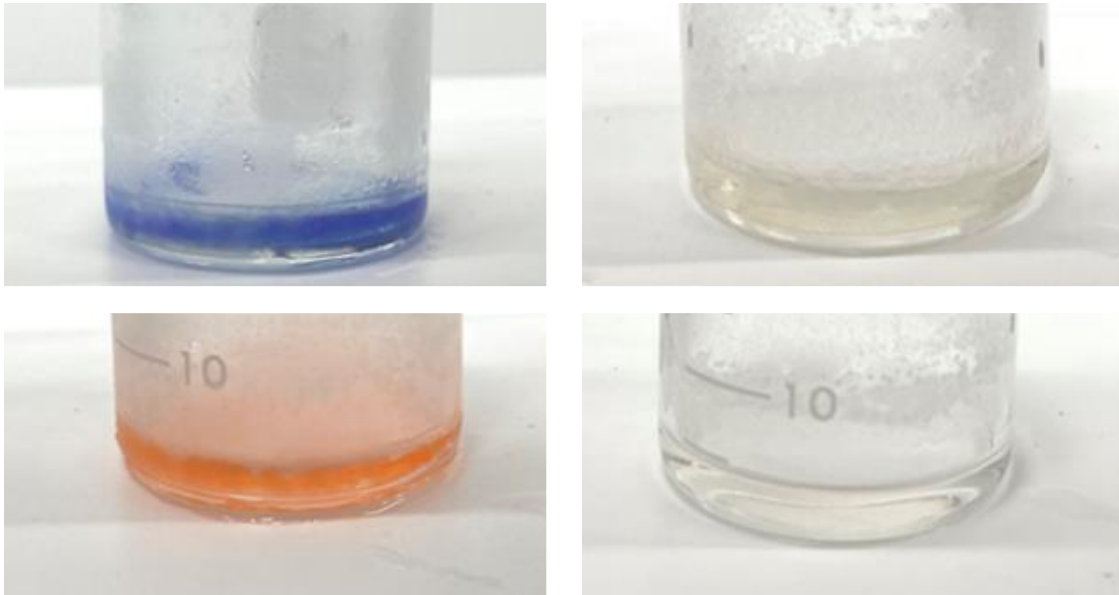


サーモクロミックインクの変色と構造変化



低温 ← → 高温

名古屋大学教育学部附属高等学校

動機

フリクションインクの変色に興味を持った。

市販のフリクションインクを用いて実験した。
→HClを加えると高温になっても消色しない。

サーモクロミックインクの「温度以外の条件でも色が消える仕組み」を自分たちで調べたいと思った。

サーモクロミックインクの作成

①ロイコ色素：

- ・ クリスタルバイオレットラクトン（以下色素A）
- ・ 6'-(ジメチルアミノ)-1',3'-ジメチルフルオラン(以下色素B)

②顕色剤：2,2ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

③界面活性剤：ドデシル硫酸ナトリウム

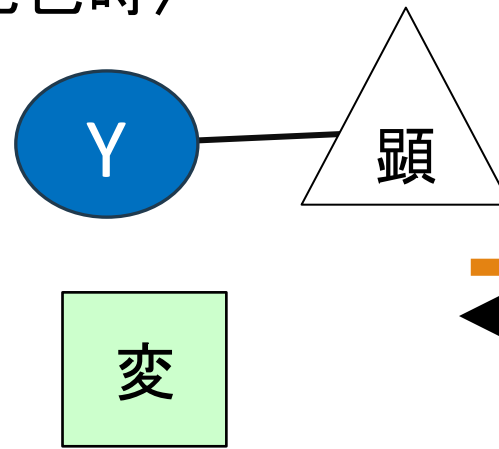
④変色温度調整剤：l-メントール

作成方法：①、②、③、純水を調合して80°Cで2時間攪拌した後、0°Cで1分攪拌する。これに④と純水を加えてさらに80°Cで1時間攪拌する。

変色における色素の構造変化

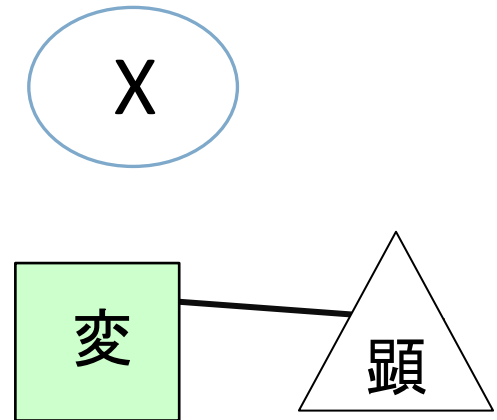
- Y :ロイコ色素(発色)
- X :ロイコ色素(消色)
- △ 顕 : 顕色剤
- 変 : 変色温度調整剤

