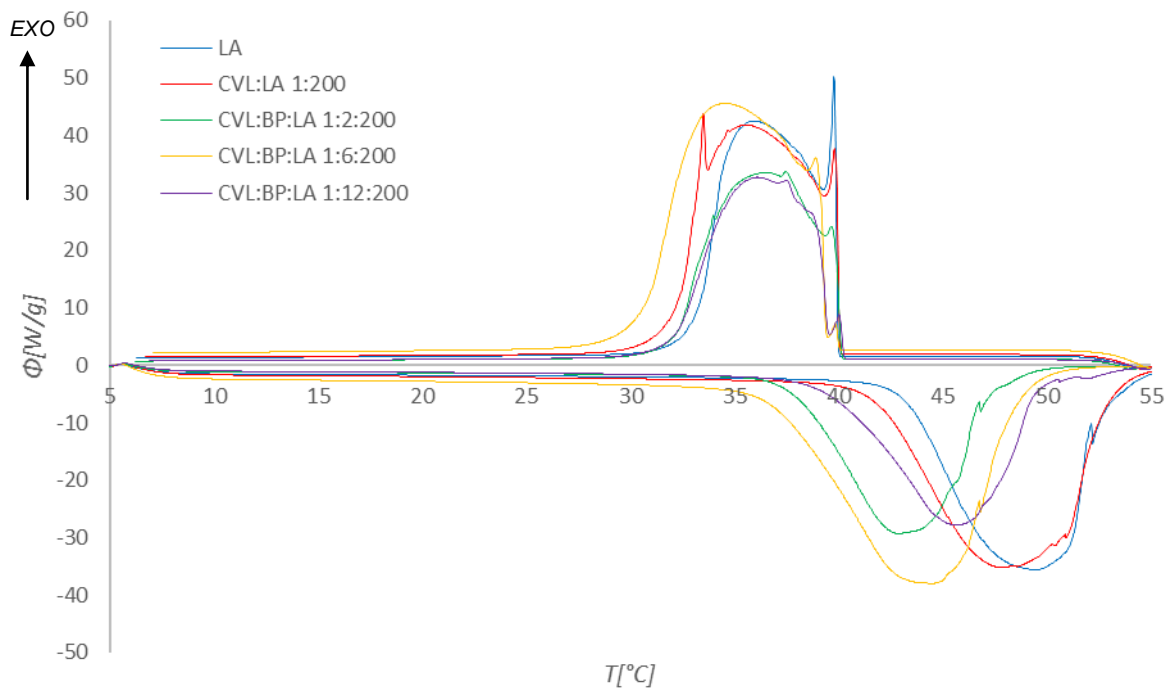
CVL:BP:LA	ΔH_S [J/g]	ΔH_L [J/g]
0:0:200	156,3	169,6
1:0:200	153,7	160,7
1:2:200	148,5	145,9
1:4:200	163,8	149,8
1:6:200	185,9	207,1
1:8:200	133,4	142,0
1:12:200	141,6	132,5

Tabulka 30. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace 10 °C/min

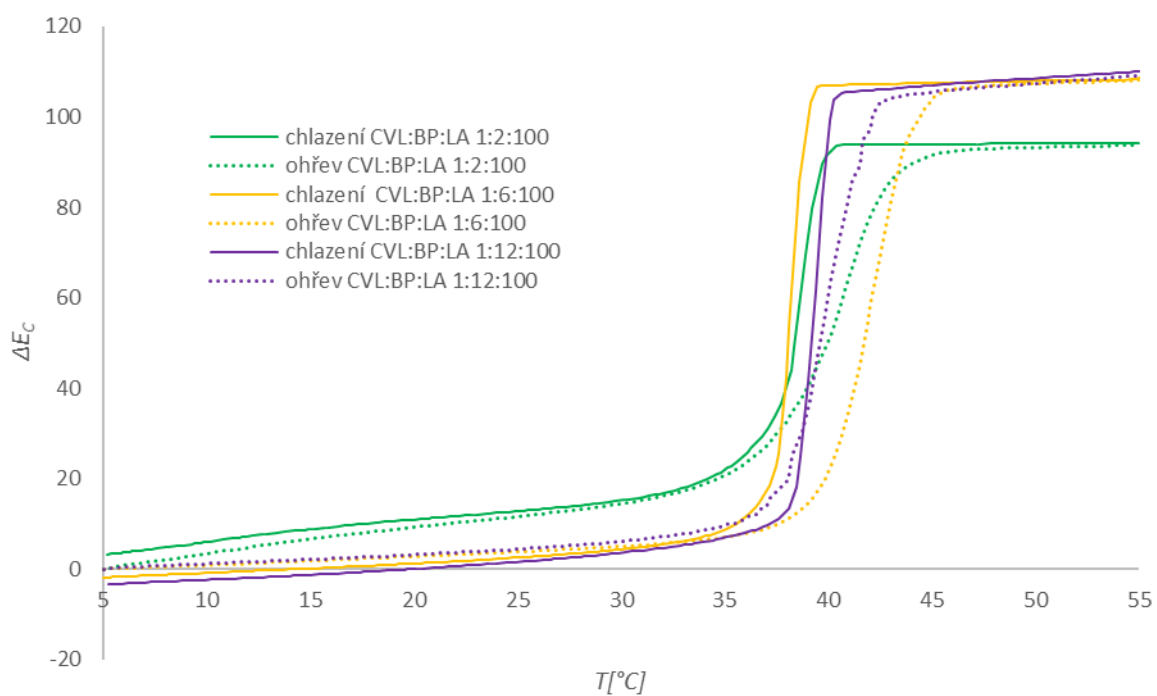
CVL:BP:LA	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]
1:2:200	35,46	44,15	41,23	34,27
1:4:200	35,9	44,1	40,1	35,0
1:6:200	38,75	45,28	39,6	35,75
1:8:200	37,9	45,3	39,9	36,53
1:12:200	37,57	43,7	40,8	37

Tabulka 31. Tabulka maxim $g\Delta E_{CHmax}$ ohřevu a $g\Delta E_{CCmax}$ chlazení ternárních systémů kyseliny laurové s rychlostí temperace 10 °C/min.

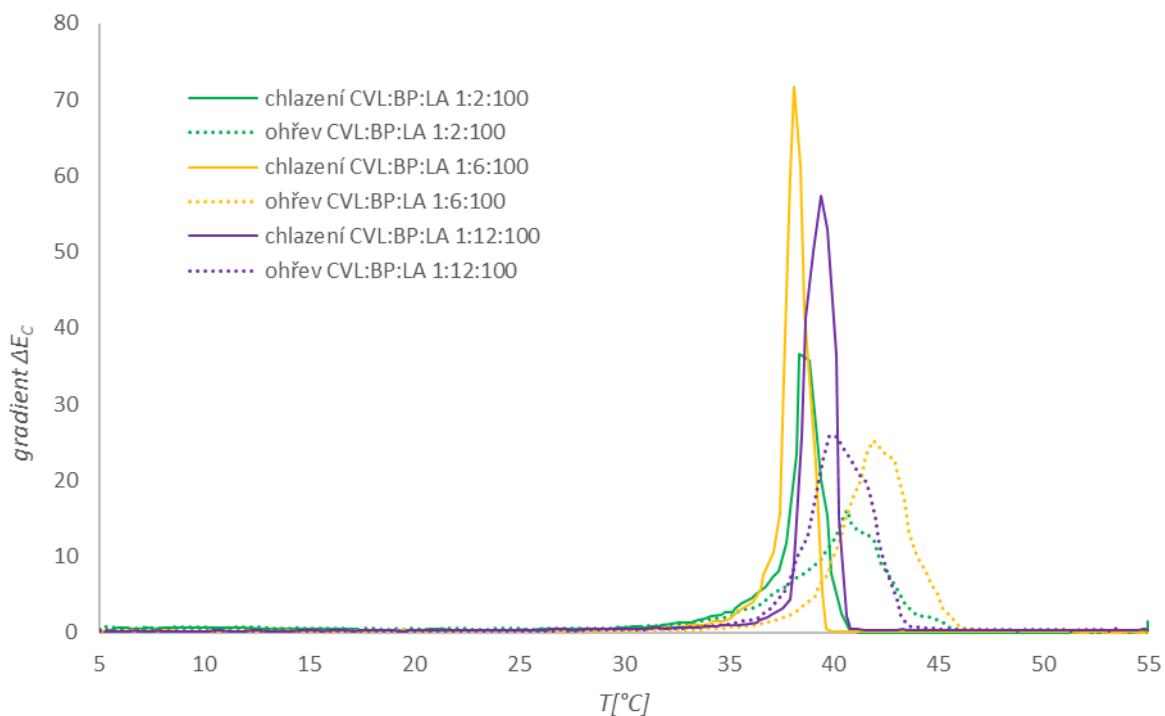
CVL:BP:LA	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:200	16,0	40,6	36,6	38,4
1:4:200	19,3	41,2	22,7	38,3
1:6:200	25,2	41,8	71,7	38,1
1:8:200	25,5	41,3	64,2	38,8
1:12:200	25,8	39,8	57,4	39,4



Graf 19. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 10 °C/min.



