Funkcionalna bojila za visoke tehnologije

Turniški, Mihovil

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:249530

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

MIHOVIL TURNIŠKI

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

MIHOVIL TURNIŠKI

FUNKCIONALNA BOJILA ZA VISOKE TEHNOLOGIJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Papić

Članovi povjerenstva:
Prof. dr. sc. Sanja Papić
Dr. sc. Ivana Grčić
Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sanji Papić, na njenom stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i nezamjenjivoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Hvala puno mojoj obitelji i prijateljima.

SAŽETAK

Zadnjih desetak godina bilježi se nezapamčeni razvoj i porast primjene bojila za napredne tehnologije kao što su: elektrofotografija (fotokopiranje i laser ispis), termički ispis, tintni ispis; „nevidljivo“ oslikavanje korištenjem IR absorbera u optičkoj pohrani podataka, prenošenje slike s kompjutera direktno na tiskarsku ploču (computer-to-plate), sigurnosni tisak; zasloni (ekrani) kao što su zasloni s tekućim kristalima i noviji emitivni zasloni kao što su uređaji koji emitiraju organsko svjetlo; elektronički materijali kao što su organski poluvodiči; biomedicinske primjene kao što su fluorescentni senzori i sonde i fotodinamička terapija u liječenju raka.

Bojila moraju zadovoljavati nove i sve zahtjevnije kriterije koje im nameću visoke tehnologije. Ta bojila i njima srodne UV i IR aktivne molekule nazivamo funkcionalna bojila. U ovom radu ona su opisana i klasificirana u odnosu na njihovu primjenu uz osvrt na njihovu interakciju s različitim agensima. To će omogućiti da se određene pojave povežu sa svakom od gore navedenih primjena.

Ključne riječi: slikovne tehnologije, funkcionalna bojila, zasloni, IR apsorberi, fluorescentni senzori, fotodinamička terapija

ABSTRACT

The last decade has witnessed a phenomenal rise in the growth of dyes for high-technology applications such as: electrophotography (photocopying and laser printing), thermal printing, ink-jet printing; „invisible“ imaging by using IR absorbers in optical data storage, computer-to-plate, security printing; displays such as liquid crystal displays and newer emissive displays such as organic light emitting devices; electronic materials such as organic semiconductors; biomedical applications such as fluorescent sensors and probes and anti-cancer treatmants such as photodynamic therapy.

Dyes are created to meet new and demanding criteria of high technology. These dyes and related UV and IR active molecules which have been designed fo these applications are generally called functional dyes. Here functional dyes are discussed and classified according to their application with consideration to the interactions of functional dyes with various agents. These enables a particular phenomena to be associated with each applicaton.

Key words: imaging techologies, functional dyes, displays, IR absorbers, fluorescent sensors, photodynamic therapy

SADRŽAJ:

1. UVOD 1
2. INTERAKCIJE FUNKCIONALNIH BOJILA 2
3. FUNKCIONALNA BOJILA PREMA PRIMJENI 5
3.1. Ispis slika 5
3.1.1.Laserski ispis i fotokopiranje 5
3.1.2. Termalni ispis 11
3.1.1.Bojila za tintni ispis 15
3.1.1.Ostale slikovne tehnologie 20
3.2. Nevidljive slike 21
3.2.1. Optička pohrana podataka 21
3.2.1. Ostale tehnologije 27
3.3. Zasloni 29
3.3.1. Katodna cijev 29
3.3.2. Zaslon s tekućim kristalima 29
3.3.3. Organski uređaji sa zračenjem svjetla 32
3.3.4. Elektrokromni zasloni 35
3.4. Elektronički materijali 35
3.4.1. Organski poluvodiči 35
3.4.2. Solarne ćelije 37
3.4.3. Nelinearna optička bojila 38
3.4.4. Laserska bojila 40
3.5. Biomedicinske primjene 41
3.5.1. Fluorescentni senzori i sonde 41
3.5.2. Fotodinamična terapija 44
4. LITERATURA 47
ŽIVOTOPIS

SAŽETAK

Zadnjih desetak godina bilježi se nezapamčeni razvoj i porast primjene bojila za napredne tehnologije kao što su: elektrofotografija (fotokopiranje i laser ispis), termički ispis, tintni ispis; „nevidljivo“ oslikavanje korištenjem IR absorbera u optičkoj pohrani podataka, prenošenje slike s kompjutera direktno na tiskarsku ploču (computer-to-plate), sigurnosni tisak; zasloni (ekrani) kao što su zasloni s tekućim kristalima i noviji emitivni zasloni kao što su uređaji koji emitiraju organsko svjetlo; elektronički materijali kao što su organski poluvodiči; biomedicinske primjene kao što su fluorescentni senzori i sonde i fotodinamička terapija u liječenju raka.

Bojila moraju zadovoljavati nove i sve zahtjevnije kriterije koje im nameću visoke tehnologije. Ta bojila i njima srodne UV i IR aktivne molekule nazivamo funkcionalna bojila. U ovom radu ona su opisana i klasificirana u odnosu na njihovu primjenu uz osvrt na njihovu interakciju s različitim agensima. To će omogućiti da se određene pojave povežu sa svakom od gore navedenih primjena.

Ključne riječi: slikovne tehnologije, funkcionalna bojila, zasloni, IR apsorberi, fluorescentni senzori, fotodinamička terapija

ABSTRACT

The last decade has witnessed a phenomenal rise in the growth of dyes for high-technology applications such as: electrophotography (photocopying and laser printing), thermal printing, ink-jet printing; „invisible“ imaging by using IR absorbers in optical data storage, computer-to-plate, security printing; displays such as liquid crystal displays and newer emissive displays such as organic light emitting devices; electronic materials such as organic semiconductors; biomedical applications such as fluorescent sensors and probes and anti-cancer treatmants such as photodynamic therapy.

Dyes are created to meet new and demanding criteria of high technology. These dyes and related UV and IR active molecules which have been designed fo these applications are generally called functional dyes. Here functional dyes are discussed and classified according to their application with consideration to the interactions of functional dyes with various agents. These enables a particular phenomena to be associated with each applicaton.

Key words: imaging techologies, functional dyes, displays, IR absorbers, fluorescent sensors, photodynamic therapy

1. UVOD

Tradicionalna područja primjene bojila dobro su poznata. Međutim, u zadnjih 20 godina, posebice zadnjih desetak godina, bilježi se nezapamćen razvoj novih slikovnih tehnologija u koje ubrajamo:

- elektrofotografiju (fotokopiranje i laser ispis)
- termički ispis
- tintni ispis;
- „nevidljivo“ oslikavanje korištenjem IR apsorbera u optičkoj pohrani podataka
- prenošenje slike s kompjutera direktno na tiskarsku ploču (*computer-to-plate*)
- sigurnosni tisak;
- zaslone (ekrane) kao što su zasloni s tekućim kristalima i noviji emitivni zasloni kao što su uređaji koji emitiraju organsko svjetlo;
- elektroničke materijale kao što su organski poluvodiči; i
- biomedicinske primjene kao što su fluorescentni senzori i sonde
- i fotodinamičku terapiju u liječenju raka.

Njihov razvoj stvorio je potrebu za novim bojilima koja trebaju zadovoljiti zahtjevne kriterije. Bojila i njima srodne ultraljubičaste (UV) i posebice infracrvene (IR) aktivne molekule, posebno razvijene za spomenute primjene u proizvodima visoke tehnologije, općenito se nazivaju funkcionalnim bojilima.

Funkcionalna bojila se mogu klasificirati na nekoliko načina. Ovdje su klasificirane u odnosu na njihovu primjenu. Zbog toga je objašnjena interakcija funkcionalnih bojila s različitim agensima i omogućeno da se, pritom nastale određene pojave, povežu sa svakom od navedenih primjena.

2. INTERAKCIJE FUNKCIONALNIH BOJILA

Funkcionalna bojila (eng. *Functional dyes*) su dizajnirana za interakciju s elektromagnetskim zračenjem, pH, elektricitetom, toplinom, tlakom pa čak i silama trenja. Raspravit će se o svakoj od ovih interakcija, krenuvši od najvažnije interakcije, one s elektromagnetskim zračenjem.

Elektromagnetsko zračenje. Funkcionalna bojila ostvaruju interakciju s elektromagnetskim zračenjem u UV (300-400 nm), vidljivom (400-700 nm) i infracrvenom (700-1500 nm) području stvarajući različite efekte potrebne za primjenu u visokim tehnologijama (hi-tech). U nastavku se opisuju najvažniji efekti, uključujući i glavna područja primjene.

Selektivna apsorpcija vidljivog zračenja stvara *boju* (nijanse). Važna bojila za hi-tech primjenu su crna i tri subtraktivne primarne boje žuta, ljubičasta (magenta) i plava (cijan) s oznakama Y, M i C. Za zaslone koriste se tri aditivne osnovne (primarne) boje crvena, zelena i plava. Glavna područja primjene bojila (i pigmenata) su područja tintnog ispisa, fotokopiranja, laserskog ispisa, termičkog ispisa, zasloni od tekućih kristala i sklopovi koji emitiraju organsko svjetlo. Selektivna apsorpcija nevidljivog zračenja, kao što je UV i posebice infracrveno zračenje, također je važna u područjima kao što su optička pohrana podataka, computer-to-plate (CPT), područje sigurnosnog tiska i tiska općenito.

Luminiscencija se odvija kada molekule u pobuđenom stanju, u koje dolaze apsorpcijom fotona, gube dio ili sav višak energije kroz emitiranje svjetla, a ne kao otpuštanje topline.

Luminiscencija od prvog pobuđenog singlet stanja do osnovnog singlet stanja je poznata kao fluorescencija.

Fosforescencija je mnogo rjeđa spin-zabranjena luminiscencija koja se odvija od prvog pobuđenog triplet stanja molekule do osnovnog singlet stanja. Fosforescencija se promatra samo pri niskim temperaturama i/ili kada se bojilo nalazi u krutoj matrici. Fluorescencija i fosforescencija se obje događaju pri duljim valnim duljinama od maksimuma apsorpcije, a razlika je poznata pod nazivom Stokesov pomak. Fluorescencija je važna u biološkim područjima primjene, kod laserskih boja, zaslona koji emitiraju svjetlo, te za dobivanje živopisnih, svijetlih boja, posebice za tintni tisak.

Promjena boje uzrokovana elektromagnetskim zračenjem naziva se fotokromatizam. Promjena u boji može biti od bezbojnog do obojenog (ili obratno) ili iz jedne boje u drugu.

Fotokromatizam nije poželjan u tradicionalnom bojenju tekstila, ali se koristi za sunčane naočale i kod optičkih diskova za pohranu podataka. Bojila koja služe kao indikatori možda su najbolji primjer efekta promjene boje. U ovom slučaju, pH vrijednost utječe na promjenu boje.

Toplina. Kao što je ranije spomenuto, većina molekula u pobuđenom stanju gubi energiju u obliku topline. Najdjelotvornije molekule za pretvaranje elektromagnetskog zračenja u toplinu su one koje absorbiraju u bliskom IR području tj. infracrveni apsorberi (IRA). Dosta je zanimanja u zadnje vrijeme za IRA-e zbog njihove primjene u laserskom termičkom prjenosu, u optičkoj pohrani podataka [stariji diskovi su mogli zapisivati samo jednom i čitati podatke više puta, tzv. *write-once-read-many* (WORM), dok noviji kompakt diskovi mogu snimati podatke, tzv. *compact disk recordable* (CD-R), a postoje i sustavi s digitalnim svestranim diskovima za snimanje, tzv. *digitalversatilediscrecordable* (DVD-R)], za ispis s računala na tiskarsku ploču te solarnim ekranima za prozore i vjetrobrane automobila.

Termokromatska bojila mijenjaju boju pod utjecajem temperature (topline). Učinak može biti zbog jedne bojila ili kompozitnog sustava, a promjena boje može biti trajna ili privremena. Termokromatska bojila se primjenjuju u izravnom termičkom tisku, kao temperaturni senzori te za odjeću i različite druge nove proizvode.

Apsorpcija fotona da stvori triplet pobuđena stanja (putem međusobnih prijelaza iz prvog pobuđenog singletnog stanja) može dovesti do prijenosa energije na drugu molekulu. Ova pojava se koristi u fotografiji za *senzibilizaciju* kraja crvenog vidljivog spektra. Novije primjene su u fotodinamičkoj terapiji, liječenju raka i za foto-izbjeljivanje. U oba slučaja primjene, triplet stanje molekule bojila dovodi do pretvaranja kisika u visoko reaktivni singletni kisik.

Kod *fotoelektričnog učinka* foton uzima jedan elektron molekuli i stvara radikalni kation ili „šupljinu“. Ovaj učinak se koristi kao ključan korak u stvaranju slike (fotografije) kod fotokopirnih uređaja i laserskih pisača, te u solarnim ćelijama.

Elektricitet. Funkcionalna bojila su dizajniranatako da u interakciji s elektricitetom stvaraju promjene u boji ili fluorescentni učinak. Elektrokromatska bojila mijenjaju boju, normalno iz bezbojnog u obojeno kada se primijeni električni napon. Ova pojava se koristi za elektrokromatske zrcalne površine na luksuznim automobilima. Električno ubrizgavanje elektrona i šupljina u organskim poluvodičima za stvaranje fluorescentnog zračenja (crveno,

zeleno i plavo), primjenjuje se u emitivnim zaslonima (*emissive displays*), poput uređaja za organsko emitiranje svjetla (*organiclightemittingdevices* - OLED). Ovaj proces je u osnovi obratan od onog koji se koristi u elektrofotografiji gdje svjetlo stvara šupljivu i elektron.

Sile trenja. Dizajnirana su bojila koje stvaraju elektrostatski naboj kada se primijeni sila trenja. Takva bojila, poznata kao agensi za kontrolu naboja, koriste se u tonerima fotokopirnih aparata i laserskim pisačima za stvaranje i regulaciju triboelektričnog naboja na česticama tonera.

Tlak. Barokromatska bojila (osjetljiva na tlak) mijenjaju boju ovisno o tlaku. Kao i kod termokromatskih bojila, učinak može biti zbog jednog bojila ilizbog kompozitnog sustava. Barokromatska bojila svoju primjenu nalaze u stvaranju slika (papir koji ne sadrži ugljik) i za testiranje tlačnih točaka, primjerice za zrakoplove i vozila.