〈発色時〉



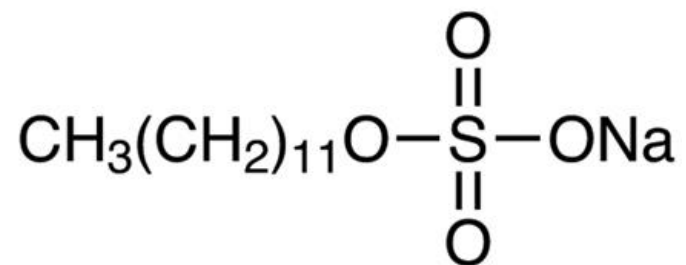
低温

〈消色時〉

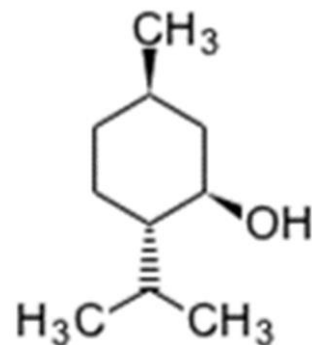


高温

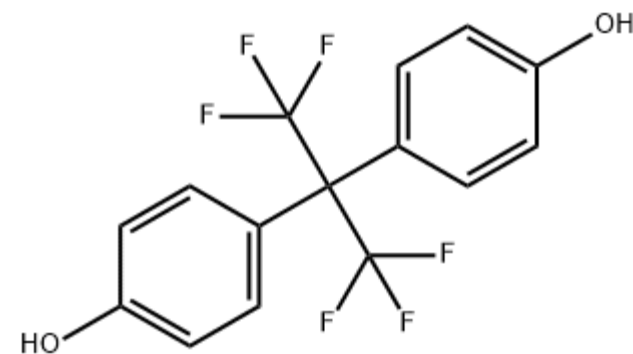
試薬の構造



界面活性剤
(ドデシル硫酸ナトリウム)



変色温度調整剤
(1-メントール)

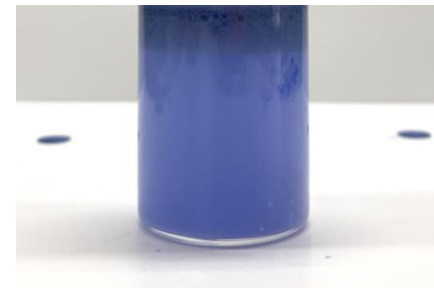
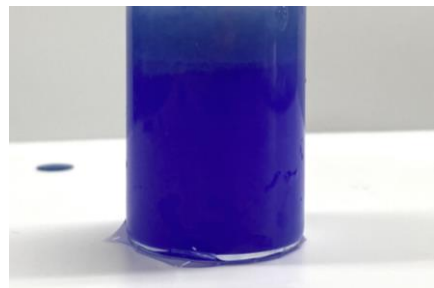


顕色剤
(2,2ビス(4-ヒドロキシフェニル)
ヘキサフルオロプロパン)