Graf 20. Graf závislosti ΔE_C na T [°C] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost teploty 10 °C/min.



Graf 21. Graf závislosti gradientu ΔE_C na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů kyseliny laurové pro rychlost temperace $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.1.4. Závěrečné zhodnocení ternárních systémů s kyselinou laurovou

Pro přehlednost byla vytvořena tabulka výskytu největších shod teplot vyhodnocených pomocí DSC a kolorimetrie diskutovaných v předchozích kapitolách, a to pro všechny tři rychlosti temperace (Tabulka 32). K největším shodám došlo u procesu krystalizace a zabarvování, výjimkou je pak rychlost temperace $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, kde došlo ke shodám i při procesu tání a odbarvování daných systémů.

Tabulka 32. Přehled přibližných shod teplot pro dané děje ternárních systémů s kyselinou laurovou.

rychlost temperace	DSC	Kolorimetrie
1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	T_{SO} ; T_{smax} ; $Tg\Delta E_{CCmax}$	T_3
	T_{Se}	T_4
5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	T_{SO} ; T_{smax} ; $Tg\Delta E_{CCmax}$	T_3
	T_{Se}	T_4
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	T_{Lo}	T_1
	T_{Lmax}	T_2
	T_{SO}	T_3
	T_{smax}	T_4

3.2.2. Ternární systémy s tetradekanolem

Pro lepší přehlednost dějů diskutovaných v této kapitole byla vytvořena tabulka označení teplot a jim příslušných charakteristik (Tabulka 33).

Tabulka 33. Přehled označení teplot a jim příslušných charakteristik pro ternární systémy s tetradekanolem

DSC		Kolorimetrie	
T_{L0}	počátek prvního píku tání	T_{FH1}	drobný pík odbarvování
T_{L1}	možný přechod tání	T_1	počátek odbarvování
T_{Le}	konec píku tání	T_2	konec odbarvování
T_{S0}	počátek prvního píku krystalizace (α)	T_{FC1}	drobný pík zabarvování
T_{S1}	konec prvního píku krystalizace (α)	T_3	počátek zabarvování
T_{S2}	počátek druhého píku krystalizace (β)	T_3	počátek zabarvování
T_{Se}	konec druhého píku krystalizace (β)	T_4	konec zabarvování
T_{Lmax}	maximum tání	$Tg\Delta E_{CHmax}$	maximum $g\Delta E_C$ odbarvování
T_{Smax}	maximum krystalizace	$Tg\Delta E_{CCmax}$	maximum $g\Delta E_C$ zabarvování

3.2.2.1. Ternární systémy s tetradekanolem a jejich vyhodnocení při teplotě 1 °C/min

Byla provedena DSC analýza, která proběhla obdobně jako u přechozích systémů. Pro dané systémy byly vytvořeny příslušné závislosti Φ [W/g] na T [°C] (Graf 22). Byly nalezeny teploty charakterizující jednotlivé přechody pro tání (Tabulka 34) a krystalizace (Tabulka 35). Tak, jak bylo naznačeno v kapitole, se i u ternárních systémů projeví očekávané přechody jednotlivých krystalických fází α , β u procesu krystalizace. Jako první by se měla projevit rotační fáze α , druhá v pořadí je fáze γ , k jejímu projevu však při dané rychlosti ohřevu nedošlo. Poslední fází je pak fáze β . Proces tání neprovázela projev odtávání některé ze zmíněných krystalických fází. Výjimku tvoří pouze systémy s obsahem vývojky 8 a 12, kde má pík tupý charakter a náznak drobného sedla (T_{L1}). Mohlo zde docházet k odtávání jedné z krystalických fází. Tento projev při tání žádné jiné systémy nevykazovaly. S obsahem vývojky se pak posouval i celkový rozsah teplot tání k nižším hodnotám, stejně jako se snižovala celková entalpie procesu (Tabulka 36). Počátek tání je označen T_{L0} a konec T_{Le} . Teplota počátku procesu krystalizace T_{S0} se s obsahem vývojky opět snižovala, pro systém s obsahem vývojky 2 je počátek prakticky stejný jako počátek pro samotný tetradekanol. Pro první pík od počátku krystalizace po jeho konec bylo nalezeno maximum

tohoto píku $T_{S0-1max}$. Konkrétně se jedná o pík charakterizující zastoupení rotační fáze α . Počátek druhého píku krystalizace T_{S2} pak vykazuje pro všechny systémy velice podobnou teplotu, má ostrý charakter a nachází se zde i celkové maximum krystalizace, jedná se tedy o projev přechodu z α rotační fáze do konečné fáze β . Konec druhého píku je charakterizován teplotou T_{Se} , která odpovídá i konci procesu krystalizace. Maximum tohoto píku bylo nalezeno a je uvedeno jako $T_{S2-emax}$. Byly tedy nalezeny dva hlavní píky, charakterizující rotační fázi α a konečnou fázi krystalizace β . S obsahem vývojky dochází ke zmenšení píku pro rotační α fázi, s dalším přidavkem by pravděpodobně došlo k jejímu zániku a projevila by se jako jediná fáze, fáze β . Obdobný jev byl pozorován i u binárních systémů tetradekanolu. Nárůsty Φ [W/g] nacházející se na druhém píku charakterizující krystalickou fázi β pak opět s největší pravděpodobností vypovídají o dalším vzniku nukleí.

Kolorimetrické vyhodnocení probíhalo obdobně jako u předchozích systémů. Byly vyneseny závislosti charakterizující nárůst ΔE_C na T [°C] (Graf 23) a rychlost změny charakterizovanou závislostí gradientu ΔE_C na T [°C] (Graf 24). Pomocí zmíněných závislostí byly vyhodnoceny charakteristické teploty, které jsou uvedeny v tabulce 34. Charakteristické teploty pro počátek odbarvování T_1 při ohřevu systému se od teplot počátku tání T_{L0} velice liší, a to přibližně až o 10 °C, stejně jako teploty pro konec odbarvování T_2 a teploty pro konec tání T_{Le} . U systémů s molárními poměry vývojky 2, 4 a 8 byly však u ohřevu identifikovány drobné nárůsty gradientu ΔE_C , uvedeny jako T_{FHI} . Z kolorimetrického hlediska se jedná o drobný nárůst jedné ze složek ΔE_C . Tato teplota je u daných poměrů velice blízká teplotě pro počátek procesu tání T_{L0} . Teploty počátku zabarvování T_3 se pak velice blíží teplotám pro konec prvního píku T_{S1} a začátku druhého píku, který byl i celkovým maximem procesu krystalizace T_2 pro dané systémy. Byl také zaznamenán drobný nárůst gradientu ΔE_C při procesu ochlazování, v tabulce jako T_{FCI} . Tyto teploty se pak blíží počátku krystalizace T_{S0} . Došlo i k vyhodnocení maxim gradientu ΔE_C a jim příslušných teplot, žádná shoda však nebyla nalezena (Tabulka 37).