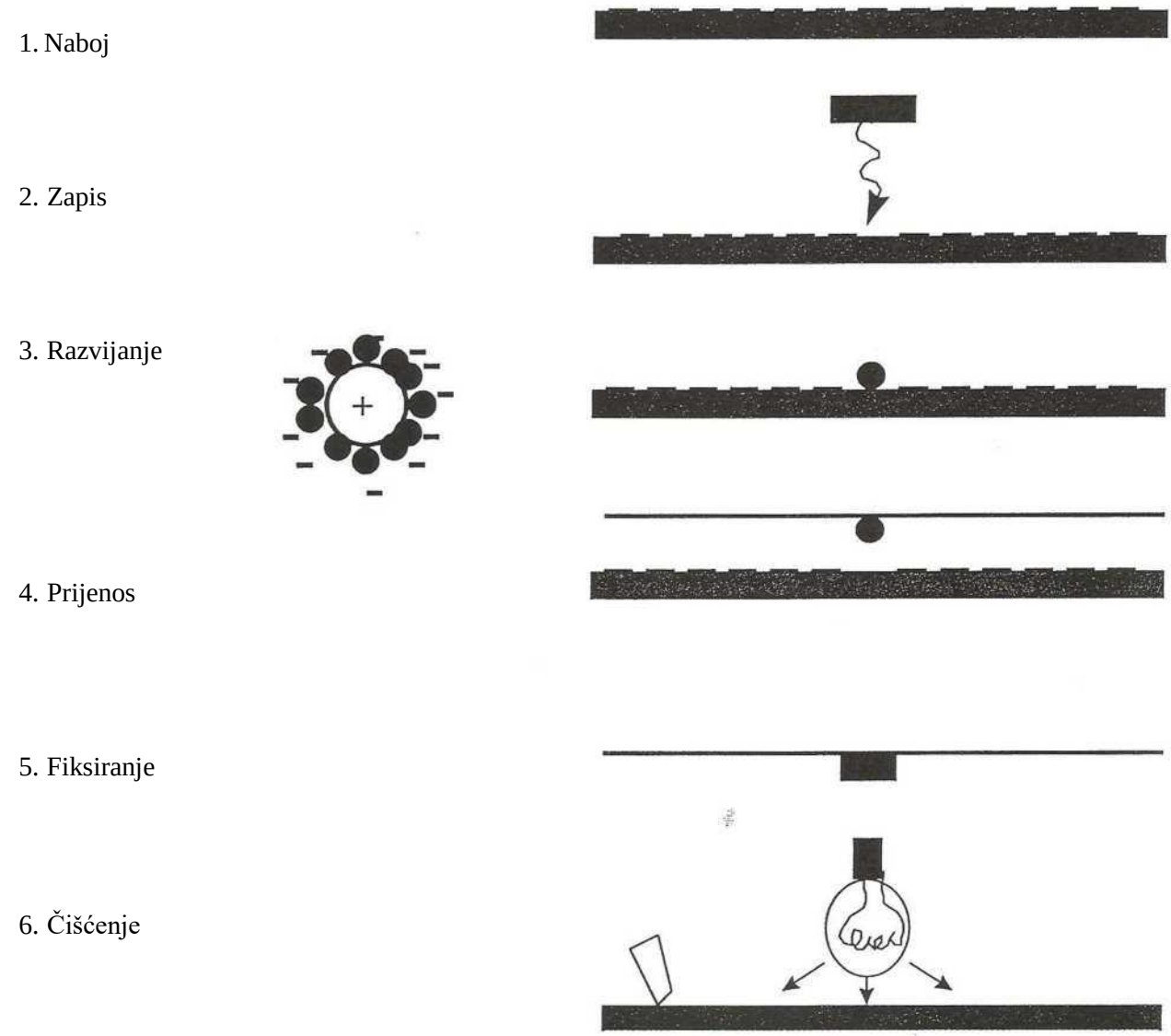
3. FUNKCIONALNA BOJILA PREMA PRIMJENI [1]

3.1. ISPIS SLIKA

Već dulje od 30 godina brojne su se tehnologije pokušale probiti na tržištu ispisa slika, odnosno ispisa bez pritiska igle na tintnu vrpcu. Od svih tih tehnologija danas dominiraju dvije, laserski pisači i posebice tintni pisači, premda se koriste i termalni pisači, osobito za ispis u boji.

3.1.1. LASERSKI ISPIS I FOTOKOPIRANJE

Laserski pisači i fotokopirni uređaji koriste elektricitet i svjetlo za izradu slike. Dvije glavne komponente su fotovodič (fotoprovodnik), sada redovito organski fotovodič (*engl. Organicphotoconductor OPC*) i toner. Ovdje je opisan osnovni proces, bez obzira radi li se o fotokopiranju ili laserskom ispisu, koji se sastoji od šest koraka. (Slika1.)



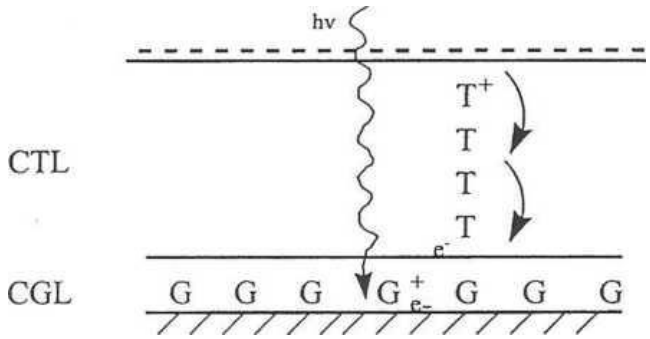
Slika 1.Proces laserskog ispisa uz primjenu OPC-a

U prvom koraku OPC bubanj ili remen dobivaju ravnomjeran elektrostatski naboj od oko 700 V. Kao što samo ime govori, fotovodič je vodič elektriciteta u prisutnosti svjetla, ali izolator u mraku. U drugom koraku ispisa, laser, u pravilu galij-aluminij-arsenid laser s poluvodičem koji radi na 780 ili 830 nm, upisuje podatke na fotovodič i raspršuje elektrostatski naboj. To dovodi do stvaranja latentne elektrostatske slike na fotovodiču koja se sastoji od nenabijene slike i nabijene pozadine. Treći korak je razvijanje slike koje se sastoji od renderiranja (prikaza) ove latentne slike koja se vidi nakon tretiranja tonerom. Kod laserskog ispisa čestice tonera imaju isti električni naboj (negativan) kao i pozadina i odbijaju se na nenabijenapodručja slike.

Četvrti i peti korak jednostavno uključuju prijenos i toplinsko fiksiranje tonera na papir. To je razlog zašto su ispisani listovi/kopije topli kada izađu iz laserskog pisača ili fotokopirnog uređaja. Konačan korak je jednostavan korak čišćenja da se sustav pripremi za ispis ili kopiju sljedeće stranice.

Ispis u boji u osnovi je isti kao i crno-bijeli ispis, ali zahtijeva četiri koraka, jedan za žuti, ljubičasti (magenta), plavi (cijan) i crni toner da se dobije vjerna reprodukcija u boji. Prema tome, laserski pisači i fotokopirni uređaji su znatno skuplji od crno-bijelih laserskih pisača te posebice tintnih pisača. Oni su također i sporiji od crno-bijelih laserskih pisača.

Organski fotovodiči (OPC-i) su uređaji koječine tanak (oko 0,1-1,0 μm) sloj za stvaranje naboja (*chargegenerationlayer* - CGL) iznad kojeg se nalazi deblji sloj (oko 20μm) za prijenos naboja (*charge-transport layer* - CTL) (Slika 2.). Svjetlost prolazi kroz prozirni CTL i pri udaru u CGL, koji obično sadrži pigment, stvara skup parova iona. Elektron prolazi do donjeg sloja, ostavljajući pozitivnu šupljinu, koja se prenosi do međupovršine. Prema tome, potrebni su pigmenti visoke kristalnosti u CGL-u da se spriječe kristalni nedostaci koji mogu zarobiti pozitivne šupljine i spriječiti njihov prijenos na sučelje. CTL sadrži spojeve iznimno bogate elektronima koje spremno doniraju elektron pozitivnoj šupljini stvarajući pozitivnu šupljinu u CTL-u; to se prenosi do negativno nabijenih površina mehanizmom „skakutanja“ gdje se neutralizira negativni naboj. Prema tome važne kemikalije u OPC-u su materijali za stvaranje naboja (*charge-generationmaterials* - CGM) u CGL-u i materijali za prijenos naboja (*charge-transport materials* - CTM) u CTL-u. CGM-ovi u CGL-u su uvijek pigmenti, a CTM-ovi u CTL-u su organske spojevi bogati elektronima koje su obično bez boje ili samo lagano obojene, npr. blijedo žutom bojom.



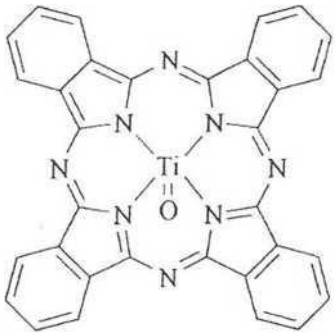
+ uzemljenje

Slika2. Mehanizam fotovodiča OPC-a (G = molekula koja stvara naboj, T = molekula koja prenosi naboj)

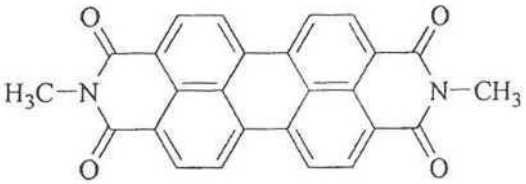
Koriste se različiti organski pigmenti za stvaranje naboja kao što su poliazo spojevi, perilen tetrakarboksidiimidi, policiklički kinoni, ftalocijanini i skvarili (Slika 3.). Ti pigmenti moraju biti iznimno čisti i moraju imati ispravnu morfologiju jer u protivnom njihova učinkovitost dolazi u pitanje. Npr. tragovi nečistoća mogu pogoršati karakteristike spoja fotovodiča.

U nekim slučajevima pigmenti se čiste sublimacijom, dok je kod drugih jeftinijih moguća kristalizacija. Kristalizacija pigmenta i veličina njegovih čestica često je važan parametar u određivanju performansi OPC-a.

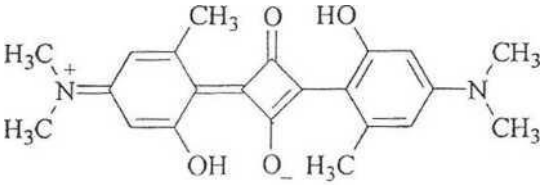
Većina modernih laserskih pisača koriste titaniloksiftalocijanin, tip IV polimorfa kao CGM. Ovaj pigment ima najbolju kombinaciju svojstava i teško da će ga neki drugi nadmašiti.



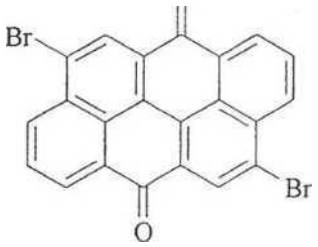
Titanyloxyphthalocyanine



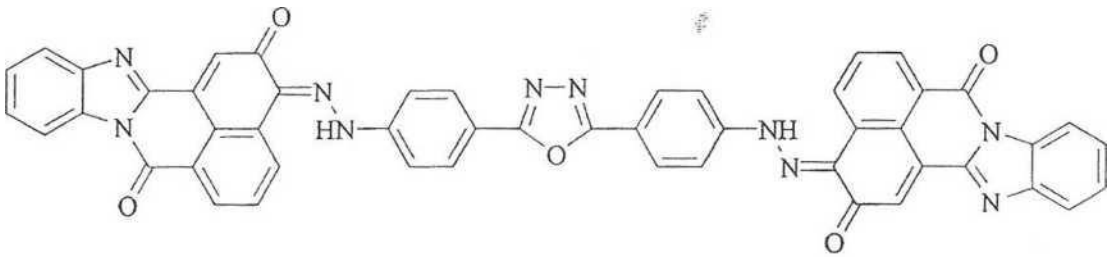
Peiylenetetracarboxydiimide



Squarylium



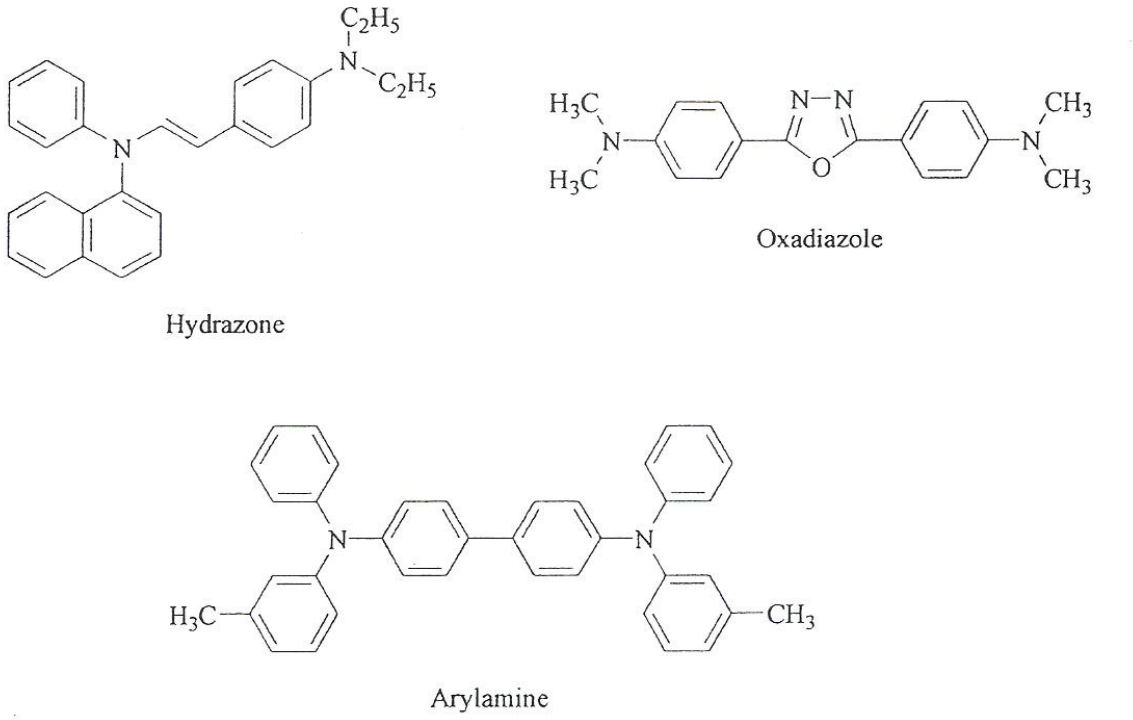
Dibromoanthanthrone



Azo

Slika 3. Tipični CGM-ovi za laserske pisače (lijevi stupac) i fotokopirne aparate (desni stupac)

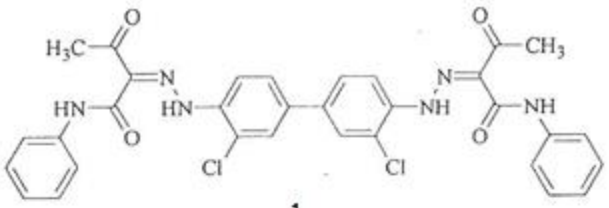
CTM-ovi su polu-vodiči *p*-tipa (tj. oni prenose pozitivnu šupljinu), a glavne vrste su arilhidrazoni, aminoarilheterocikli, poput oksadiazola, te posebice visoko konjugiranih arilamina. Dobivanje dobrog CTM-a zahtijeva ravnotežu između dobre izvedbe OPC-a s jedne strane i dobre stabilnosti u odnosu na okoliš, posebice u odnosu na svjetlo, oksidaciju iz okoliša i drugo. Visoko konjugirani arilamini, poput dimetildiarilida prikazani su na Slici 4. i oni se ubrajaju među najbolje te se koriste u većini laserskih pisača i fotokopirnih aparata. Međutim, nedavno razvijeni oligometrijski arilamin se smatra mnogo bržim od arilamina prikazanog na Slici 4.



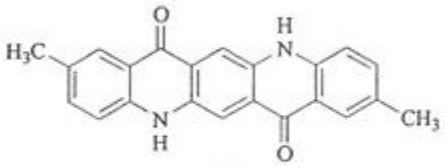
Slika 4. Tipični CTM-ovi za laserske printere i kopirke

TONERI: U tonerima se uputrebljavaju dvije vrste obojanih molekula – bojilo i sredstvo za kontrolu naboja (CCA). Bojilo daje obojenje toneru, a CCA pomaže miješanju i kontrolira statički elektricitet na dijelovima tonera.