温度変化による色の変化

結果

色素 A



色素 B



0°C
濃い ←

40°C

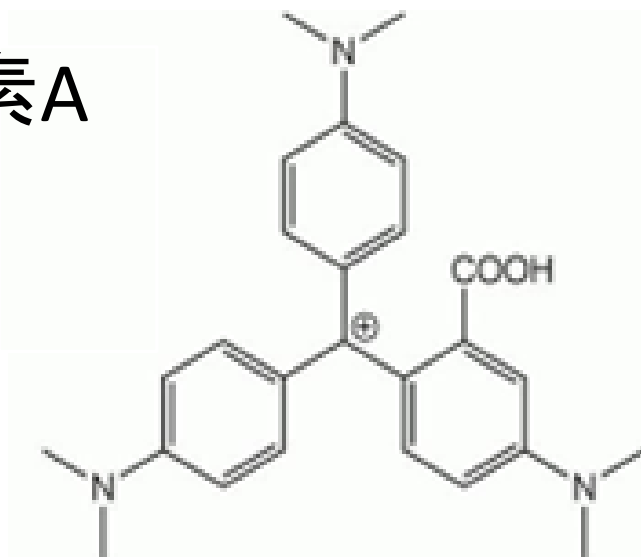
80°C
→ 薄い

考察

作成したインクはサーモクロミックインクになっている。

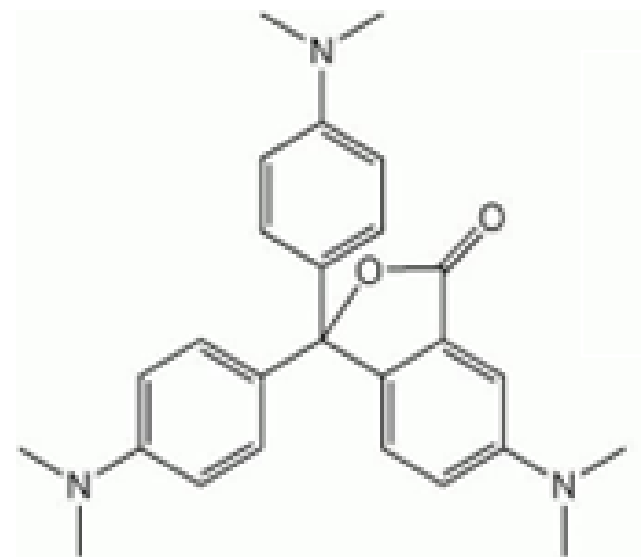
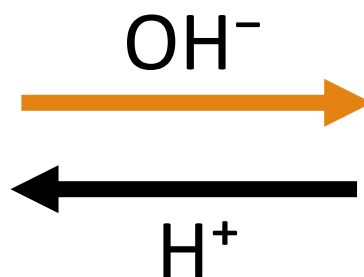
色素の構造変化