Celkově tedy nedošlo ke shodě teplot na počátku a na konci procesu odbarvování/tání, výjimkou jsou pouze systémy s obsahem vývojky 2, 4 a 8, kde byl kolorimetricky zaznamenán drobný nárůst gradientu ΔE_C , který při dané rychlosti temperace odpovídá teplotě počátku tání. Shoda pak nastala u počátku zabarvování (drobné píky) a počátku krystalizace. Teploty charakterizované velkými píky u gradientu ΔE_C pak korespondují s teplotami pro celková maxima krystalizace. Teploty s největší shodou jsou vyznačeny v příslušných tabulkách.

Tabulka 34. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty 1 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{L0} [°C]	T_{L1} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:0:100	36,5	-	40,1	39,0
1:0:100	36,4	-	40,4	39,3
1:2:100	36,4	-	39,2	39,2
1:4:100	33,6	-	39,3	38,4
1:6:100	33,7	-	38,6	38,6
1:8:100	33,2	35,7	38,0	37,5
1:12:100	33,8	36,8	37,4	37,4

Tabulka 35. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty 1 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{S0} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{S2} [°C]	T_{Se} [°C]	$T_{S0-1max}$ [°C]	$T_{S2-emax}$ [°C]
0:0:100	36,8	34,3	33,0	31,4	35,3	32,9
1:0:100	36,8	34,0	33,0	31,2	35,4	32,5
1:2:100	36,7	33,9	33,1	31,7	35,5	33,1
1:4:100	34,4	33,8	33,8	31,4	34,9	32,7
1:6:100	35,5	33,2	33,2	31,2	34,2	32,6
1:8:100	35,2	32,9	32,9	31,2	34,5	32,9
1:12:100	33,9	33,1	33,0	30,7	33,4	31,9

Tabulka 36. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí teploty 10 °C/min.

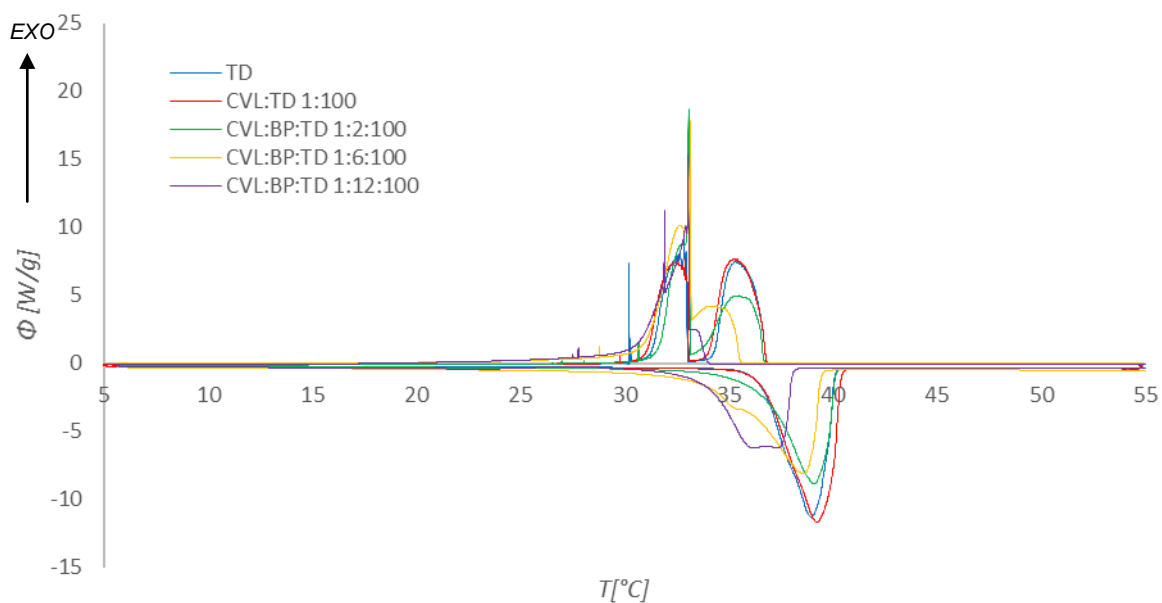
CVL:BP:TD	ΔH_S [J/g]	ΔH_L [J/g]
0:0:100	180,9	181,4
1:0:100	180,8	181,4
1:2:100	171,8	168,4
1:4:100	161,3	154,3
1:6:100	160,8	161,0
1:8:100	154,1	139,5
1:12:100	147,4	152,8

Tabulka 37. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty 1 °C/min

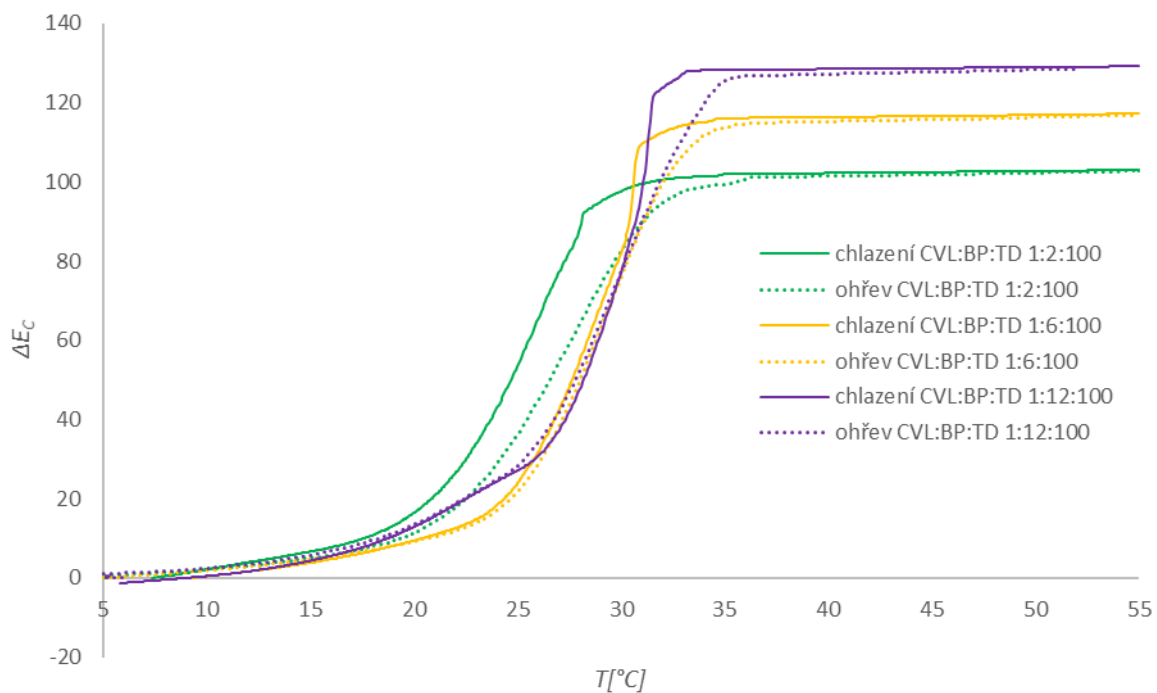
CVL:BP:TD	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_{FH1} [°C]	T_{FC1} [°C]
1:2:100	19,2	33,6	34,4	18,7	36,4	34,9
1:4:100	23,5	35,1	31,6	19,6	36,2	35,0
1:6:100	23,1	35,6	33,1	22,9	-	34,9
1:8:100	25,4	35,6	31,1	23,0	36,3	34,2
1:12:100	24,5	35,6	32,3	25,7	-	33,5

Tabulka 38. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí teploty 1 °C/min.