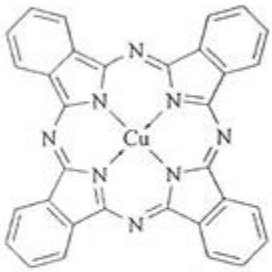
Boja je najčešće crna, ali može biti i žuta, magenta (ljubičasta) ili cijan (plava) kada se radi o tonerima u boji. Tipični pigmenti su prema C.I. (*Color Index*): diarilid žuta *C.I. Pigment Yellow 12* (1), *74* (5), *155* (4), kinakridon magenta *C.I. Pigment Red 122* (2), bakreni ftalocianin cijan *C.I. Pigment Blue 15:4* (3) i *Carbon crna*je crni pigment.



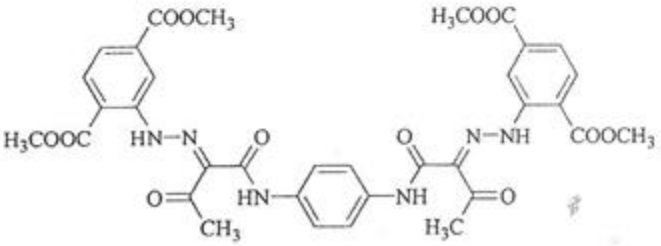
1



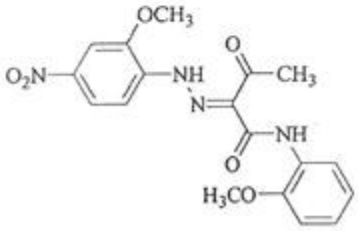
2



3

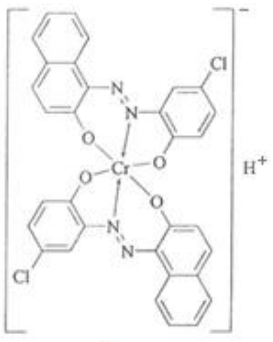


4

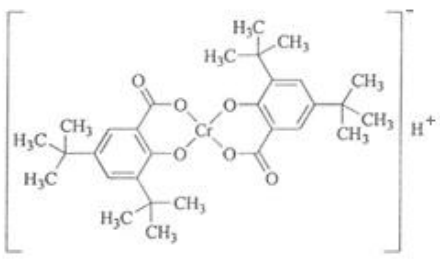


5

CCA-sredstva za kontrolu naboja mogu biti u boji ili bezbojna i uobičajeno su bojila, a rjeđe pigmenti. Obojeni CCA-i su efektniji od bezbojnih, ali su ograničeni za upotrebu u crnim tonerima. Bezbojni CCA-i se upotrebljavaju za žute, magenta i cijan tonove. CCA-i koji toneru daju negativne naboje su redovito metalni kompleksi osobito 2:1 Cr^{III} kompleksi azo bojila (6) i bezbojni kompleksi kao što je (7). I jedan i drugi imaju delokalizirani negativni naboj.



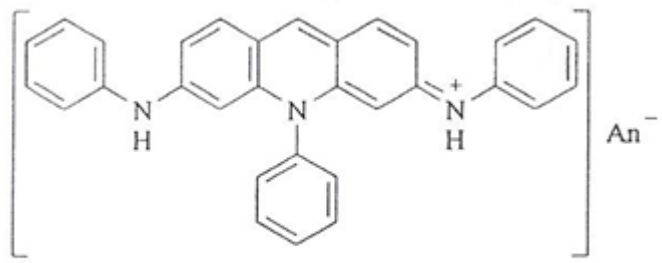
6



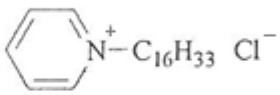
7

Pozitivno nabijeni CCA-i su organske molekule s pozitivnim nabojem. Obojeni pozitivni CCA-i su pretežno crna *Nigrosin* bojila koja su mješavina spojeva od kojih prevladavaju visoko arilirani fenazini (8).

Bezbojni pozitivni CCA-i pretežno sadrže kvaterni N atom: cetilpiridin klorid (9) kojeg nalazimo i u antisepičkim vodicama za ispiranje usta (najšire upotrebljavan), trifenilmetan, benzimidazol i di- i tri- karbonilni spojevi.



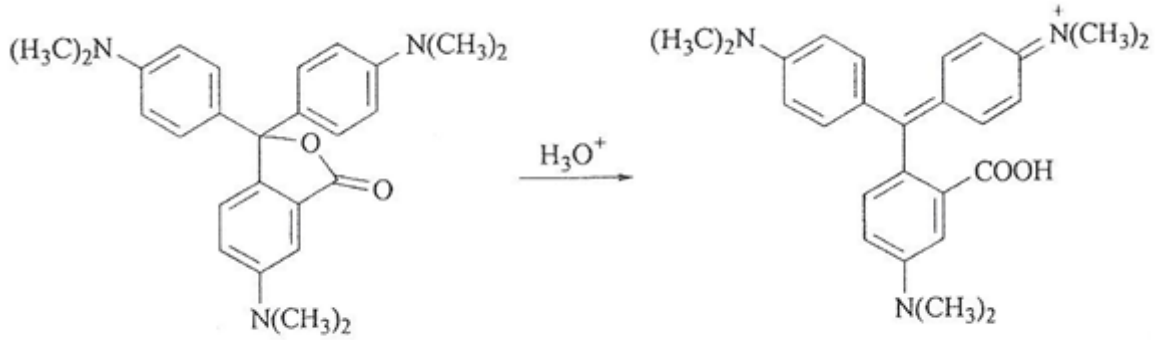
8



9

3.1.2. TERMALNI ISPIS

Ovaj proces može se podijeliti na direktan termalni ispis i termal transfer ispis. Direktni termalni ispis, baziran na tvarima za formiranje boja (*colorformers*) kao što su kristalni ljubičasti lakton [*Crystal Violet*] (10) koji se pretvara u kationsko bojilo (11) u kontaktu s kiselim spojem. Ovaj ispis danas sve više gubi na važnosti i neće se dalje razmatrati. Termalni ispis, posebice termički prijenos bojila difuzijom (D2T2) još uvijek se smatra važnim, posebice za slike u boji.



10 11

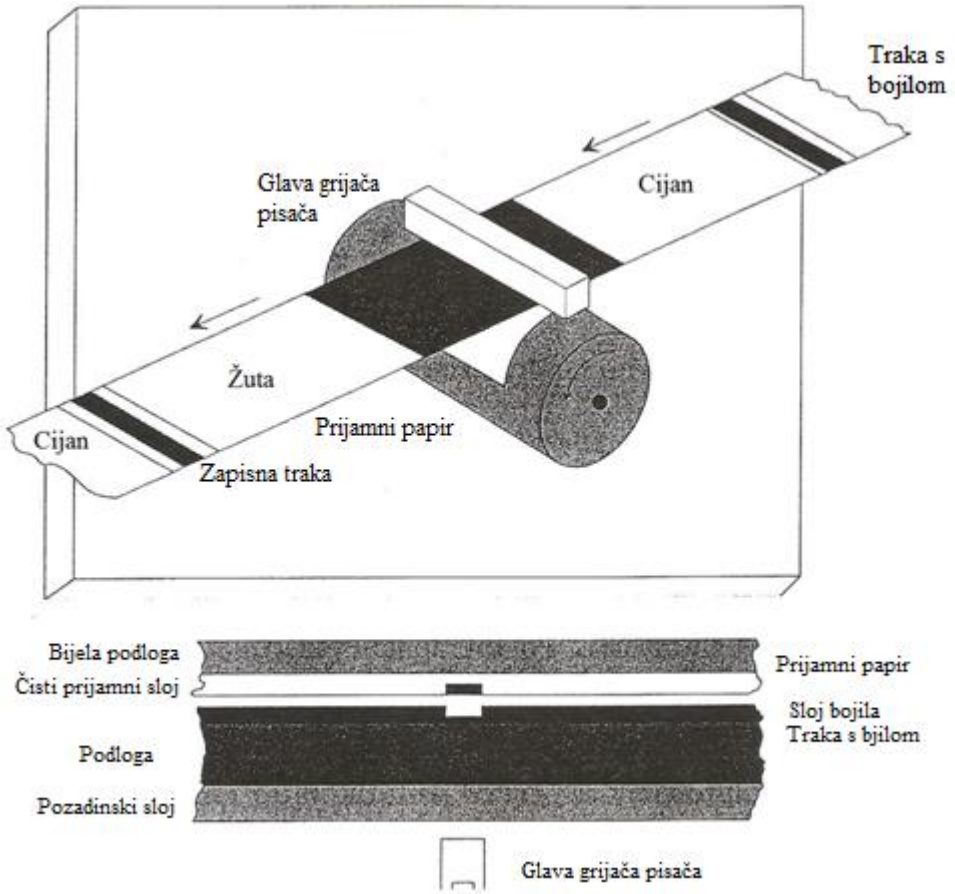
D2T2 proces, koji pripada najnovijoj termal transfer tehnologiji, prikazan je na Slici 5. Folija s bojilom je tanka (6-μm) plastična folija, obično poliester, s jedne strane presvučena toplinski otpornim pozadinskim slojem, a s druge strane slojem bojila. Sastoji se od smjese u otapalu topljivog bojila i veziva koje to bojilo veže na podlogu. Folija (papir) na koju boja prianja uglavnom je izrađena od bijele plastike s tankim prijemnim slojem od prozirnog kopoliestera. Pod utjecajem visoke temperature (do 400 °C), koja se razvija u glavi grijača pisača, u vrlo kratkom razdoblju (u milisekundama), odvija se prijenos bojila s folije s bojom na prijemni sloj. Bojilo se u stvari otapa na foliji koja ga prima, a količina prenesene boje proporcionalna je količini dovedene toplinečime se može postići skala sivih tonova. Za ispis u boji potrebna su tri prolaza trikromatske trake, jedan prolaz žute, zatim magente i cijan boje.

Za laser termal transfer koriste se slična bojila, ali se energija dobiva putem infracrvenog poluvodičkog lasera, a pretvorba u toplinsku energiju se obavlja preko infracrvenog absorbera u transfer traci.

Budući da se D2T2 primarno koristi za ispis slika u boji (*full-color*), potrebna je precizna usklađenost triju boja, žute, magente i cijana kao i crne, da se postigne visoka kvaliteta ispisa. Vrlo jake boje su poželjne za postupak izrade slika visoke optičke gustoće, što je ključno za slike visoke kvalitete. Topljivost u prihvatljivim otapalima je nužna u proizvodnji trobojnih traka sa slojem otapala, te kao i kod tintnog ispisa, potrebna je velika stabilnost pri visokim temperaturama, odnosno da bojila podnesu visoke temperature glave grijača pisača. Isto tako je potrebna dobra postojanost da se postigne dobra stabilnost folije (papira) s bojom i dobra stabilnost slike (postojanost na svjetlo i toplinu). Konačno, bojila moraju biti netoksična i nemutagena. Dvije ključne značajke po kojima se D2T2 razlikuje od drugih neigličnih (*nonimpact printing*) tehnologija tiska su sposobnost postizanja kontinuiranih tonova (nijansi

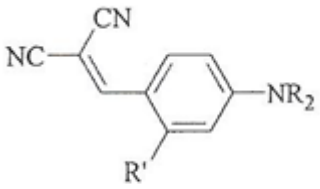
sive) bez gubitka razlučivosti, te visoka optička gustoća ispisa (do 3,0). Obje ove značajke su nužne za izradu slika visoke kvalitete.

Konačan cilj je primjena D2T2 u digitalnoj fotografiji. To bi moglo predstavljati mogućnost tržišta od više milijardi eura. Međutim, to tržište su preuzeli foto-realistični tintni pisači zbog povoljnije cijene, prilagodljivosti i veće brzine.

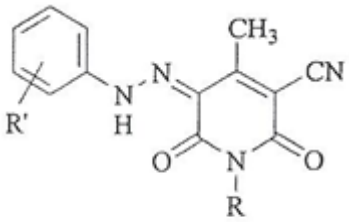


Slika 5. Proces D2T2 gledan odozgo i sa strane

Žuta bojila. Žuto D2T2 bojilo je vjerojatno najlakše dobiti u smislu boje i svojstava. Najčešće korištena žuta bojila za ispis na tekstilu, kao što su kinoftaloni i azofenoli nisu adekvatna kao tipične fotografska žuta bojila poput azometina. Dvije najčešće korištene grupe žutih bojila su metinska (12) i posebice azopiridonska (13).



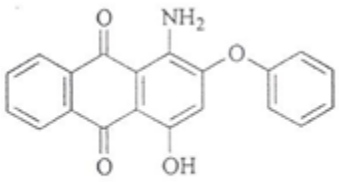
12



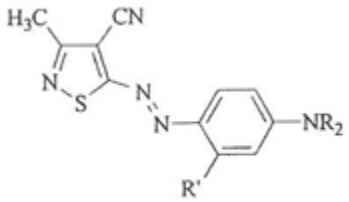
13

Magenta bojila. Magenta bojila je daleko teže proizvesti od žutih bojila, kako u smislu nijanse tako i u smislu svojstava. Antrakinoni su vodeća bojila kada se radi o transfer tisku bojila na tekstil, ali su one crvenije odmagente i kao tinktura su slabe (niska optička gustoća ispisa) [2].

Međutim, ova bojila imaju izvanredna svojstva postojanosti na svjetlo, a bojila kao što su *C.I. Disperse Red 60* (14) često se koriste u smjesama s drugim bojilima, kao što su heterociklična azo bojila. Fotografska magenta bojila, poput azometin pirazolona su također slaba D2T2 bojila. Odnosno, morala su se dizajnirati nova bojila kao što su heterociklična azo bojila, posebice ona na bazi izotiazola, kao što je (15) za proizvodnju D2T2 magenta bojila.



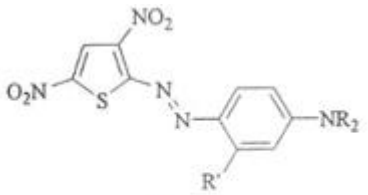
14



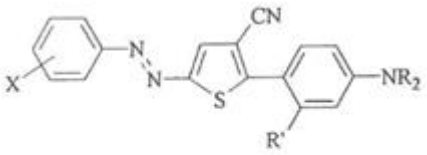
15

Cijan bojila. Prava cijan bojila su rijetka. Najbolji cijani su bakreni ftalocijanini, ali oni su neprikladni kao D2T2 bojila zbog velike molekularne veličine. Vodeći cijani za prijenosni tisak na tekstil su antrakinoni, ali imaju nekoliko nedostataka: više su plave boje nego cijan, slabe su i imaju neadekvatnu postojanost na svjetlo. Fotografski cijani (indoanilini) imaju pravilnu boju, ali su također slabi i općenito imaju lošu postojanost na svjetlo. Dakle, potrebno je sintetizirati nova bojila da se proizvedu zadovoljavajući D2T2 cijani.

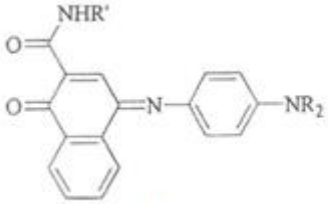
Heterociklična azo bojila kao što je (16), premda u mnogočemu obećavaju, imaju slabu toplinsku stabilnost, vjerojatno povezano s nitro skupinama. Bojila tipa (17), riješile su ovaj problem nestabilnosti. Ove bojila i nova indoanilinska bojila (18), koje imaju veću postojanost na svjetlo od tradicionalnih indoanilinskih bojila, danas su najzastupljenije kao D2T2 cijani.