色素A



ラクトン環開環

発色











ラクトン環閉環

消色

H⁺濃度による色の変化

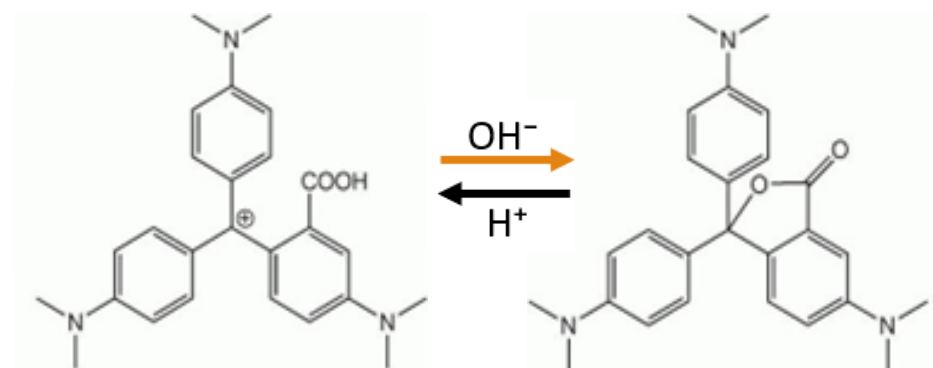
結果

	+ NaOH (25°C)	もとのインク (25°C)	+ HCl (25°C)	+ HCl (80°C)
色素A				
色素B				

考察

作成したインクはH⁺濃度が大きいと発色し、小さいと消色する。H⁺が多量にあると、加熱しても消色しない。

色素A



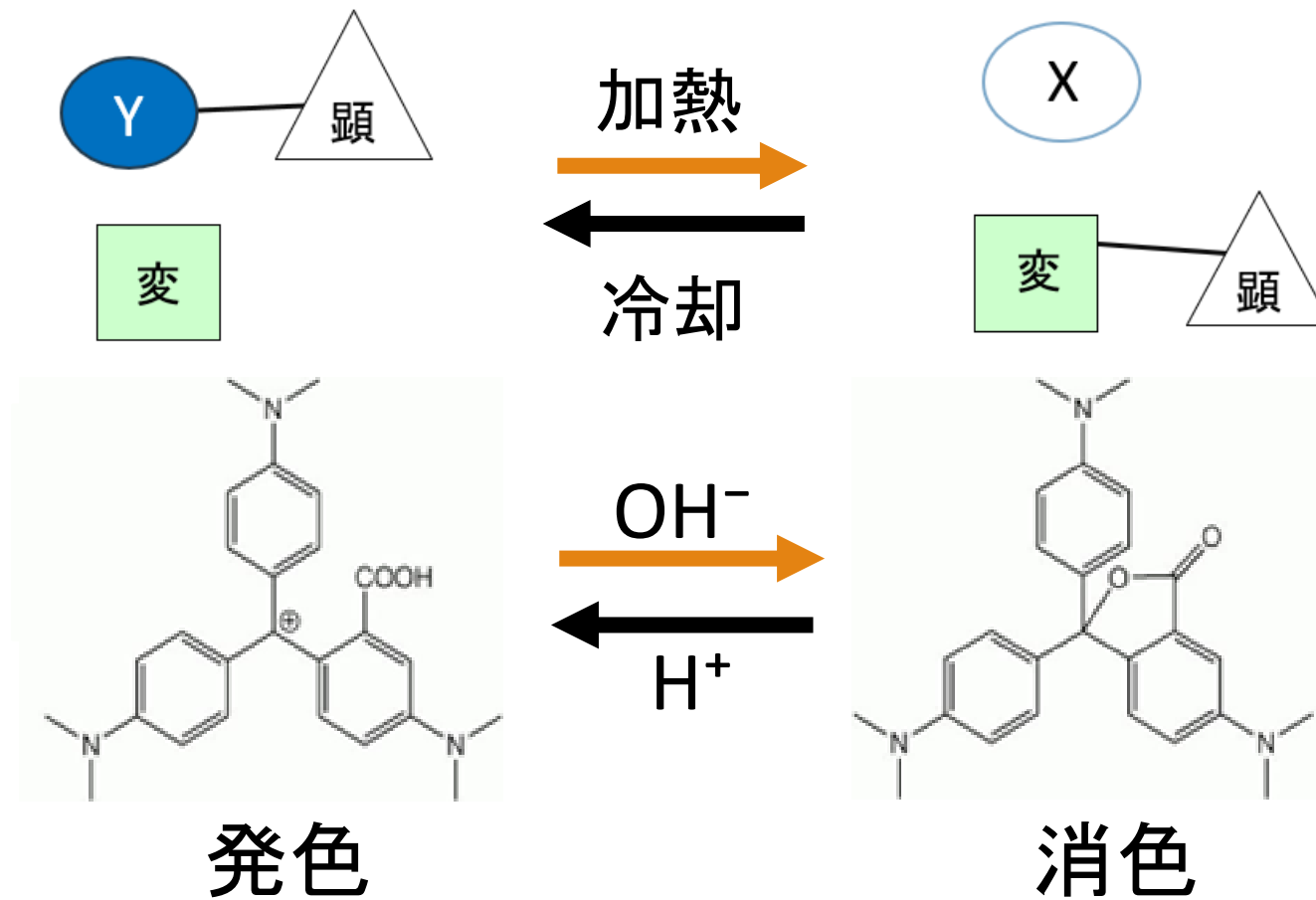
発色



消色



温度変化とH⁺濃度との関係



顕色剤の働きの検討

実験の目的

顕色剤がロイコ色素へ H^+ を供給源となり、発色させるはたらきを持つかを調べた。

実験方法

顕色剤を入れずに色素Bを用いてインクを作成し、冷却・加熱する。

顕色剤の働きの検討

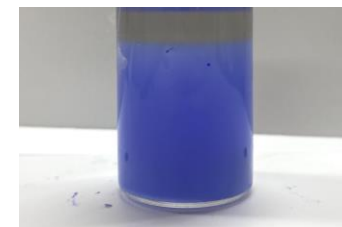
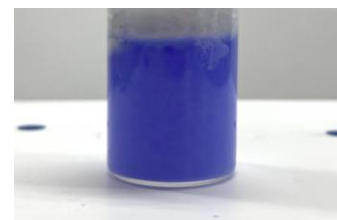
結果