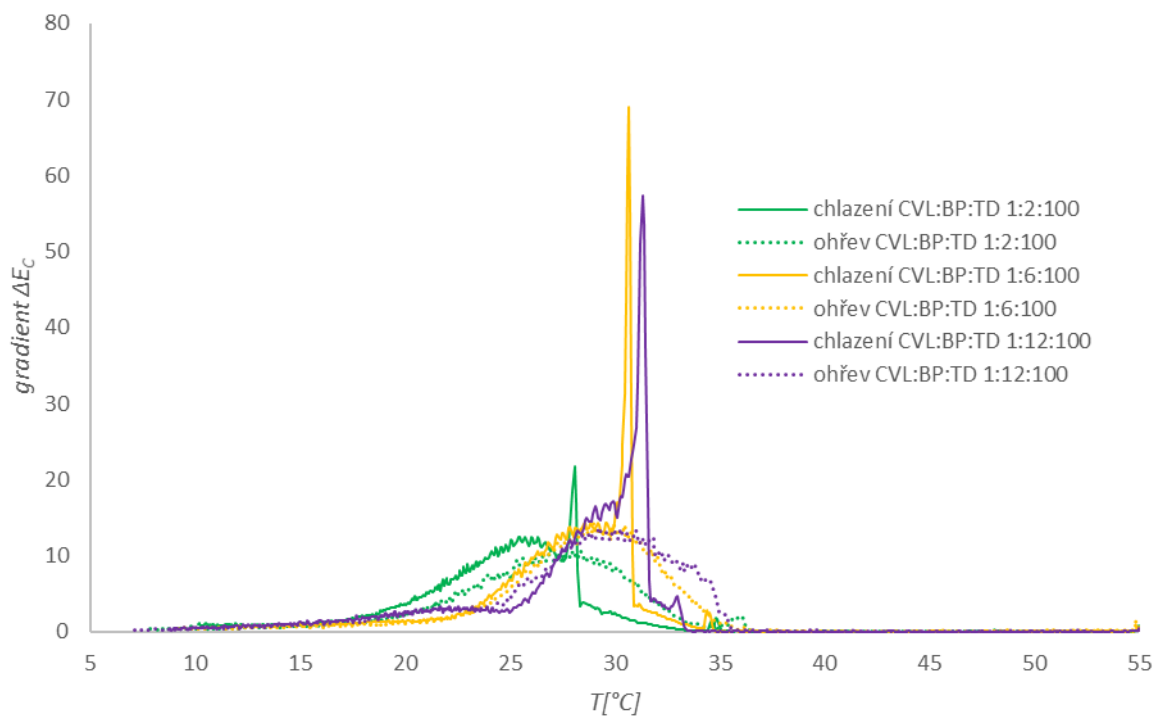
CVL:BP:TD	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:100	10,8	27,7	21,7	28,1
1:4:100	12,4	29,3	62,0	28,3
1:6:100	14,2	29,3	69,0	30,7
1:8:100	16,8	30,6	58,0	30,8
1:12:100	13,7	29,5	57,4	31,3



Graf 22. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty 1 °C/min.



Graf 23. Graf závislosti ΔEC na T [$^{\circ}C$] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty $1^{\circ}C/min$.



Graf 24. Graf závislosti gradientu ΔEC na T [$^{\circ}C$] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost teploty $1^{\circ}C/min$.

3.2.2.2. Ternární systémy s tetradekanolem a jejich vyhodnocení při teplotě 5 °C/min

Ternární systémy s tetradekanolem jako rozpouštědlem byly temperovány při 5 °C/min. Pro danou rychlost byly vytvořeny příslušné závislosti pro DSC analýzu (Graf 25). Byly odečteny teploty odpovídající jednotlivým přechodům tání či krystalizace (Tabulka 39 a 40). Stejně jako tomu bylo při předchozích rychlostech temperace i v tomto případě obsah vývojky posouvá celý proces tání k nižším teplotám a snižuje i celkovou entalpii procesu (Tabulka 41). Byly nalezeny teploty pro počátek tání T_{Lo} a jeho konec T_{Le} . Mezi těmito teplotami nebyl identifikován žádný další pík či sedlo, bylo však nalezeno maximum celkového procesu tání T_{Lmax} . Teploty pro maxima se pak snižovaly s obsahem vývojky stejně jako počátek procesu i konec procesu tání. Počátek krystalizace T_{S0} byl také posunut k nižším teplotám opět vlivem vývojky. Byl nalezen první pík s počátkem T_{S0} a koncem T_{S1} . Jedná se o projev α krystalické fáze. Výjimkou byly systémy s obsahy vývojky 8 a 12, kde byl pík skoro potlačen, nebylo pro něj tedy vyhodnoceno T_{S1} ani $T_{S0-1max}$ jako u ostatních systémů a α fáze se v tomto případě projevila jen jako náběh na první velké maximum za počáteční teplotou T_{S0} . Největší shodu vykazovala teplota pro počátek druhého píku T_{S2} , která byla i maximem celkového procesu krystalizace. Celkové maximum pak odpovídá přechodu z α fáze do konečné fáze krystalizace β . Bylo vyhodnoceno lokální maximum v rozsahu $T_{S2-emax}$, charakterizováno ostrým píkem u všech systémů, vyjma systému s obsahem vývojky 2, kde se daný ostrý pík nevyskytl. Pravděpodobně se opět jedná o další formaci krystalitů dané fáze.

Kolorimetricky byly vyhodnoceny charakteristické teploty pro odbarvování a zabarvování (Tabulka 42). Tyto teploty vycházely z vyhodnocení teplotních závislostí ΔE_C a jejich gradientu (Graf 26 a 27). U velkých nárůstů gradientu ΔE_C při procesu ohřevu nebyly nalezeny žádné shody s procesem tání vyhodnoceným DSC. U systémů s obsahem vývojky 2 a 6 byly však zaznamenány drobné nárůsty gradientu ΔE_C při ohřevu, označeny jako T_{FHI} , které se blíží hodnotám počátku tání z hlediska DSC analýzy. K přibližné shodě pak došlo u počátku chlazení T_3 , tedy zabarvování vzorků a počátku krystalizace T_{S0} . U systémů s poměrem vývojky 2 a 6 došlo k drobným nárůstům gradientů při chlazení, které vytvářely drobné píky s počátkem T_{FCI} . Tyto teploty s žádnými nekorespondují, tak jak tomu bylo při předchozí rychlosti temperace 1 °C/min. Je tedy možné, že došlo k celkovému posunu teplot vlivem i drobných odchylek při rychlosti ohřevu. Charakteristické teploty pro konec procesu zabarvování T_4 se pak jen zhruba blíží teplotám konce procesu krystalizace T_{Se} .

Teploty vykazující přibližnou shodu jsou opět vyznačeny v příslušných tabulkách. Bylo vyhodnoceno i maximum gradientu ΔE_C a příslušné teploty (Tabulka 43). Při dané rychlosti rostlo toto maximum úměrně obsahu vývojky.

U dané rychlosti temperace k přílišným shodám nedošlo, mohlo tak dojít v důsledku i drobných rozdílů v rychlostech temperace. Podobnost vykazovaly teploty pro počátek tání a konec procesu odbarvování. Největší shodu měl počátek krystalizace a počátek zabarvování. Konec krystalizace a konec zabarvování pak odpovídal pouze v případě vzorku s molárním poměrem vývojky 12.

Tabulka 39. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{Lo} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:0:100	36,3	44,0	40,9
1:0:100	36,6	44,8	41,6
1:2:100	34,9	44,4	40,4
1:4:100	34,3	43,1	40,5
1:6:100	33,7	42,1	39,7
1:8:100	32,3	41,5	39,2
1:12:100	32,2	40,4	38,4

Tabulka 40. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{So} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{S2} [°C]	T_{Se} [°C]	$T_{S0-1max}$ [°C]	$T_{S2-3max}$ [°C]
0:0:100	36,3	31,2	31,0	27,8	32,9	29,5
1:0:100	36,1	30,8	30,8	26,8	32,5	29,4
1:2:100	35,6	30,8	30,8	26,9	32,4	-
1:4:100	34,4	30,4	30,4	26,7	31,0	29,8
1:6:100	34,3	30,9	30,9	26,2	31,6	28,9
1:8:100	33,1	-	30,5	25,9	-	30,5
1:12:100	32,7	-	30,8	25,3	-	28,7

Tabulka 41. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.