16



17



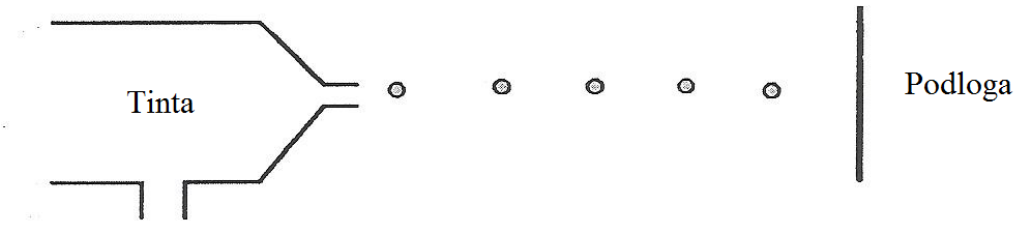
18

Crna bojila se obično ne koriste za D2T2. Crna se dobiva preklapanjem žute, magente i cijanapri čemu se dobije tzv. kompozitna crna.

3.1.3. BOJILA ZA TINTNI ISPIS

Tintni (*ink-jet*) ispis je danas dominantna neiglična (*nonimpact*) tehnologija ispisa (bez pritiska igle na tintnu vrpcu). Ovaj način ispisa ostvario je sadašnji položaj na tržištu zbog povoljne cijene, ispisa u boji (*full-color*), vrlo dobre (i stalno sve bolje) kvalitete te razmjerno dobre brzine. Primjerice, tintni pisači u boji dobre kvalitete nude se po maloprodajnoj cijeni od 95 eura, dok najjeftiniji laserski pisači u boji stoje oko 1500 eura.

Glavni razlog ovako niske cijene tintnih pisača je njihova jednostavnost. Za razliku od elektro-fotografije i termičkog prijenosa bojila difuzijom (D2T2), tintni ispis predstavlja uistinu primarni proces. Nema među-koraka koji uključuju fotovodiče ili prijenosne trake. Kod tintnog ispisa otopina bojila (tinta) se ubrizgava kroz sitne mlaznice, a kapljice tinte prodiru na podlogu, obično papir ili neki specijalni medij i tako se stvara slika (Slika 6.).



Slika 6. Princip tintnog ispisa

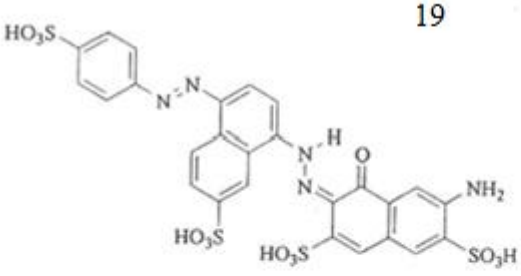
Jednostavnost povezana s ovom primarnom tehnologijom ispisa, omogućila je primjenu tintnog ispisa na brojnim tržištima. Od svojih skromnih početaka u malim uredima i uredima kod kuće (SOHO) sredinom osamdesetih godina, tintni ispis se proširio na velik broj različitih tržišta od foto i produkcijskih pisača do industrijskih za tisak na tekstil.

Prevladavajuće tinte za tintni ispis se sastoje od bojila topljivih u vodi. Podloge (supstrati) su brojni i različiti, ali se jednostavno mogu podijeliti na dvije osnovne vrste: specijalni mediji i (obični) papir. Specijalni mediji uključuju fotografski papir za foto-realistični tintni ispis, vinilne medije za široki format te folije za projektore. Svi ovi mediji imaju ugrađene mehanizme da pruže visoku postojanost boje na vodu. Prema tome, glavni zahtjevi vezani uz boje su živost boje (svjetloća) i da se lako ne ispiru. Ključni zahtjevi za ispis na običnom papiru su kvaliteta ispisa (oštrina rubova), postojanost na vodu i optička gustoća, posebice za crno-bijeli ispis. Za specijalne medije, kao i obični papir, zahtijeva se odlična operativnost (pouzdanost) tinte.

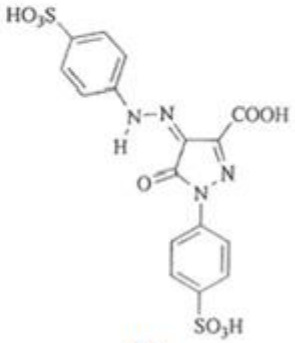
Tinte za specijalne medije. Anionska bojila topiva u vodi (19) su najbolji izbor za tintne pisače. Svojstva koja se zahtijevaju od ovih tinti uključuju veliku jakost boje, dobru stabilnost u odgovarajućem otapalu, dobra svojstva postojanosti (posebice u odnosu na svjetlo i vodu) i visoku čistoću. Naravno, bojilane smiju biti toksična.

Neophodna je visoka razina čistoće da se minimalizira začepljenje mlaznica i korozija. Visoka termička stabilnost je još jedan zahtjev za bojila budući da temperature tinte mogu dosegnuti do 350ºC.

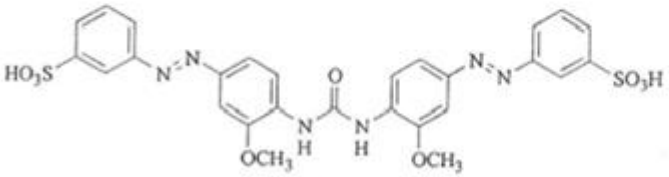
19



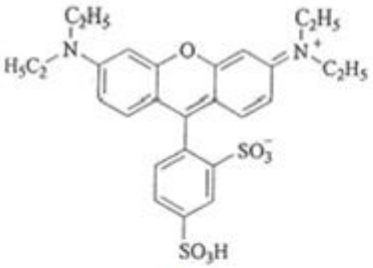
20



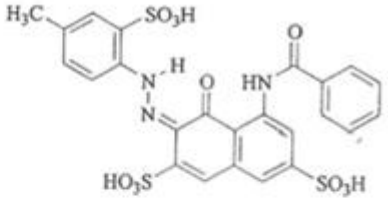
22



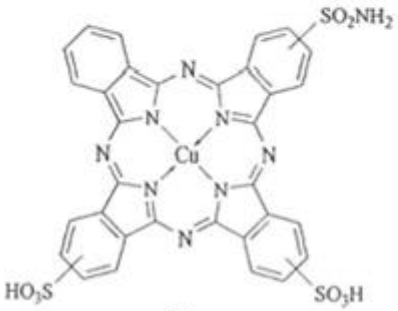
21



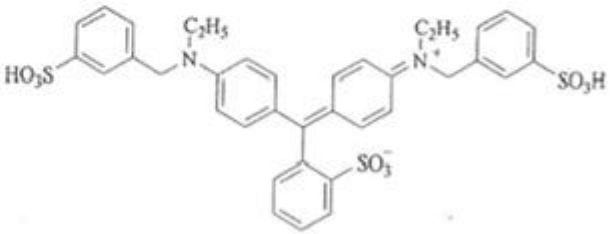
23



24



25

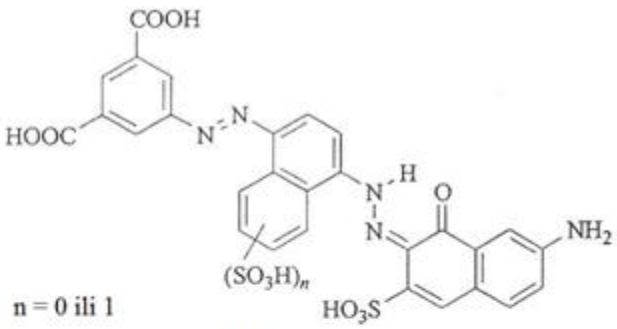


26

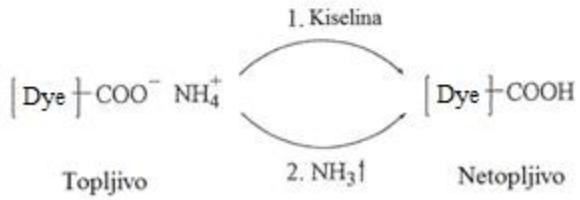
Kisela bojila (*aciddyes*), reaktivna bojila (pasivizirana) te posebice direktna bojila čine glavninu bojila za tintne pisače koje su danas u primjeni. Azo bojila, uključujući i njihove hidrazonske tautomere, jedne su od najvažnijih i daju većinu žutih, magenta i crnih boja. Bakreni ftalocijanini uvijek daju cijan (plavo). Ponekad se koriste vrlo svijetla fluorescentna bojila, kao što su ksantenska magenta (npr. *C.I. Acid Red 52),* a koriste se također trifenilmetincijani (npr. *C.I. AcidBlue 9)*, obično u kombinaciji s drugim bojilima da pojačaju

intenzitet ili da daju veću postojanost na svjetlo. Tipična bojila i strukture su *C.I. Food Black 2* (20), žute *C.I. Direct Yellow 132* (21) i *C.I. Acid Yellow 23* (Tartrazine; 22), magenta *C.I. Acid Red 52* (23) i hidrazonsko bojilo (24) te cijani *C.I. Direct Blue 199* (25) i *C.I. Acid Blue 9* (26). Bojila ove vrste se intenzivno primjenjuju za ispis na specijalnim medijima, kao što je foto-realistični tintni tisak.

Tintna bojila za papir su u osnovi ista anionska bojilatopljiva u vodi koja se koriste i za specijalne medije, s tim da su nova bojila prilagođena da pružaju bolju otpornost na vodu za ispis na papiru. To su crna (27) i trikromatske karboksi bojila koje je uvela tvrtka Aveciaranih devedesetih godina. Primjenom načela različite topljivosti i mirišljavih soli, tj. hlapljivog kationa kao što je amonijak one pružaju visoku otpornost na vodu (Slika 7.). Također se koriste i ugljen crne tinte s crnim pigmentom.

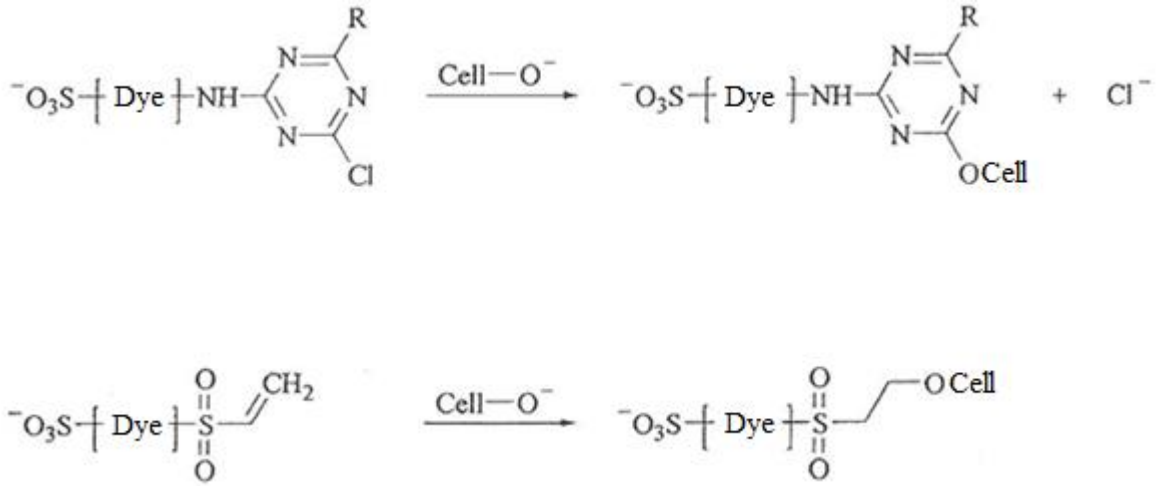


27



Slika 7. Načelo različitih topljivosti i mirišljavih soli

Tintna bojila za tekstil. Dvije glavne vrste tekstilnih vlakana su celuloza (pamuk) i poliester. Tintna bojila za pamuk su postojeća tekstilna reaktivna bojila, ali su pročišćene da zadovolje standarde tintnih pisača. Koriste se klorotrijazini i vinilsulfoni (Slika 8.). Disperzna bojila manjih veličina čestica se koriste za tintni ispis na poliesteru. Za dobar rezultat ispisa potrebno je tretirati tkaninu prije i nakon ispisa. Također se koriste i pigmenti za tintni ispis na tekstilu.



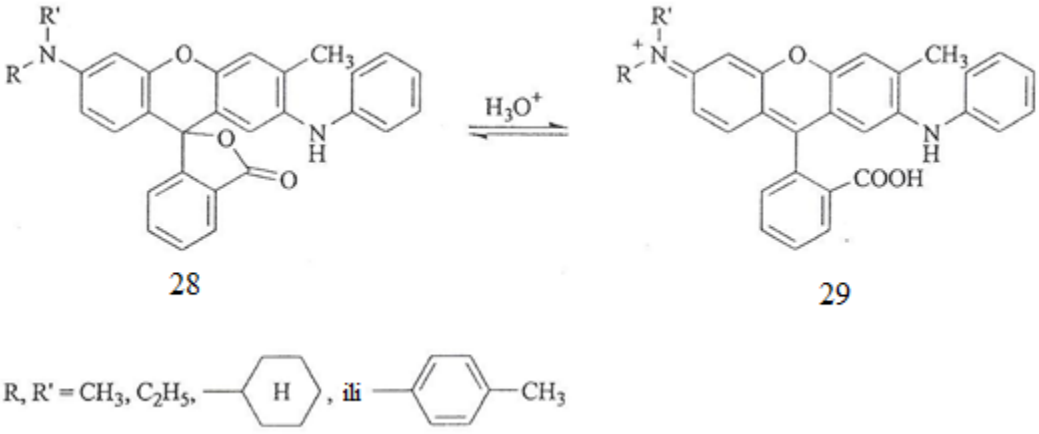
Slika 8.Klorotriazinskai vinilsulfonska reaktivna bojila za tintini ispis na pamuku

Ostale tinte. Osim tinti na bazi bojila, također se u tintnom ispisu primjenjuju i pigmentirane tinte. Ugljen crna (*Carbon Black*) pigmentirana tinta, koju je razvio DuPont, koristi se u nekim tintnim pisačima i daje dobru kvalitetu crno-bijelog ispisa iako postoje problemi jer se može sastrugati ili razmazati. Tinte koje sadrže pigmente nisu pronašle svoju široku primjenu iz više razloga, uključujući činjenicu da se radi o složenijim i manje stabilnim tintama koje ne mogu služiti za ispis na specijalnim medijima i nijanse izgledaju tamno i zagasito. Prema tome, uglavnom su ograničene na primjenu gdje se zahtijeva velika trajnost, poput plakata ili znakova za uporabu na otvorenom prostoru.

3.1.4. OSTALE SLIKOVNE TEHNOLOGIJE

Ovi procesi uključuju *elektrografiju* (slično elektrofotografiji, ali bez svjetla), *ionografiju* (taloženje iona) i *magnetografiju*. Navedene tehnike, kao i novija *elkografija*, primjenjuju bojila slična onima koja se koriste za elektrofotografiju.