顕色剤を入れた通常のインクより
発色しにくかった。

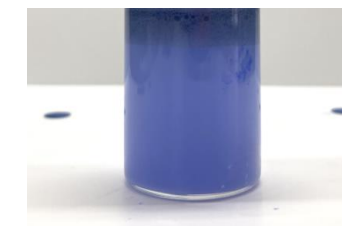
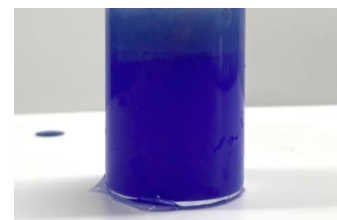
考察

- ・ 顕色剤がないと発色しにくかった。
→ 顕色剤は、色素に H^+ を供給する役割を持つと考えられる。
- ・ 顕色剤がないと発色できないはずなのに、発色した。
→ 顕色剤以外にも、微量ながらも H^+ を供給するものがあると考えられる。

顕色剤
なし



顕色剤
あり



冷却

加熱

H⁺の供給源

実験の目的

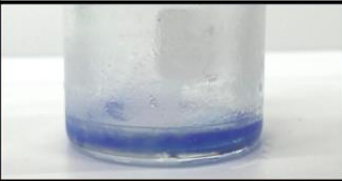
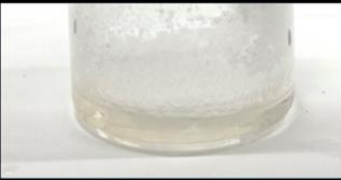
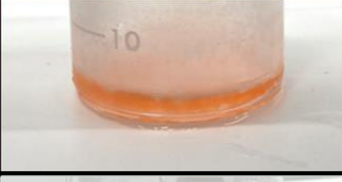

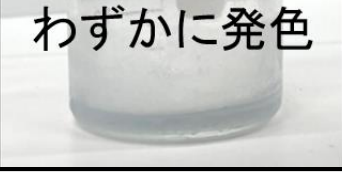

H⁺の供給源を明確にする。

実験方法

トメントールを温めて融解させ、そこに色素を入れる。それぞれに顕色剤と界面活性剤を加えたものを作成する。冷却・加熱し、色の変化を比較する。

H⁺の供給源

結果

	低温 (0°C)	高温 (80°C)
顕色剤 (色素A)		
顕色剤 (色素B)		
界面活性剤 (色素A)	わずかに発色 	

考察

- ・ 顕色剤がなくてもインクが発色したのは、界面活性剤が微量にH⁺を供給しているからだと考えられる。
- ・ 顕色剤が供給するH⁺の量は、界面活性剤が供給する量よりも多いと考えられる。

H⁺の供給源 界面活性剤

結果

界面活性剤は弱酸性であった。



純水＋界面活性剤＋BTB液

考察

界面活性剤はH⁺をわずかに供給することができる。

変色温度調整剤に必要な構造

実験の目的

トメントール以外の物質で形成された有機相でも、顕色剤と色素の結合を引き離し、インクを消色させることができるのかを調べる。

実験方法

色素Bのインクと同様に作成する過程で、トメントールの代わりにパルミチン酸とろうを使用し、温度による色の変化がみられるかを調べる。

変色温度調整剤に必要な構造

結果

パルミチン酸：加熱時も冷却時も
発色したままで変化なし。

パルミチン酸



ろう：加熱時も冷却時も
発色したままで変化なし。

ろう



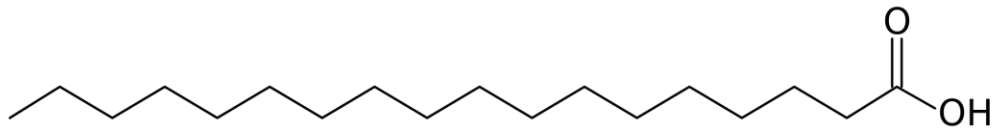
冷却

加熱

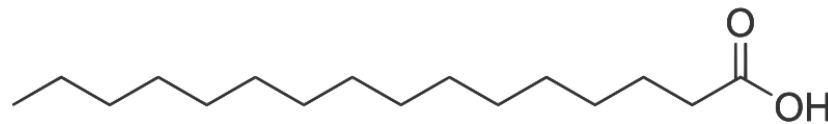
変色温度調整剤に必要な構造

考察

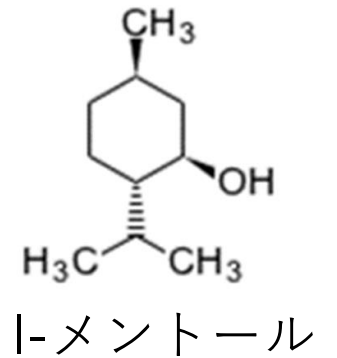
パルミチン酸やろうの構造は、サーモクロミックインクにおける変色温度調整剤には適さない。融解したときに、色素と顕色剤の結合を引き離すことができないと考えられる。