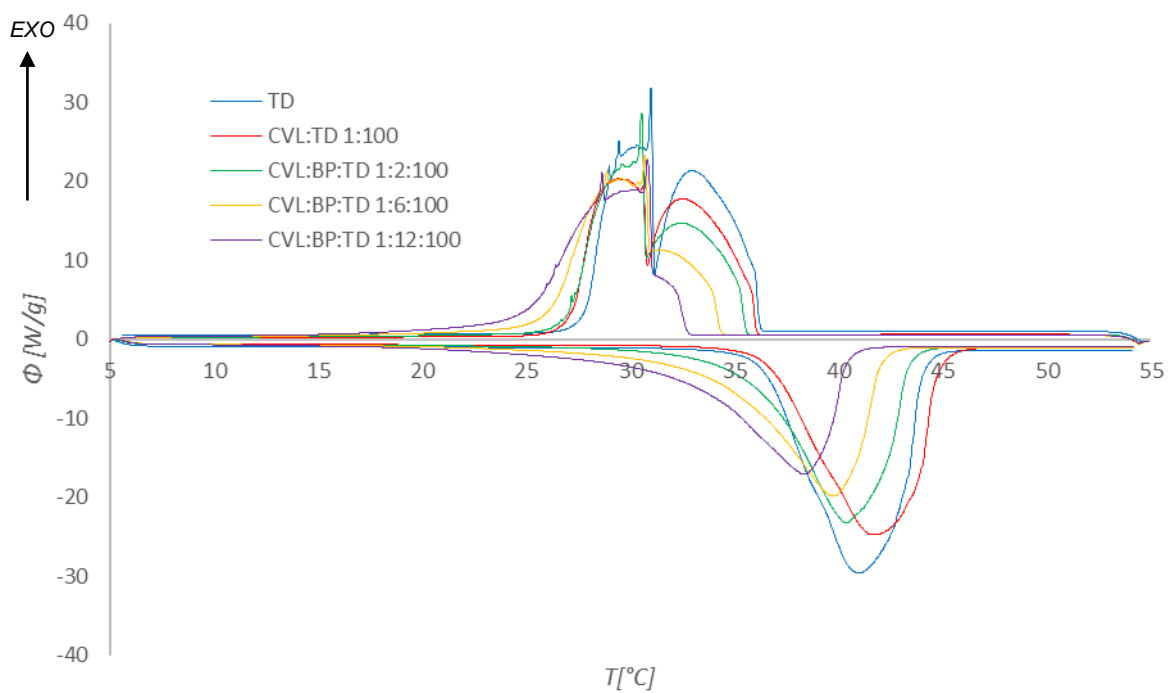
CVL:BP:TD	ΔH_S [J/g]	ΔH_L [J/g]
0:0:100	196,3	198,6
1:0:100	178,5	180,1
1:2:100	174,2	174,5
1:4:100	169,2	168,4
1:6:100	159,8	155,6
1:8:100	160,1	160,7
1:12:100	149,7	151,0

Tabulka 42. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min

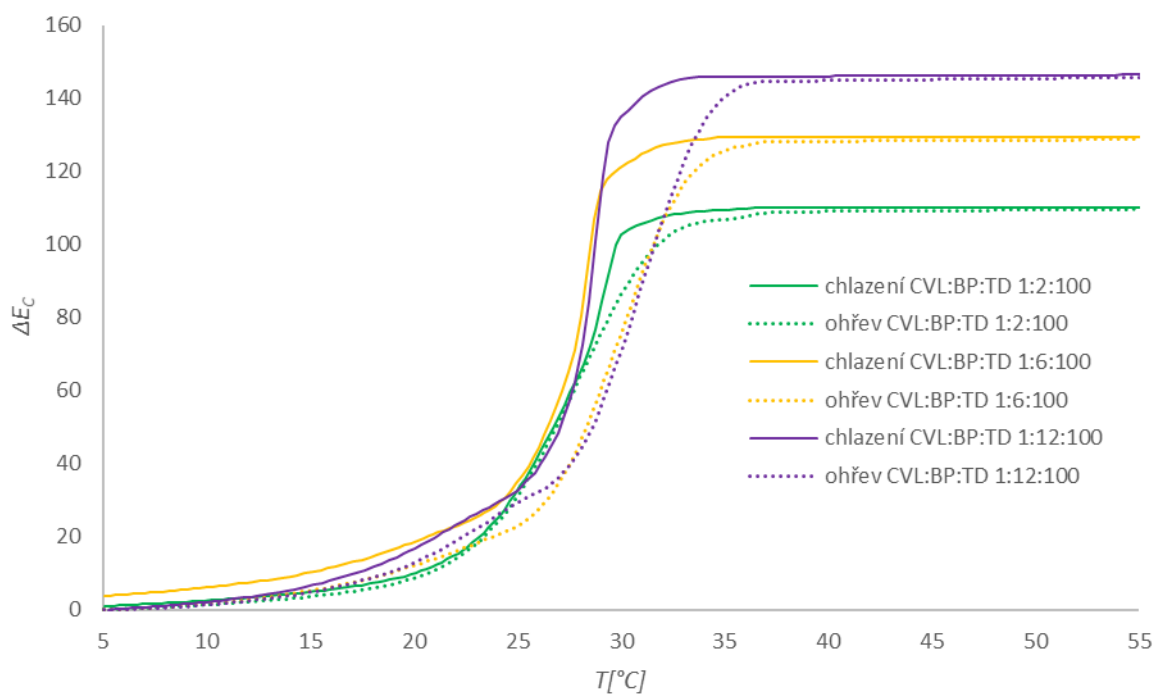
CVL:BP:TD	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_{FH1} [°C]	T_{FC1} [°C]
1:2:100	20,2	34,5	32,9	20,3	37,8	37,2
1:4:100	21,8	34,7	30,3	20,5	37,2	-
1:6:100	24,6	35,4	32,9	24,2	37,3	35,7
1:8:100	24,2	35,8	30,4	23,6	-	-
1:12:100	26,1	36,1	32,7	25,2	-	-

Tabulka 43. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 5 °C/min.

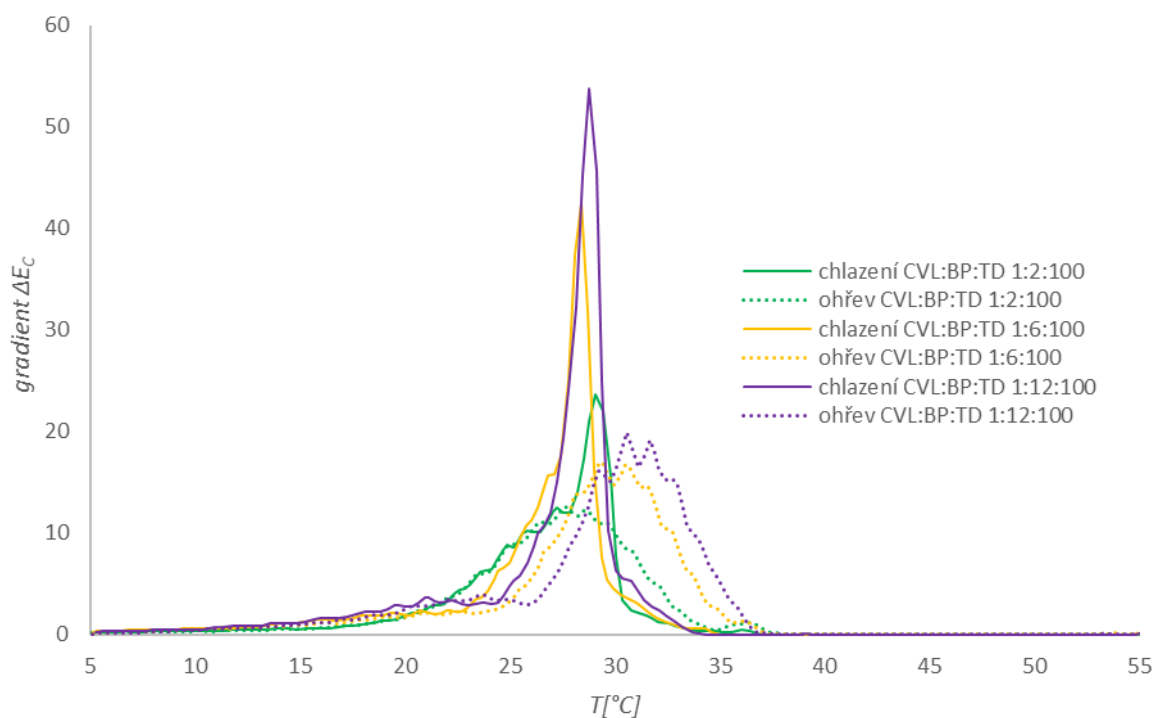
CVL:BP:TD	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:100	12,6	27,2	23,6	29,1
1:4:100	15,8	28,3	31,2	29,2
1:6:100	17,1	29,4	42,6	28,4
1:8:100	17,9	30,3	37	29,3
1:12:100	19,9	30,6	53,8	28,8



Graf 25. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min.