Kopiranje osjetljivo na tlak ili bez ugljena, primjenjuje inkapsulirana sredstva za stvaranje boja (*color-formers*) slična onima koja se primjenjuju za direktan termalni tisak, kao što je kristalno ljubičasti lakton (10) i kiseli spoj (*acidic compound*). Crna je najvažnija boja, a sredstva za dobivanje crne boje (28) stvaraju crnu boju (29) u kontaktu s kiselim spojem. Meadekorporacija je razvila sustav za ispis u boji (*full-color*) pod nazivom Cycolor baziran na tehnologiji sredstava za stvaranje boja (*color-formertechnology*). Iako se radi o znanstveno elegantnom rješenju, doživjeli su komercijalni neuspjeh zbog složenosti i visokih troškova u usporedbi s drugim tehnologijama kao što je tintni ispis.



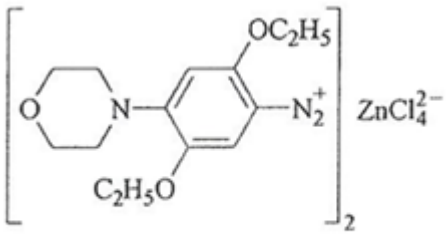
28 29

R, R' = CH_3, C_2H_5, , ili

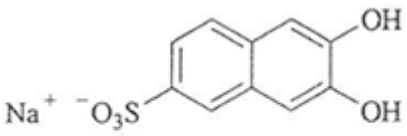
Zbog paramagnetskih svojstava, triplet kisik gasi fluorescenciju. Ovo svojstvo se koristi za testiranje vozila kao što su zrakoplovi i automobili i njihovih točaka velikog naprezanja primjenom fluorescentne crvene boje platina oktaetilporfirina. Otopina ovog bojila nanosi se na testno vozilo koje onda fluorescira crveno. U vjetrovitom tunelu pod ultraljubičastim svjetlom, molekule ove boje svijetle u obratnom omjeru u odnosu na lokalni pritisak kisika na površinu vozila tijekom aerodinamičkog toka. Kao rezultat dobije se slika površine koja je najsvjetlije crvena u područjima niskog tlaka (niska razina kisika) i zagasito crvena

upodručjima visokog tlaka (visoka razina kisika). Prema tome, ova luminiscencija se može koristiti za mapiranje polja pritiska i pomoći u dizajniranju letjelica i automobila.

Stariji diazo tip ispisa koristi stabilizirane diazonijeve soli kao što je (30) i diazo kopulacijske komponente kao što je (31). Kada diazonijeva sol dođe u kontakt s kopulacijskom komponentom, koja je prisutna na diazo papiru ili filmu, dolazi do stvaranja azo bojila.



30



31

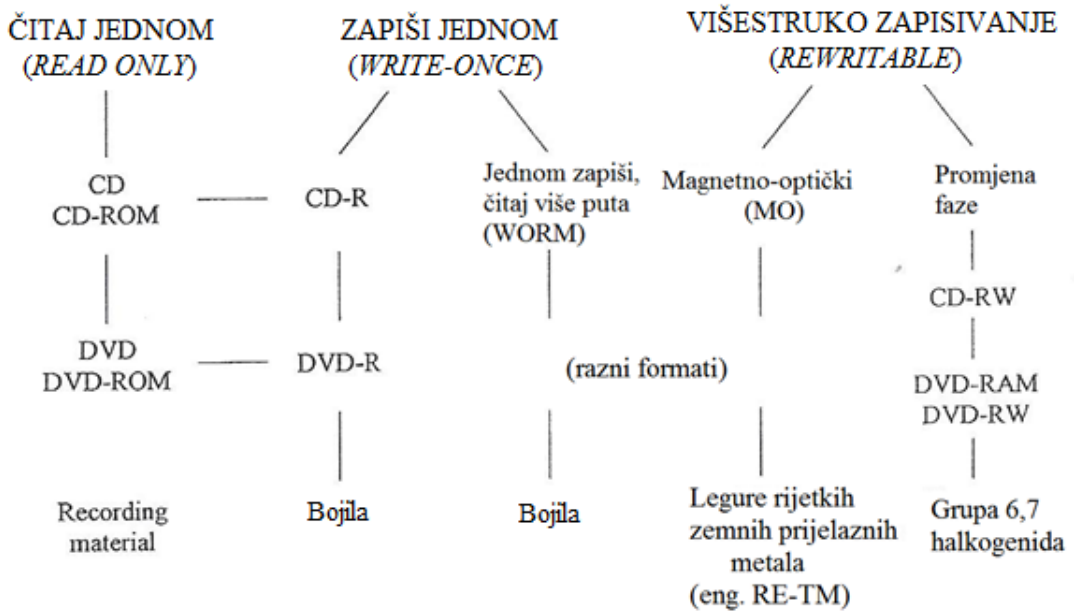
3.2. NEVIDLJIVE SLIKE

Gore opisane tehnologije stvaraju vidljive slike, obično na papiru ili specijalnom mediju. Međutim, postoje važne tehnologije za stvaranje nevidljivih slika, koje se uglavnom koriste u svrhu zabave, u izdavaštvu, primjenom funkcionalnih bojila.

3.2.1. OPTIČKA POHRANA PODATAKA

U najširem smislu definicije, optička pohrana podataka uključuje medij koji funkcionira na bazi primjene bliskog infracrvenog zračenja ili vidljivog svjetla za snimanje i čitanje podataka [1]. Primjena kompaktnog laserskog poluvodiča, kao što je galij-aluminij-arsenid, koji ima mogućnost proizvesti snop snage nekoliko milivata i koji se može usmjeriti na veličinu točke ispod mikrometra, omogućuje snimanje i reprodukciju podataka. Jedna od najvećih prednosti optičkih diskova je što pružaju velike kapacitete za pohranu podataka slično magnetskom tvrdom disku, ali se radi o mediju koji se može izvaditi, kao magnetna disketa. Druga prednost je niska cijena i medija i hardvera. Najčešći primjeri optičke pohrane podataka su kompaktni diskovi (CD) za audio zapise, te noviji digitalni višenamjenski diskovi

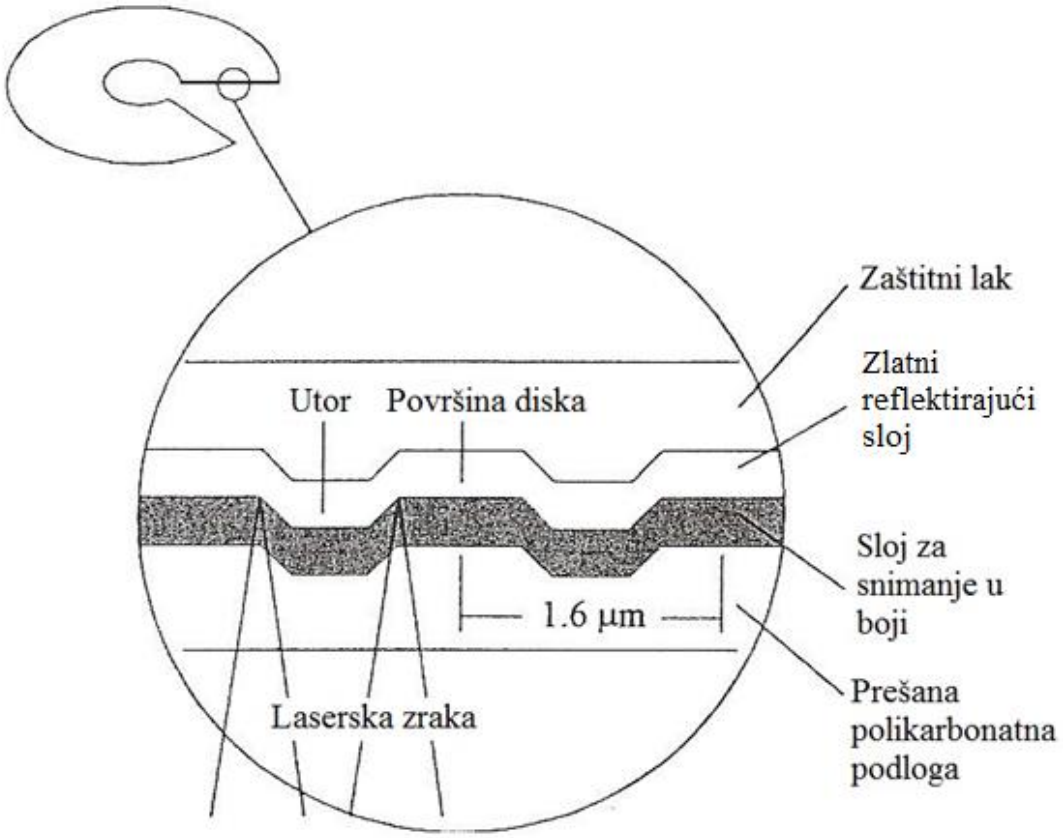
(DVD) za reprodukciju vizualnih i zvučnih sadržaja (filmova). Sustavi rotirajućih optičkih diskova prvi put su predstavljeni šezdesetih godina i utrli su put za uvođenje Philipsovog Videodisca 1973. godine. Manje od deset godina kasnije, uslijedio je uspješan razvoj pouzdanog i jeftinog galij-arsenid lasera, lansiran je kompaktni disk što je dovelo do prvog proboja laserske tehnologije na široko tržište. Mediji za optičku pohranu podataka svrstavaju se u tri osnovne skupine (Slika 9.). Mediji koji služe samo za čitanje podataka (*read-only*) sastoje se od CD-a u audio i CD-ROM formatima i DVD-a, također u CD formatu, ali sa šest do deset puta većim kapacitetom od CD-ROM-a, ovisno o tome je li korišten jedan ili dva sloja zapisa. Mediji koji služe samo za čitanje podataka uglavnom se koriste u industriji zabave. Kao što se vidi iz Slike 9., sustavi koji koriste organska bojila su WORM (*write-once-read-many* – jednom zapiši, čitaj više puta), CD-R i DVD-R.



Slika 9. Osnovne skupine medija za optičku pohranu

Mehanizam za WORM snimanje, kao i većina danas dostupnih optičkih diskova, bez obzira radi li se o izbrisivim ili jednom zapisanim, ovisi o toplini koju generira fokusirana laserska zraka koja pada na apsorbirajući medij. Energijabliskog IR-zračenja prenosi se do apsorbirajućeg materijala u vremenu koje je mnogo kraće od vremena potrebnog da se stvorena toplina raspršti putem toplinske vodljivosti.

Osnovna struktura CD-R diska je prikazana na Slici 10. Podloga sadrži unaprijed pripremljene spiralne utore koji omogućuju stvaranje signala praćenja ida navode ulazni laserski snop. Blisko IR-zračenje na oko 780 nm apsorbira IR-apsorber u polimernom sloju u utoru CD-R-a i brzo se pretvara u toplinu. Temperatura se brzo povećava na oko 250-300 °C, što je iznad temperature tranzicije polimerske podloge i temperature raspada većine bojila. Kasniji procesi uključuju difuziju polikarbonatne podloge, razgradnju bojila i mehaničku deformaciju reflektirajućeg sloja zbog toplinskog stezanja. U ovim točkama dolazi do promjene duljine optičkog traga polarizirane očitane zrake i to se interpretira kao zabilježeni znak.



Slika 10. Proces snimanja na CD-R

Većina prvih radova vezano uz IR-apsorbirajuća bojila za optičke medije za snimanje obavljena je sedamdesetih i osamdesetih godina, kada je najveći naglasak bio na WORM medijima. Brojne vrste bojila koja su prijavljena kao patenti osamdesetih godina potencijalno su pogodne za WORM medije (Tablica 1).

Tablica 1. Vrste IR-apsorbirajućih bojila za optičko snimanje

Vrste bojila	Proizvođači
Cianini	Fujitsu, Pioneer, Ricoh, TDK, Canon, Fuji Photo Film
Ftalocijanini	ICI (now Avecia), TDK, Mitsubishi, Xerox, Hitachi, BASF, Mitsui Toatsu
Naftalocijanini	Mitsubishi, Yamamoto
Antrakinoni	BASF, Mitsui Toatsu
Nikal ditiol kompleksi	IBM, Kodak, TDK, Mitsui Toatsu, Ricoh
(Di)imini	Philips, 3M, Ricoh
Skvarili	Philips, IBM, Fuji-Xerox
Pirili, tiapirili	Kodak, TDK
Triarilamonij	Sumitomo

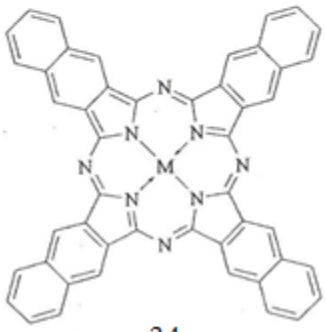
Ključni zahtjevi za infracrvene apsorbere za optičku pohranu podataka su:

- Visoka apsorpcija na odgovarajućoj valnoj duljini, tj. oko 780 nm za WORM, oko 715 nm za CD-R i oko 550 nm za DVD-R.
- Visoka refleksivnost u rasponu 775-830 nm za WORM i CD-R, i630- 650 nm za DVD-R.
- Visoka topljivost u organskim otapalima prikladnim za rotacijski premaz koji neće otopiti podlogu, kao što su alkoholi i alifatski ugljikovodici.
- Niska toplinska provodljivost, a time i visoka osjetljivost na toplinsko snimanje.
- Dobra oksidacijska i hidrolitička stabilnost.
- Niska toksičnost.
- Razumna cijena s potencijalom za smanjenje troškova ako se poveća količina.

Vrste IR-apsorbera na bazi ftalocijanina i cijanina najbolje zadovoljavaju ove kriterije i stoga se naširoko koriste za WORM i CD-R sustave. Ftalocijanini imaju brojne poželjne atribute za optičku pohranu podataka. Zadovoljavaju većinu gore navedenih kriterija, ali mogu imati slabu topljivost. Uistinu, najbolji plavi i zeleni pigmenti su ftalocijanini. Otkriće da se potpuno klorirani zeleni pigment (32) može lako transformirati u IR-apsorbere (33) s visokom

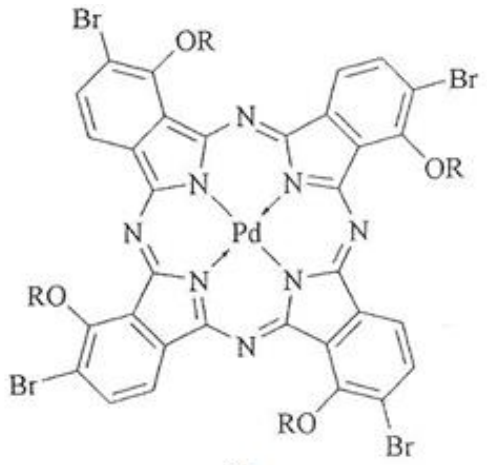
topljivošću u organskim otapalima, bilo je jedno od najvećih otkrića koje je dovelo da se bojila kao što je (33) (Ar = 2-naftil) koriste u WORM sustavima. Također se koriste i naftalocijanini (34).

32 33



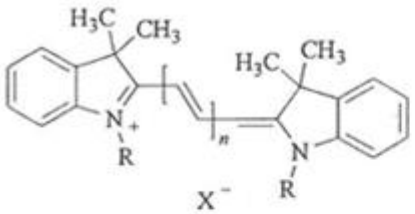
34

Paladijftalocijanin (35) su razvili Mitsui Toatsui Ciba i on predstavlja jedan od vodećih ftalocijaninskih infracrvenih apsorbera za CD-R. Velika skupina (R) smanjuje neželjeno nakupljanje molekula što smanjuje koeficijent ekstinkcije i stoga apsorptivnost i reflektivnost. Djelomična brominacija omogućuje fino podešavanje apsorbancije filma i poboljšava reflektivnost. Atom paladija utječe na položaj apsorpcijske vrpce, fotostabilnost i učinkovit prijenos bez radijacije iz pobuđenog stanja. Na tržište ga je uveo Ciba kao Supergreen.