ステアリン酸(ろうの主成分)
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$



パルミチン酸
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$



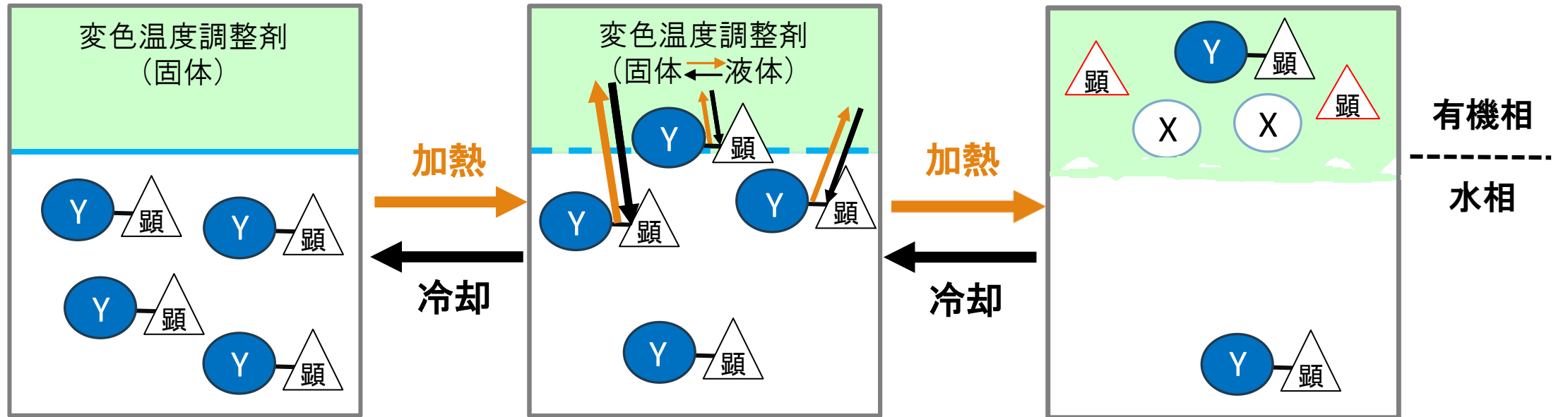
まとめ

- ロイコ色素は H^+ が多いとラクトン環が開環し、発色する
- 顕色剤は色素が発色するための H^+ の供給源となる
- 変色温度調整剤には、色素と結合した顕色剤を取り込み、その結合を引き離す構造が必要である

まとめ サーモクロミックインクの仕組み

● Y : 発色時の色素
○ X : 消色時の色素

△ 顕 : 色素と結合した顕色剤
△ 顕 : 変色温度調整剤と結合した顕色剤



今後の展望

ロイコ色素、顕色剤、変色温度調整剤が、具体的にどのような構造の場合にサーモクロミックインクとして機能できるのかを調べていきたい。

謝辞

本研究を進めるにあたり、兵庫教育大学学校教育研究科の山口忠承教授に多大なご指導を賜りました。また、製法に関する実験資料についてご提供頂いたことにも御礼申し上げます。ありがとうございました。

引用・参考文献

- ・山口忠承先生の論文「クロミック材料を用いた理科学習教材開発に関する研究」
- ・日本国特許庁(JP)「感熱消色性インキ組成物」(2015年3月18日発行)
- ・ja(jst.go.jp) 日本化学会誌「溶液中における、クリスタルバイオレットラクトンの発色および消色の機構」
- ・6'-(ジエチルアミノ)-1', 3'ジメチルフルオラン | 化学物質情報 | J-GLOBAL科学技術総合リンクセンター (jst.go.jp)
- ・l-メントール構造式 (-)-Menthol 2216-51-5 | 東京化成工業株式会社 (tcichemicals.com)
- ・フリクションインクの構造 | パイロット | フリクション (<https://www.frixion.jp/ink/>)