Graf 26. Graf závislosti ΔE_C na T [°C] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 5 °C/min



Graf 27. Graf závislosti gradientu ΔEC na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů tetradkanolu pro rychlost temperace $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.2.3. Ternární systémy s tetradkanolem a jejich vyhodnocení při teplotě $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Ternární systémy s tetradkanolem jako rozpouštědlem byly vyhodnoceny při rychlosti temperace $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Byly vytvořeny příslušné závislosti pro DSC analýzu a nalezeny teploty charakterizující jednotlivé přechody procesu tání a krystalizace (Graf 28, Tabulka 44 a 45). Obsah vývojky opět posunuje teploty pro celý proces tání k nižším hodnotám. Byl vyhodnocen počátek tání T_{L0} a konec tání T_{Le} . Maximum celkového procesu tání je pak T_{Lmax} . Obsah vývojky také snižoval celkovou entalpii procesu (Tabulka 46). Rotační fázi α charakterizuje první krystalizační pík, a to v rozsahu počátku krystalizace T_{S0} a konce prvního píku T_1 s maximem $T_{S0-1max}$. Pro systémy s poměrem vývojky 6 a 12 nebyla nalezena teplota T_1 , u těchto systémů dochází k pozvolnému přechodu prvního píku do maxima celkového procesu krystalizace. Pro systém s poměrem vývojky 2 má pak daný pík zřetelný konec, je u něj proto jako u jediného vyhodnocena teplota maxima prvního píku $T_{S0-1max}$. Teplota T_{S2} pak charakterizuje počátek druhého píku a je zároveň i maximem celého procesu krystalizace, jedná se o přechod z rotační fáze α do konečné β fáze, Konec celého procesu krystalizace je T_{Se} . Bylo také vyhodnoceno maximum pro druhý pík $T_{S2-emax}$.

Kolorimetrické vyhodnocení proběhlo pomocí teplotních závislostí ΔE_C a jejího gradientu (Graf 29, Graf 30). Byly nalezeny charakteristické teploty pro ohřev, tedy odbarvování a chlazení, tedy zabarvování (Tabulka 47). Teploty pro tání nekorrespondují se zaznamenaným procesem odbarvování. U nárůstu gradientu ΔE_C byl zjištěn drobný pík u systémů s molárními poměry vývojky 2 a 6 (T_{FCI}), tyto teploty se pak blíží teplotám pro počátek krystalizace T_{S0} . Hlavní pík gradientu ΔE_C pro zabarvování se pak svými teplotami T_3 přibližuje teplotám pro maximum celého procesu krystalizace, v tomto případě T_{S2} . Shodu pro konec krystalizace a konec zabarvování pak vykazuje pouze systém s obsahem vývojky 6. Pro danou rychlost byla vyhodnocena i maxima gradientu ΔE_C , kdy se zvyšujícím se obsahem vývojky docházelo i ke zvyšování rychlosti s jakou se systém odbarvuje či zabarvuje, dále byly nalezeny i příslušné teploty maxim (Tabulka 48).

Tabulka 44. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody tání ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{L0} [°C]	T_{Le} [°C]	T_{Lmax} [°C]
0:0:100	36,4	46,1	43,3
1:0:100	35,5	46,2	40,5
1:2:100	34,7	47,05	42,3
1:4:100	33,8	45,2	40,8
1:6:100	33,9	45,0	40,9
1:8:100	32,9	44,2	40,5
1:12:100	30,7	43,3	39,9

Tabulka 45. Tabulka teplot charakterizujících fázové přechody krystalizace ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.

CVL:BP:TD	T_{S0} [°C]	T_{S1} [°C]	T_{S2} [°C]	T_{Se} [°C]	$T_{S0-1max}$ [°C]	$T_{S2-emax}$ [°C]
0:0:100	35,5	29,4	29,2	25,5	31,3	28,4
1:0:100	35,9	29,5	29,3	25,1	31,5	28,9
1:2:100	35,0	28,6	28,9	23,4	30,5	28,2
1:4:100	34,6	29,9	29,9	23,5	30,5	29,5
1:6:100	33,7	-	29,2	22,5	-	27,6
1:8:100	33,4	-	29,4	22,4	-	29,4
1:12:100	32,1	-	29,3	21,1	-	27,0

Tabulka 46. Tabulka entalpií ΔH_L [J/g] pro tání a ΔH_S [J/g] pro krystalizaci ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.

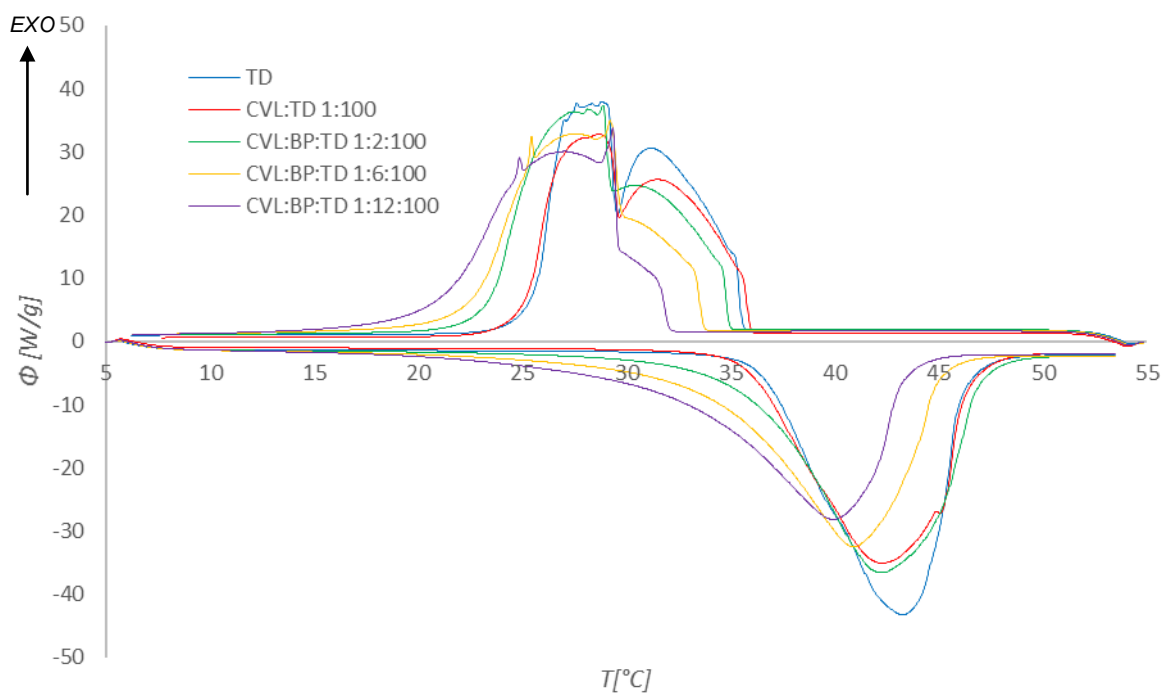
CVL:BP:TD	ΔH_S [J/g]	ΔH_L [J/g]
0:0:100	191,5	191,8
1:0:100	176,8	178,8
1:2:100	175,6	177,9
1:4:100	179,8	175,9
1:6:100	171,4	172,0
1:8:100	176,4	173,4
1:12:100	151,9	157,4

Tabulka 47. Tabulka charakteristických teplot ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min