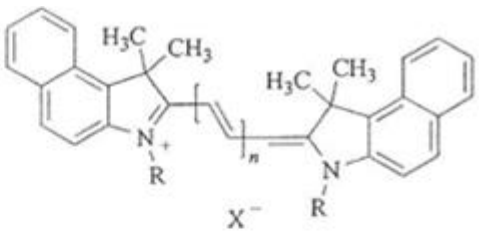


35

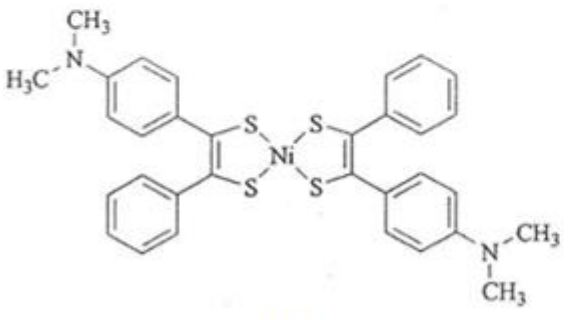
Dva glavna cijaninska IR-apsorbera koja se koriste u snimanju optičkim diskovima su indoli (36) i benzindoli (37). Ove cijaninske boje imaju veću stabilnost na svjetlu od drugih cijanina. Međutim, još uvijek su inferiorni u odnosu na ftalocijanine u ovom smislu i moraju se koristiti u kombinaciji s fotostabilizatorima kao što su nikal ditiolati (38) i diimini (39). Maksimum apsorbancije se lako izmijeni duljinom lanca polimetina. Primjerice, u spojevima (36) i (37) kada n=3 apsorpcija glavnog raspona u krutom filmu se nalaze u rasponu 770-810 nm, što je idealno za WORM medije. Ako se n smanji za 1, pomiče se gornja vrijednost na kraće valne duljine za oko 100 nm, čime ova bojila postaju pogodna za CD-R. Daljnja redukcija na n=1, raspon stavlja u prostor pogodan za DVD-R snimanje.



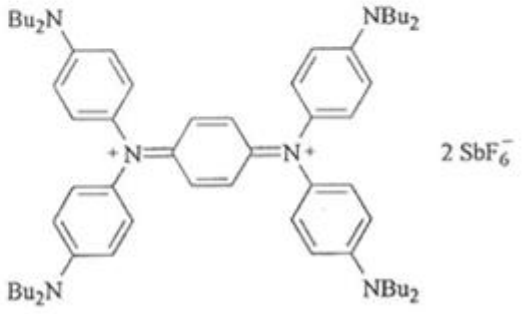
36



37



38

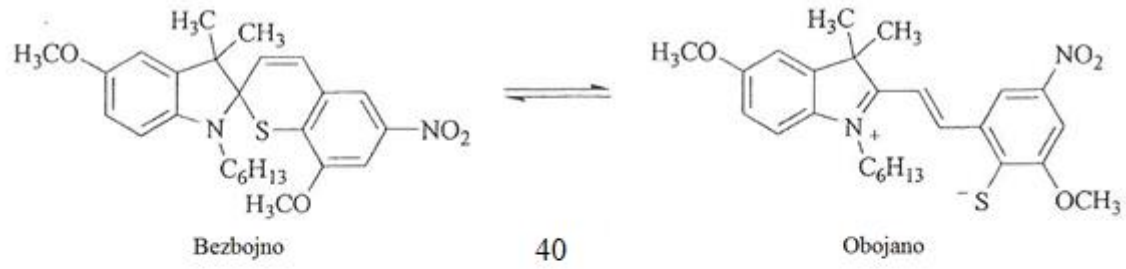


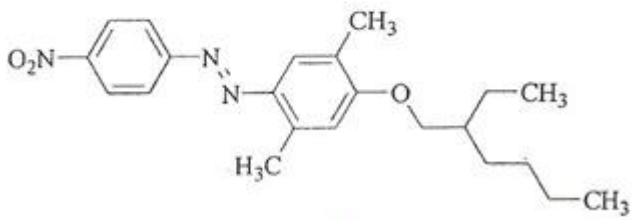
39

Primjena cijaninskih bojila za optičke medije za pohranu podataka razvijena je primarno u Japanu, a nekoliko bojila u kombinaciji s kompatibilnim stabilizatorima komercijalno se nude u čistom obliku [3].

3.2.2. OSTALE TEHNOLOGIJE

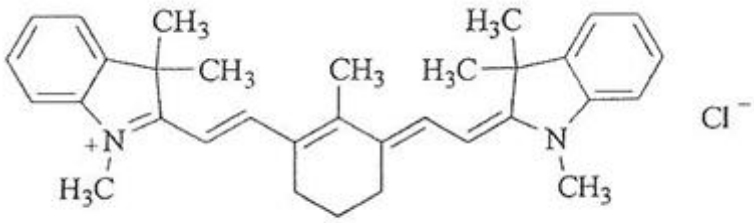
Ostale tehnologije na bazi boja namijenjene za optičku pohranu podataka uključuju foto-kromatska bojila za sustave koji omogućuju ponovno zapisivanje (*rewritablesystems*) i azo bojila za holografsku pohranu podataka. Spirobenzotiopiranska bojila poput (40), apsorbiraju u crveno/blisko IR-zračenje u svojem obojenom obliku i pogodne su za optičku pohranu podataka s mogućnošću brisanja (*erasible*). Bojila za holografsku pohranu podataka, kao što su (41), slične su onima koji se koriste za nelinearnu optiku (vidi dolje).





41

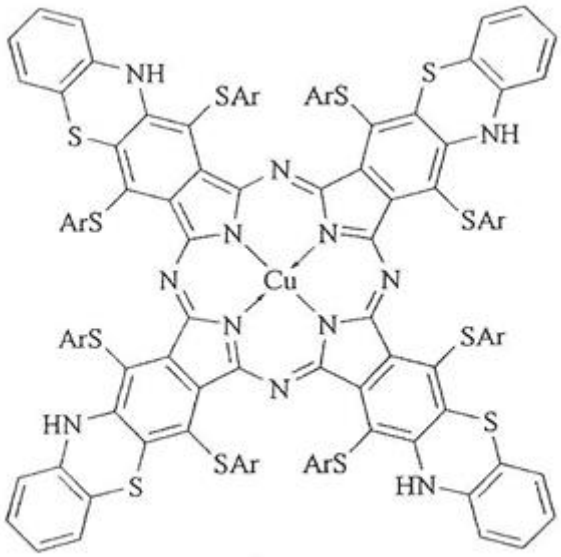
Moderne tehnologije ispisa slika (slikovne tehnologije) se primjenjuju i u tradicionalnim tehnologijama. Dobar primjer takve hibridne tehnologije je *offset litografija* gdje se sve više primjenjuje elektrofotografija i posebice termalni tisak i infracrveni apsorberi za izradu litografskih ploča. Najšire primjenjivani infracrveni apsorberi su cijanini, poput (42) koji apsorbiraju na oko 830 nm.



42

Infracrveni apsorberi se koriste i u *sigurnosnom tisku*. Zbog svoje trajnosti i niske cijene, ftalocijanini tipa (33) se najčešće koriste.

Infracrveni apsorberi kao što su (33) i (43) se najčešće koriste na staklima za zaštitu od sunca, na vjetrobranskim staklima automobila jer omogućuju ulazak dnevnog svjetla, ali izbacuju infracrvenu komponentu koja uzrokuje zagrijavanje. Iako su ftalocijanini poznati po svojoj trajnosti, ipak je teško udovoljiti vrlo zahtjevnim uvjetima jamstva od oko 10 godina za vozila i oko 25 godina za prozore.



43

3.3. ZASLONI

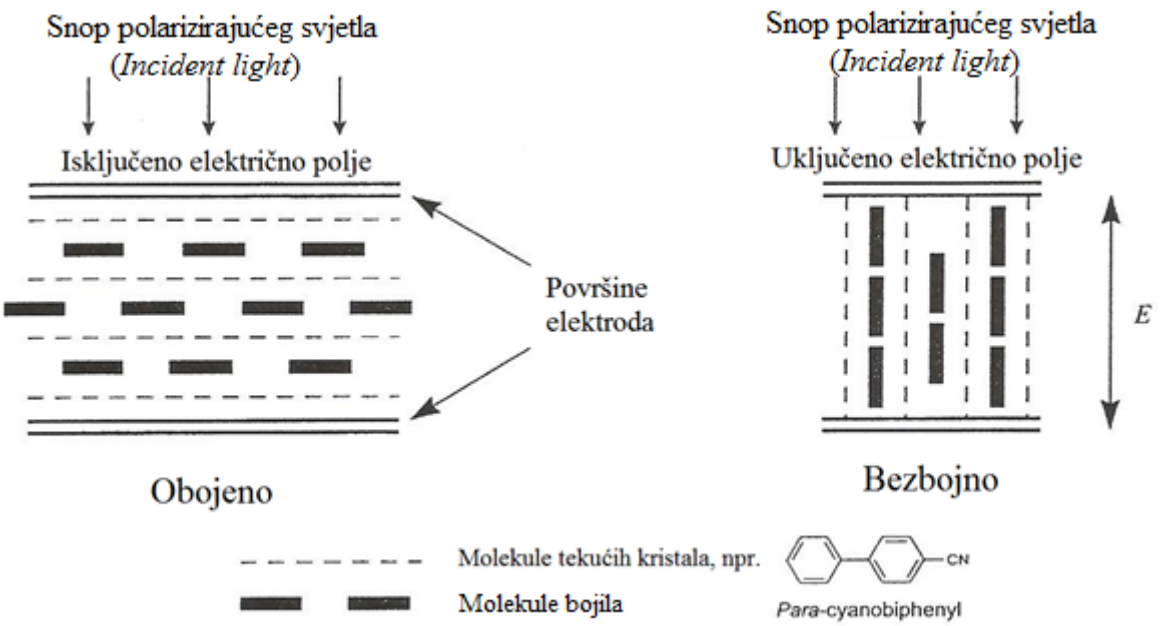
Većina slika se preuzima u obliku tzv. *soft kopije* na zaslonu kao što je televizija (TV) ili vizualna jedinica za prikaz (VDU) i prebacuje se na papir ili tzv. *hard kopiju* uporabom laserskih ili tintnih pisača. Prema tome, glavne vrste zaslona ćemo promatrati u odnosu na primijenjena funkcionalna bojila.

3.3.1. KATODNA CIJEV

Najčešći oblik zaslona (ekrana) je televizija ili jedinica za vizualni prikaz koja je spojena na računalo. Oba uređaja su na bazi tehnologije katodne cijevi (CRT – *cathoderay tube*), pri čemu snop elektrona selektivno aktivira crveni, zeleni i plavi (RGB) anorganski fosfor. Radi se o tehnologiji emitiranja koja stvara svijetle slike.

3.3.2. ZASLON S TEKUĆIM KRISTALIMA

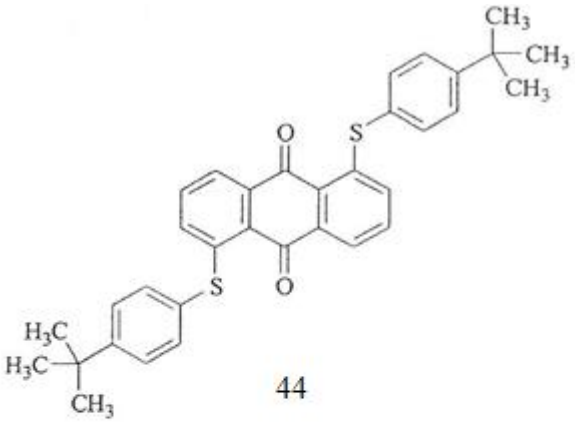
Zaslon s tekućim kristalima (LCD) je razvijen na temelju Gray-evog otkrića da se određene organske molekule, kao što su para-cijanobifenil, mogu vrlo lako poravnati (poredati) u električnom polju. Kada je molekularna os *para*-cijanobifenila ortogonalna u odnosu na snop polariziranog svjetla, ne pojavljuje se apsorpcija i kao rezultat se dobije svijetlo obojeno područje. Ovaj kontrast omogućuje dobivanje monokromatskih slika (Slika 11.).



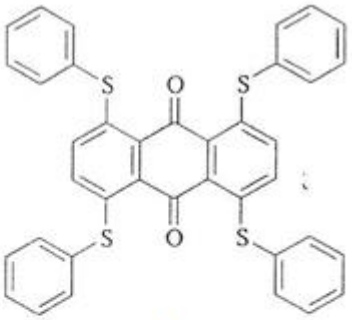
Slika 11. Rad zaslona s tekućim kristalima

Zasloni s tekućim kristalima bez bojila imaju mnoge nedostatke u više pogleda. Primjerice, kontrast nije zadovoljavajući kada se radi o sivoj na tamno sivoj, kut gledanja je ograničen i obvezni su polarizatori što je velik problem. Ako se odgovarajuće boje uključe u tekući kristal, rješavaju se gore navedeni nedostaci. Prema tome, otvara se mogućnost prikaza punog raspona željenih kontrasta boja, uključujući crnu ne bijeloj, od samo tri boje, i to žute, crvene i plave [4]. Prikladna bojila moraju biti kompatibilna s tekućim kristalom, moraju imati visoku čistoću, stvarati ispravnu viskoznost, imati dobru postojanost na svjetlo i pokazivati visok parametar u odnosu na poredak, odnosno boje se moraju poravnati s tekućim kristalom. Za funkcioniranje uređaja u praksi potreban je parametar poravnavanja (poretka) veći od 0,7.

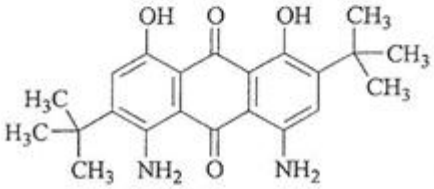
Ispitana su brojna bojila koje su topljive u otapalu (*Solvent dyes*), posebice azo i antrakinon bojila. Antrakinon bojila se koriste zbog svoje visoke stabilnosti prema svjetlu. Tipične boje su žuta (44) i crvena (45) te plava (46). Disazo bojila obogaćena fluorom kao (47) imaju dobru topljivost i visok parametar poretka (0,79).