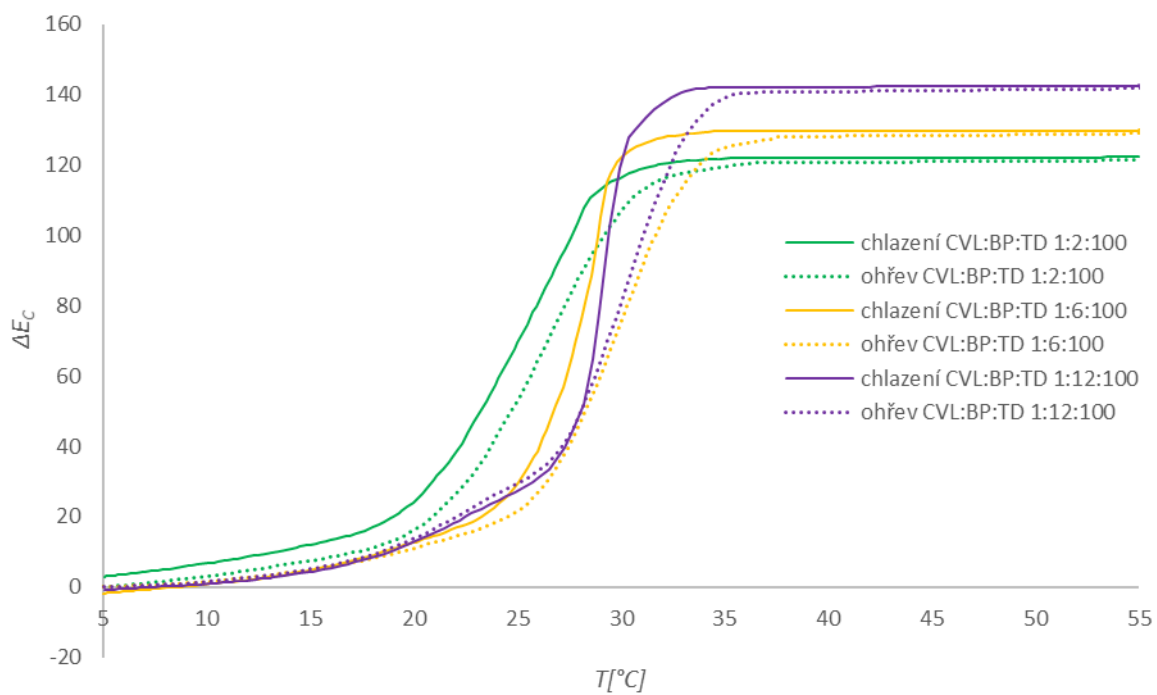
CVL:BP:TD	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_{FH1} [°C]	T_{FC1} [°C]
1:2:100	18,4	33,8	32,1	17,6	36,5	35,2
1:4:100	22,4	34,2	30,3	22,7	37,8	-
1:6:100	23,9	35,4	30,4	23,0	38,3	34,6
1:8:100	25,5	35,8	30,3	24,8	-	-
1:12:100	26,1	36,2	32,6	26,1	-	-

Tabulka 48. Tabulka maxim ΔE_{CHmax} ohřevu a ΔE_{CCmax} chlazení ternárních systémů tetradekanolu s rychlostí temperace 10 °C/min.

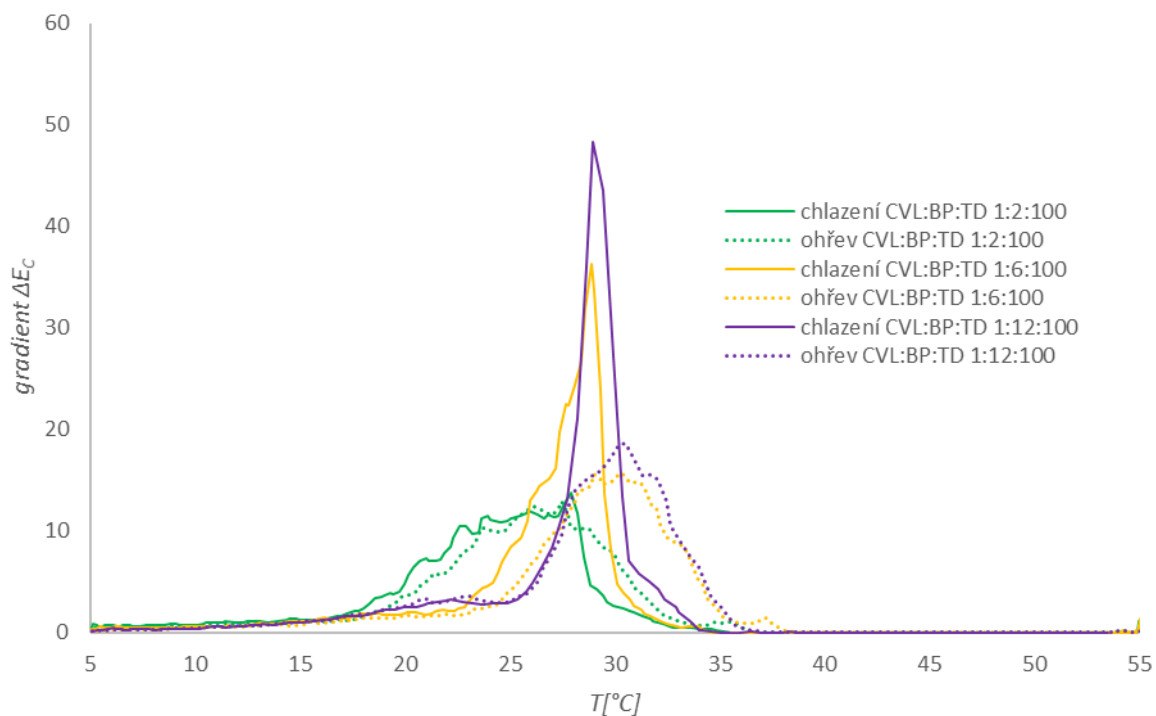
CVL:BP:TD	$g\Delta E_{CHmax}$	$Tg\Delta E_{CHmax}$ [°C]	$g\Delta E_{CCmax}$	$Tg\Delta E_{CCmax}$ [°C]
1:2:100	13,0	27,5	13,7	27,9
1:4:100	15,0	29,4	32,9	28,8
1:6:100	15,8	30,3	36,3	28,9
1:8:100	18,0	30,4	46,0	28,7
1:12:100	18,6	30,5	48,3	29,0



Graf 28. Graf závislosti Φ [W/g] na T [°C] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.



Graf 29. Graf závislosti ΔE_C na T [°C] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace 10 °C/min.



Graf 30. Graf závislosti gradientu ΔE_C na T [$^{\circ}\text{C}$] ternárních systémů tetradekanolu pro rychlost temperace $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.2.4. Závěrečné zhodnocení ternárních systémů s tetradekanolem

V předchozích kapitolách došlo k vyhodnocení celkových procesů z hlediska kolorimetrie a DSC, byly získány i teploty pro dané procesy, které byly mezi sebou následně porovnány. Pro lepší přehlednost byla vytvořena tabulka výskytu shod pro všechny rychlosti temperace (Tabulka 45). V určitých případech došlo ke shodám pouze u některých systému, v tabulce jsou pak uvedeny molární obsahy vývojky pro systémy, u kterých byla shoda nalezena, pokud došlo k přibližné shodě u všech, je pole prázdné. K největším shodám docházelo u procesu krystalizace a zabarvování, výjimku tvoří shody u rychlosti ohřevu $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, kde došlo ke shodám i procesu tání a odbarvování.

Tabulka 49. Přehled přibližných shod teplot pro dané děje u ternárních systémů s tetradekanolem.

rychlost temperace	DSC	Kolorimetrie	obsah vývojky
1 °C/min	T_{L0}	T_{FH1}	
	T_{S0}	T_{FC1}	
	$T_{S1;S2}$	T_3	
5 °C/min	T_{L0}	T_2	
	T_{S2}	T_3	
	T_{Se}	T_4	12
10 °C/min	T_{S0}	T_{FC1}	2;6
	T_{S2}	T_3	
	T_{Se}	T_4	6;8

4. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo sledování dynamické změny barevnosti termochromních vzorků ve vztahu k jejich fázovým změnám. Jako barvivo pro termochromní systémy byl vždy použit lakton krystalové violeti, vývojkou pak byl vždy benzyl paraben. Systémy byly připraveny se dvěma druhy rozpouštědel, v případě prvním se jednalo o kyselinu laurovou, karboxylovou kyselinu s dlouhým řetězcem. V případě druhém byl použit alkohol s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, tetradekanol. Pro vyhodnocení byla použita diferenční skenovací kalorimetrie a kolorimetrická měření.