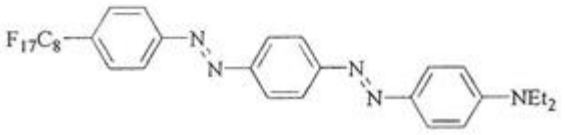
44



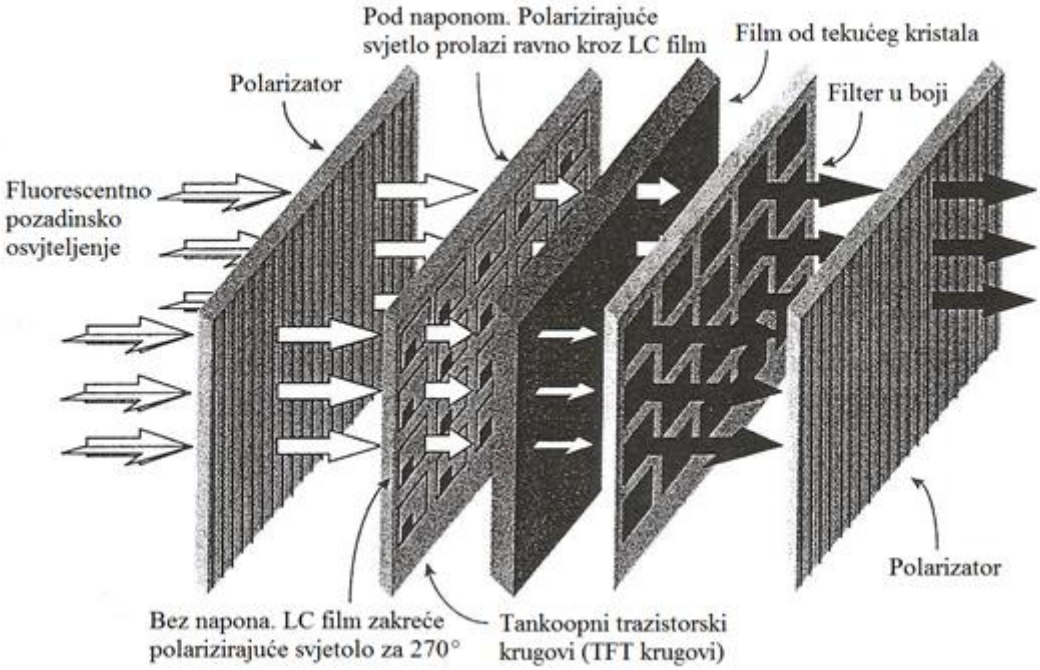
45



46



47



Slika 12. Konfiguracija tanke LCD ploče

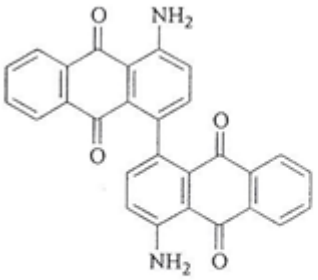
Glavne primjene LCD-a su u digitalnim satovima, kalkulatorima, prijenosnim računalima, zaslonima za igre, zaslonima na pločama s instrumentima za vozila, zrakoplove itd. Tekući kristali se također koriste kao on-off prekidač u ravnim color zaslonima s tekućim kristalima.

Oni su smješteni između bijelog filtra s pozadinskim osvjetljenjem i filtra u boji te kontroliraju osvjetljenje matrice RGB piksela na filtru u boji što daje sliku u boji (Slika 12.).

Bojila koja se primjenjuju za filtar u boji su općenito pigmenti. Tipični pigmenti su *C.I. Pigment Red 177* (48), *C.I. Pigment Green 36* (49) i *C.I. Pigment Blue 15:6* [(ε bakar ftalocijanin(3)]. Drugi pigmenti se mogu dodati za fina podešavanja boje. Također se ograničeno koriste i bojila.

Tintni ispis se sve više koristi za proizvodnju filtara u boji čime zamjenjuje tradicionalnu i neefikasnu fotolitografiju.

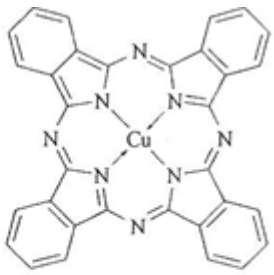
LCD-i se baziraju na tehnologiji suptraktivnih boja i stoga nisu toliko svijetli kao emitivni zasloni, poput CTR-a i zasloni s organskim diodama koji emitiraju svjetlost.



48

$CuPc(Br)_6(Cl)_{10}$

49



3

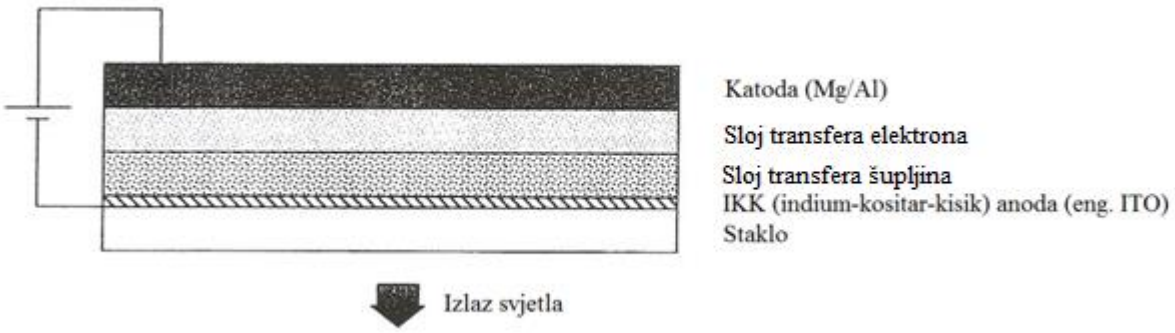
Copper phtalocyanine (CuPc)

3.3.3. ORGANSKI UREĐAJI SA ZRAČENJEM SVJETLA

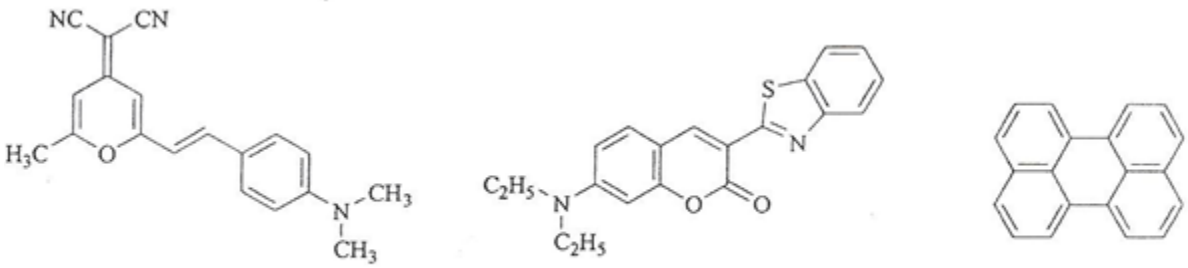
Uređaji koji emitiraju organsko svjetlo (OLED) su jedna od nekoliko tehnologija koje se natječu na tržištu za sljedeću generaciju emitivnih ravnih zaslona. Vjerojatno će ova tehnologija pobijediti na polju emitivnih zaslona (u osnovi CRT tehnologija u malom) i plazma zaslona.

Osnovni princip rada OLED-a je jednostavan. Elektricitet stvara pozitivnu šupljinu i elektron. Oni se međusobno privlače i nakon kontakta dolazi do uništenja pri čemu se stvara svjetlo (Slika 13.).

Proces je u osnovi obratan od onog u elektrofotografiji, pri čemu svjetlo stvara šupljinu i elektron. Valna duljina svjetla ovisi o zabranjenoj zoni (band-gap) između HOMO i LUMO molekula. Za punu sliku u boji moraju se odabrati energetske razine za stvaranje crvenog, zelenog i plavog svjetla. To može biti zahtjevno pa se fluorescentne boje koje emitiraju na odgovarajućim valnim duljinama mogu dodati kaodopanti (sredstva za „*doping*"). U ovom slučaju, energija uništenja se prenosi na dopantkoji tu energiju emitira kao svjetlo željene valne duljine. Reprezentativni dopanti su crvena piran (50), zelena (51) i plavaperilen (52) [5].

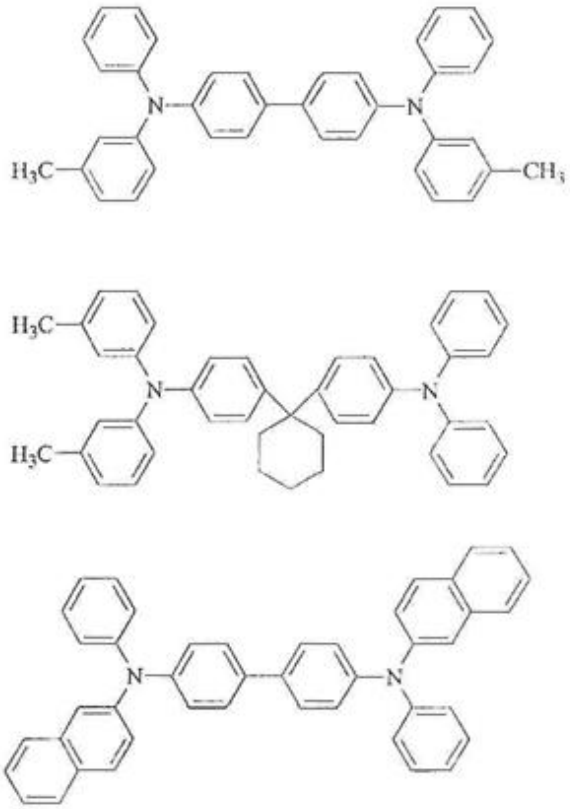


Slika 13. Tipični OLED

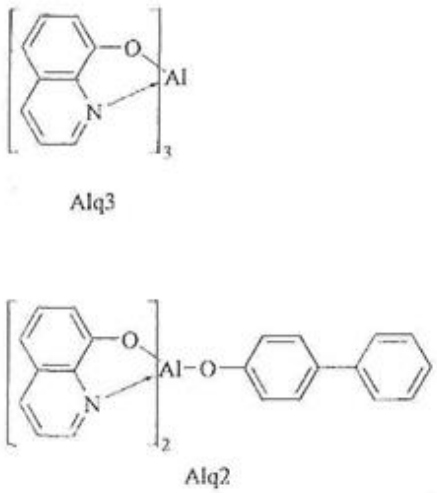


50 51 52

Razvijene su dvije vrste OLED-a: niskomolekularni (*small-molecule*) i polimerni. Većina rada je obavljena na niskomolekularnom OLED-u. Reprezentativni niskomolekularni organski poluvodiči za prijenos šupljina *(p*-tipa) i prijenos elektrona (n-tipa) su prikazani na Slici 14. Ne iznenađuje da su molekule za transport šupljine identične ili vrlo slične onima koje se koriste u elektrofotografiji.



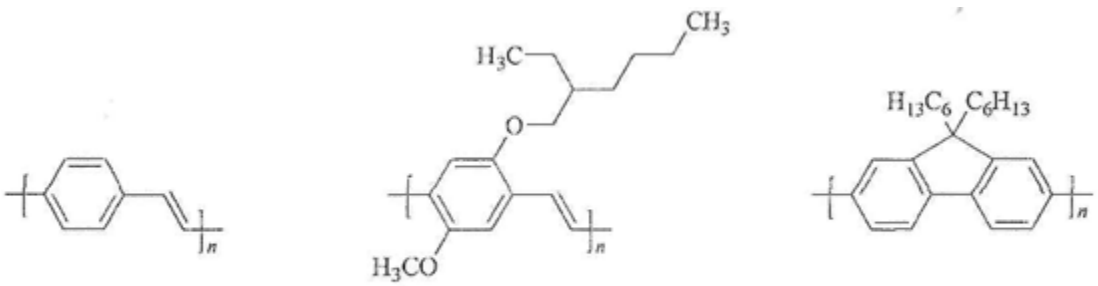
Molekule za prijenos šupljina



Molekule za prijenos elektrona

Slika 14. Tipične molekule za prijenos šupljina i prijenos elektrona

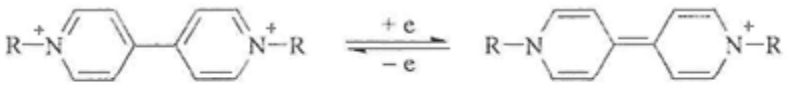
Svjetleći polimeri razvijeni su u novije vrijeme, te se s vremenom mogu pokazati superiornim prema niskomolekularnom OLED-u. Tipični polimeri su zeleni poli(p-fenilen vinilen) (PPV; 53), narančasto-crveni dialkoksi derivati (54), te plavi polifluoren (55).



53 54 55

3.3.4. ELEKTROKROMNI ZASLONI

Elektrokromni zasloni rade korištenjem bojila koje se mijenjaju, obično od bezbojne do obojene, s elektricitetom. Taj sustav koji je komercijalizirao Gentexza korišten je na retrovizorima luksuznih automobila temelji se na viologenima. U biskationskom obliku (56) viologeni su bezbojni; električna redukcija proizvodi ljubičasto obojeni radikalni kation (57) (R = Me).



56 57

3.4. ELEKTRONIČKI MATERIJALI

Na elektroničke materijale već smo naišli kod slikovnog prikaza (npr. kod OPC-a) i zaslona (npr. kod OLED-a). Dva područja koja zavrjeđuju daljnje razmatranje su organski poluvodiči i solarne ćelije.

3.4.1. ORGANSKI POLUVODIČI

Organski poluvodiči mogu se dalje podijeliti na materijale za prijenos šupljina (poluvodiče *p*-tipa) i materijale za prijenos elektrona (poluvodiče *n*-tipa). Organski poluvodiči koriste se u brojnim uređajima, uključujući tranzistore s efektom polja, svjetleće diode, Schottky diode, solarne ćelije, te gore razmatrane svjetleće elektroluminescentne uređaje. Zbog nedostatka odgovarajućih materijala za prijenos elektrona, proučavani uređaji s organskim poluvodičima bili su uglavnom jednopolni uređaji koji se zasnivaju na materijalima za prijenos šupljina.

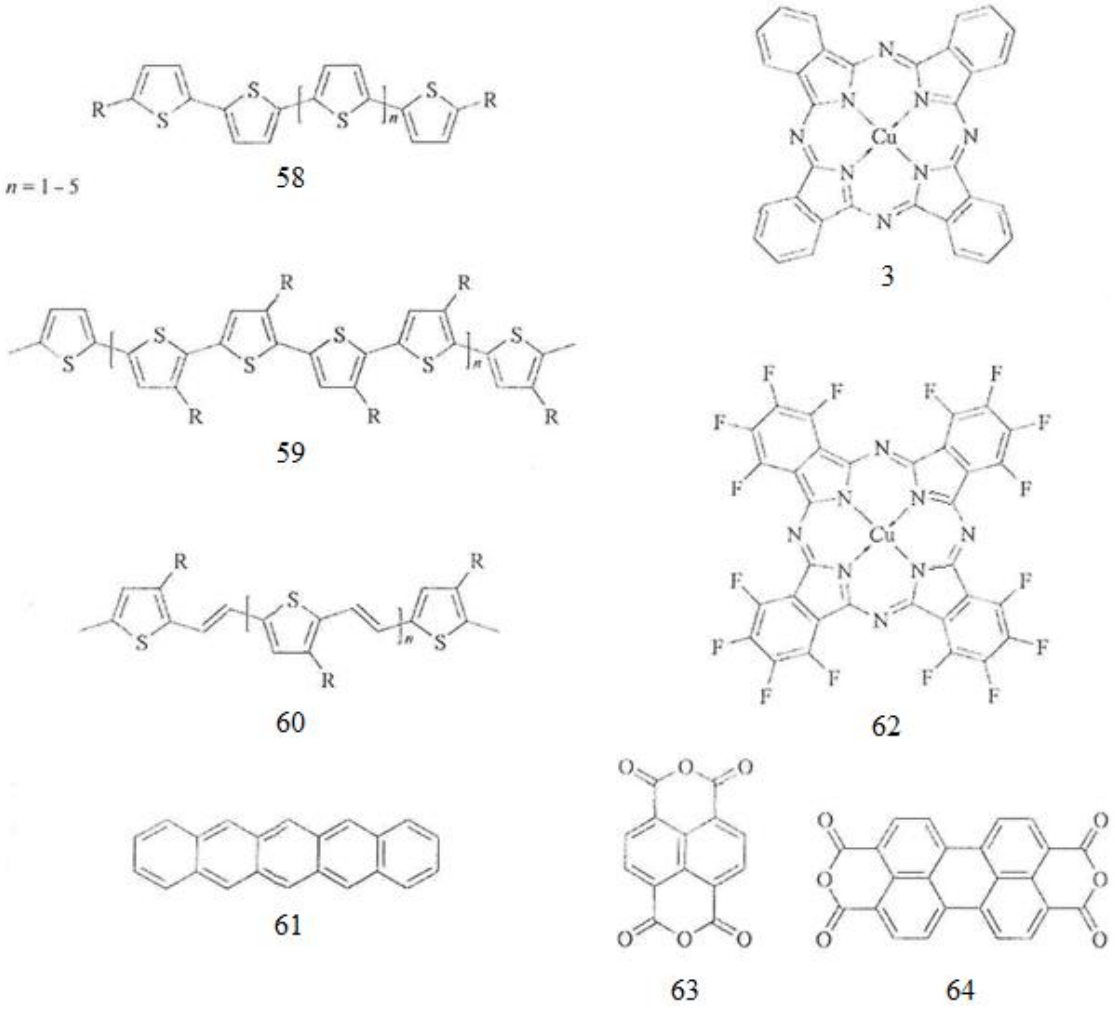
Kao s elektroluminescentnim molekulama za emitivne zaslone, organski poluvodiči mogu biti male molekule ili polimeri. Budući da polimeri u osnovi gotovo u pravilu imaju primjese i ne mogu se pročistiti u istoj mjeri kao zasebni molekularni spojevi, molekularne kristalne krutine uvijek će biti bolje od polimernih poluvodiča u tankoslojnim tranzistorima u smislu mobilnosti naboja i provodljivosti. Premda se nekoliko polimera može približiti visokim

razinama mobilnosti potrebnim za tankoslojne tranzistore, ti materijali ne daju visoke on/off omjere potrebne za praktični uređaj.