Pro ternární systémy s kyselinou laurovou nebylo nalezeno příliš mnoho shod u procesu tání z hlediska DSC analýzy a u procesu odbarvování z hlediska kolorimetrie. Tento případ nastal pouze u rychlosti teploty 10 °C/min, kde se přibližně shodovaly teploty pro počátek tání a počáteční teploty odbarvování. Konec odbarvování pak korespondoval s maximy píků procesu tání. U všech rychlostí teploty pak došlo k přibližně shodě teplot pro počátek krystalizace a počátek zabarvování. Počátek krystalizace byl pro většinu i maximum Φ [W/g] pro daný proces, jednalo se tedy o největší energetický přechod do krystalické fáze, která v daném případě byla provázena i barevnou změnou. Došlo tedy k formaci krystalů a zároveň k otevírání laktonového kruhu barviva. Konec krystalizace, či maximum píku se pak velice blížilo konečnému zabarvování vzorků. Obsah vývojky pak obecně posouval teploty pro dané děje k nižším hodnotám, stejně jako celkovou entalpii procesu.

Ternární systémy s tetradekanolem podle předpokladů charakterizovaly přechody jednotlivých fází krystalizace, jednalo se o α rotační fázi, která byla charakterizována prvním píkem. Za tímto píkem se většinou nacházelo i maximum celého procesu krystalizace, jednalo se o přechod z rotační fáze α do konečné fáze β . S obsahem vývojky byla potlačována zmíněná rotační fáze α . Z hlediska kolorimetrie byly u rychlostí teploty 1 °C/min a 10 °C/min identifikovány drobné nárůsty gradientu ΔE_C charakterizovány drobnými píky daných teplotních závislostí. Tyto drobné nárůsty se svými teplotami velice blížily teplotám počátku krystalizace a tedy vzniku prvních nukleí pro α rotační fázi. Pro tyto rychlosti teploty byly nalezeny i charakteristické teploty reprezentované velkými nárůsty gradientu ΔE_C , kdy docházelo k největším barvovým změnám, tyto pak odpovídaly teplotám přechodu z α rotační fáze do konečné fáze β . Pouze při rychlosti teploty 5 °C/min pak přibližně odpovídaly teploty pro konec krystalizace a teploty pro konec procesu zabarvování u systému

s obsahem vývojky 12. U rychlosti temperace 10 °C/min tomu bylo obdobně, ale pouze v případě ternárních systémů s obsahem vývojky 6 a 8. Obecně pak s obsahem vývojky docházelo k poklesu celkové entalpie daných procesů, stejně jako došlo k posunu procesů k nižším teplotám.

5. SEZNAM POUŽITÝCH INFORMAČNÍCH ZDROJŮ

1. White, M.A. and M. LeBlanc, *Thermochromism in Commercial Products*. Journal of Chemical Education, 1999. 76(9): p. 1201.
2. MacLaren, D.C. and M.A. White, *Design rules for reversible thermochromic mixtures*. Journal of Materials Science, 2005. 40(3): p. 669-676.
3. Friškovec, M., R. Kulčar, and M.K. Gunde, *Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks*. Coloration Technology, 2013. 129(3): p. 214-222.
4. MacLaren, D.C., *Investigations of reversible thermochromic mixtures*. 2003.
5. Kaplanová, M., *Moderní polygrafie*. 2009, Praha: Svaz polygrafických podnikatelů. 391.
6. Kulčar, R., et al., *Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks*. Coloration Technology, 2011. 127(6): p. 411-417.
7. Kulčar, R., et al., *Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks*. Dyes and Pigments, 2010. 86(3): p. 271-277.
8. Nakasuji, N., et al., *Thermochromic materials*. 1977, Google Patents.
9. Kulčar, R., et al. *Colour changes of UV-curable thermochromic inks*. in *International Research Conference of iarigai" Advanced in Printing and Media Technology"(36; 2009)*. 2009.
10. Hajzeri, M., et al., *Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite*. Dyes and Pigments, 2015. 113(0): p. 754-762.
11. Muthyala, R., *Chemistry and applications of leuco dyes*. 2006: Springer Science & Business Media.
12. Phillips, G.K. *Combining thermochromics and conventional inks to deter document fraud*. 2000.
13. Panák, O., M. Držková, and M. Kaplanová, *Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature*. Dyes and Pigments, 2015. 120(0): p. 279-287.

14. Zhu, C.F. and A.B. Wu, *Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes*. *Thermochimica Acta*, 2005. 425(1–2): p. 7-12.
15. Seeboth, A., et al., *THERMOCHROMIC POLYMER MATERIALS*. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007. 25(02): p. 123-135.
16. Burkinshaw S. M., G.J., Towns A. D. , *Reversible thermochromic systems based on ph-sensitive spironolactone-derived functional dyes*. *Journal of chemistry materials*, 1998.
17. Bourque, A.N. and M.A. White, *Control of thermochromic behaviour in crystal violet lactone (CVL)/alkyl gallate/alcohol ternary mixtures*. *Canadian Journal of Chemistry*, 2014. 93(1): p. 22-31.
18. MacLaren, D.C. and M.A. White, *Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system*. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. 13(7): p. 1701-1704.
19. Panák, O. *chempoint*. Available from: <http://www.chempoint.cz/termochromni-pigmenty-na-bazi-molekularnich-komplexu>.
20. CVL. Available from: <http://www.tcichemicals.com/eshop/en/gb/commodity/C0741/>.
21. MacLaren, D.C. and M.A. White, *Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism*. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. 13(7): p. 1695-1700.
22. Seeboth, A. and D. Löttsch, *Thermochromic and thermotropic materials*. 2013: CRC Press.
23. *Bisphenol A*. Available from: <http://www.northcarolinahealthnews.org/2012/04/02/local-scientists-in-the-middle-of-the-bpa-debate/>.
24. *Tetradecanol* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-tetradecanol#section=Top>.
25. Tang, H., D.C. MacLaren, and M.A. White, *New insights concerning the mechanism of reversible thermochromic mixtures*. *Canadian Journal of Chemistry*, 2010. 88(11): p. 1063-1070.
26. Johansson, L., *Creation of Printed Dynamic Images*. 2006: Department of Science and Technology, Linköpings univiversitet.

27. Li, F., et al., *Thermochromic core-shell nanofibers fabricated by melt coaxial electrospinning*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. 112(1): p. 269-274.
28. Panák, O., *Colorimetric characterization of thermochromic composites with different molar ratios of components*. Journal of Print Media and Technology Research, 2012.
29. Johansson L., *Chromatic Properties of Thermochromatic Ink*. Printing industries of America, 2004.
30. Johansson L., K.B., *Color separation with dynamically changeable inks*. Taga, 2005.
31. *plechovka*. Available from: <http://www.staropramen.cz/data/2015/05/14/11/cool-lemon-big.png>.
32. *textilní materiál*. Available from: <https://theperceptionalist.files.wordpress.com/2012/03/hugprints12march2012-01-tina.png>.
33. *hrnek*. Available from: <http://talismanfoto.3dn.ru/files2/20090505201042306.jpg>.
34. *CIELab*. Available from: http://eluc.cz/uploads/block_images/4715/LAB.gif.
35. A, K., P. Zemanová, J Kloužek, W. Pabst, *Termická analýza*. VŠCHT, 2012.
36. Li, L., et al., *Thermal analysis of melting and freezing processes of phase change materials (PCMs) based on dynamic DSC test*. Energy and Buildings, 2016. 130: p. 388-396.
37. Raoux, S., *Phase change materials*. Annual Review of Materials Research, 2009. 39: p. 25-48.
38. *DSC* http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Differential_scanning_calorimetry.html.
39. *DSC* <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>.
40. *DSC* Málek, J., *Habilitační práce*. 1996.
41. Frumar, M., *Chemie pevných látek: Určeno pro posl. VŠCHT Pardubice. Úvod*. 1992: Vysoká škola chemicko-technologická.
42. Svoboda, R., D. Brandová, and J. Málek, *Crystallization behavior of GeSb2Se4 chalcogenide glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. 388: p. 46-54.

43. Raditoiu, A., et al., *Optical and structural dynamical behavior of Crystal Violet Lactone – Phenolphthalein binary thermochromic systems*. *Dyes and Pigments*, 2016. 134: p. 69-76.