Dvije glavne prednosti polimera su njihov potencijal za obradu otopinom, čime se izbjegava korištenje vakuumskog nanošenja za molekularne spojeve, te njihova fleksibilnost. Visoka čistoća i mogućnost reproduciranja bit će ključni za uspješnost polimernih poluvodiča.

Sadašnji najsuvremeniji materijali za prijenos šupljina i za prijenos elektrona prikazani su na slici 15. Materijali za prijenos šupljina uključuju oligo- (58) i poli-tiofene (59), poli(tienil vinile) (60), te pentacene (61).

Materijali za prijenos elektrona uključuju bakar ftalocijanin (3), heksadeka-fluoro bakar ftalocijanin (62), naftalentetrakarboksi dianhidrid (63), te perilen tetrakarboksi dianhidrid (64).



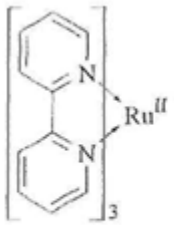
Materijali za prijenos šupljina Materijali za prijenos elektrona

Slika 15. Tipični organski poluvodiči

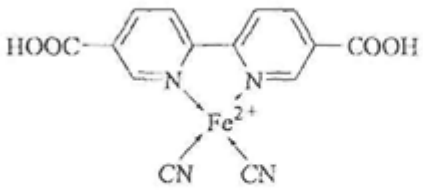
3.4.2. SOLARNE ĆELIJE

Solarne ćelije, ili fotovoltni uređaji, proučavaju se dugi niz godina. Većina sadašnjeg rada usredotočena je na nanokristalne solarne ćelije senzibilizirane bojilom. One osiguravaju tehnički i ekonomski održivu alternativu današnjim fotovoltnim uređajima. Za razliku od konvencionalnih sustava, kod kojih poluvodič preuzima i zadatak apsorpcije svjetla i prijenosa nositelja naboja, kod nanokristalnih solarnih ćelija senzibiliziranih bojilom te dvije funkcije su razdvojene (usp. OPC-e) [6]. Svjetlo apsorbira senzibilizator boje, koji je vezan uz površinu *wide-band-gap* poluvodiča. Razdvajanje naboja odvija se na međupovršini putem fotoinducirane injekcije elektrona iz bojila u vodljivu vrpcu krutine. Nositelji se prenose u vodljivu vrpcu poluvodiča do kolektora naboja.

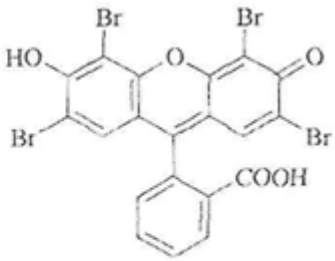
Nanokristalne krutine – metalni oksidi, osobito titanij dioksid, koriste se za razna bojila. Kompleksi prijelaznih metala kao što su (65) i (66) imaju široke apsorpcijske vrpce i omogućuju iskorištavanje velikog dijela sunčevog svjetla. Koriste se i fluorescentna bojila, kao što su Eosin-Y (67). Nanokristalne solarne ćelije senzibilizirane bojilom sada pružaju učinkovitost preko 10%, u usporedbi sa samo 1% prije deset godina.



65



66



67

Solarne ćelije mogu se koristiti kao električni prozori za generiranje jeftine električne struje u sunčanim razdobljima.

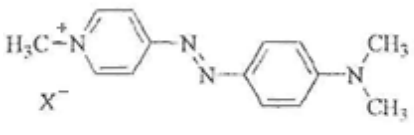
3.4.3. NELINEARNA OPTIČKA BOJILA

Nelinearna optika je interakcija laserskog zračenja s nekom tvari kako bi se proizvelo novo zračenje koje je izmijenjeno u fazi, frekvenciji i amplitudi od incidentnog zračenja. Postoji nekoliko vrsta nelinearnih efekata, no najvažniji su dupliranje frekvencije drugog reda i reverznasaturabilna apsorpcija.

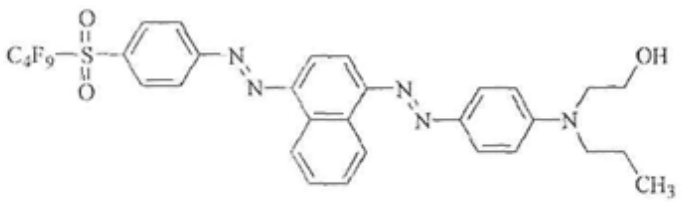
Dupliranje frekvencije. Kao što to implicira naziv, kod dupliranja frekvencije neka tvar duplira frekvenciju incidentnog laserskog zračenja. Taj učinak važan je kod telekomunikacija i optičkog pohranjivanja podataka. Na primjer, kod telekomunikacija najučinkovitiji način za prijenos podataka je korištenjem infracrvenog zračenja, npr., zračenja od 1200 nm iz lasera s indij fosfidom. Detekcija infracrvenog zračenja neučinkovita je. S druge strane, vidljivo zračenje puno je lakše detektirati, ali je neučinkoviti odašiljač podataka. Kao rezultat toga, jedna važna primjena nelienarnih optičkih (NLO) materijala je da infracrveno zračenje pretvaraju u vidljivo i tako omoguće lakšu detekciju signala.

Dupliranje frekvencije kod optičkog sustava za pohranu podataka omogućilo bi pohranjivanje više podataka po jedinici površine (cca. četverostruko) zbog manje veličine točke zračenja s dupliranom frekvencijom. Međutim, raspoloživost jeftinih lasera s poluvodičima, u kombinaciji s valnim dužinama potrebnim za CD-R i DVD-R sustave (pogledajte ranije navedeno), smanjila je potrebu za NLO materijalima na tom području.

Molekule sposobne za visoku polarizabilnost (hiperpolarizabilnost) daju najbolje NLO učinke. Organske molekule poput (68), koje imaju snažne grupe donora i akceptora konjugirane preko sustava delokaliziranih π-elektrona, daju najveće učinke drugog reda. Fluorinirane molekule poput (69), kovalentnovezane uz akrilni polimer, posjeduju dobra NLO svojstva. Međutim, u svim slučajevima, molekule se moraju poravnati u makroskopsko stanje da bi se realizirao NLO učinak.



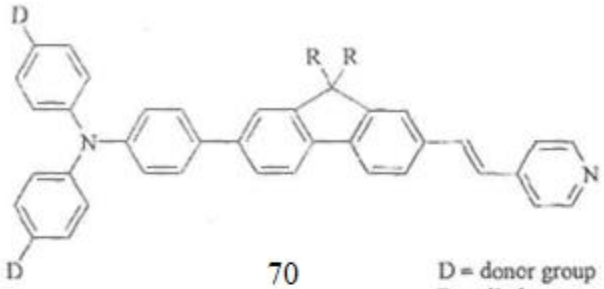
68



69

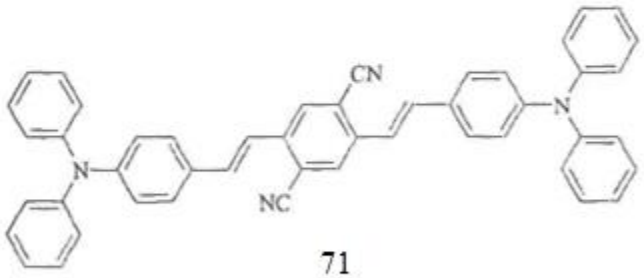
*Reverzna saturabilna apsorpcija*još je jedan važan nelienarni optički efekt. Reverznisaturabilniapsorbenti (*reversible saturable absorbers - RSA-i*) djeluju kao optički limiteri kroz apsorbiranje laserskog zračenja. Stoga su posebno korisni za zaštitu od lasera, i civilnih i vojnih. Bezbojni IR-apsorbirajući RSA-i koji mogu apsorbirati zeleno lasersko zračenje posebno su važni budući da štite oči pilota, zapovjednika tenkova itd. od neprijateljskih lasera.

Teorija o RSA je složena, uključuje apsorpciju dva fotona i apsorpciju od S_1do viših pobuđenih stanja. Razna bojila funkcioniraju kao RSA-i, uključujući stilbene (70) i (71), i ftalocijanine (72).

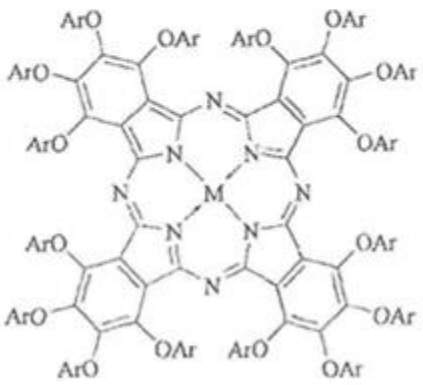


70

D = donor group
R = alkyl group



71

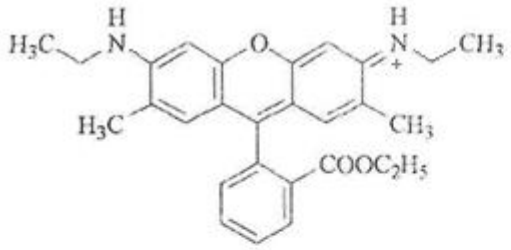


72

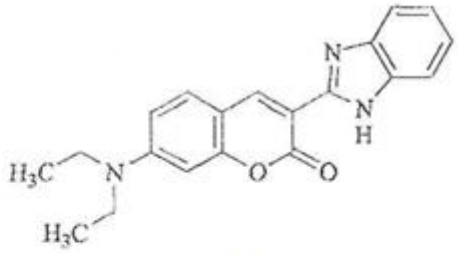
M = H_2 ili Zn

3.4.4. LASERSKA BOJILA

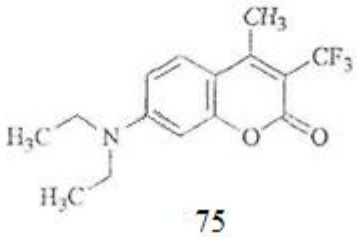
Glavne prednosti lasera u boji su pokrivanje spektra (od manje od 400 do 1.000 nm) i podesivost. Općenito, laserska bojila koja se danas koriste malo su se promijenila od onih koja su se koristila desetljeće ranije. Kumarini poput (73) i ksanteni poput rodamina 6G (74), glavni su tipovi. Međutim, fluorinirane kumarin bojila poput (75) imaju veću stabilnostprema svjetlu od njima sličnih nefluoriniranih pandana.



73



74

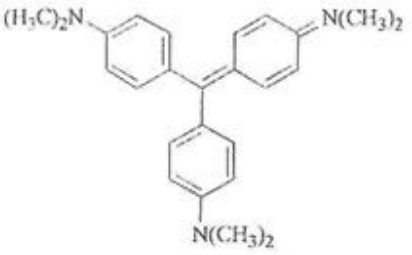


75

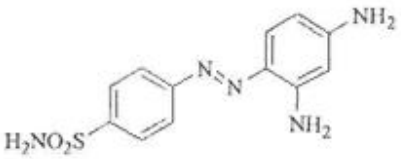
Većina istraživanja tijekom proteklih dvadeset godina bila je usmjerena na poboljšanje radnog učinka lasera u boji kroz inkorporiranje laserskih bojila u krutu matricu. Odabir bojila ima najveći utjecaj na radni učinak, s time da pirometin bojila imaju najbolji radni učinak. Bojila poput rodamina 6G i kumarina 540A također su inkorporirane u akrilna polimernu matricu.

3.5. BIOMEDICINSKE PRIMJENE

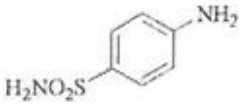
Bojila imaju dugu povijest korištenja u medicini, i u dijagnostičke, i u terapeutske svrhe. Tako se kristalno ljubičasta (76) koristi da bi se obojile bakterije (Gram test), a azo-bojilo prontosil rubrum (77) je bilo prvi lijek koji je proizveo aktivnu tvar sulfanilamid (78) kod redukcije u tijelu.



76

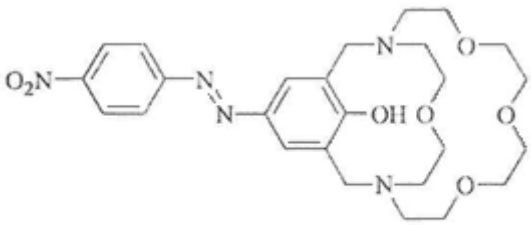


77



78

U novije vrijeme azo-bojila (79) koje imaju funkcionalnosti krunskog etera proizvedene su da selektivno detektiraju metalne katione poput litija i kalcija.



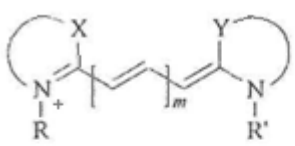
79

Velik dio novije aktivnosti usredotočen je na fluorescentne senzore i sonde i na terapiju, osobito na fotodinamičnu terapiju.

3.5.1. FLUORESCENTNI SENZORI I SONDE

Tijekom proteklih 25 godina fluorescentne boje, osobito cijanini, našle su povećanu upotrebu u biologiji. Cijanin bojila (80) imaju male pojase apsorpcije i emisije, visoki ekstinkcijski koeficijent (70 000 za Cy1 do 250 000 za Cy5), dobre kvantne prinose, te spremnu podesivost (maksimumi apsorpcije imaju crveni pomak za cca. 100 nm za svaku dodatnu duplu vezu). Ti

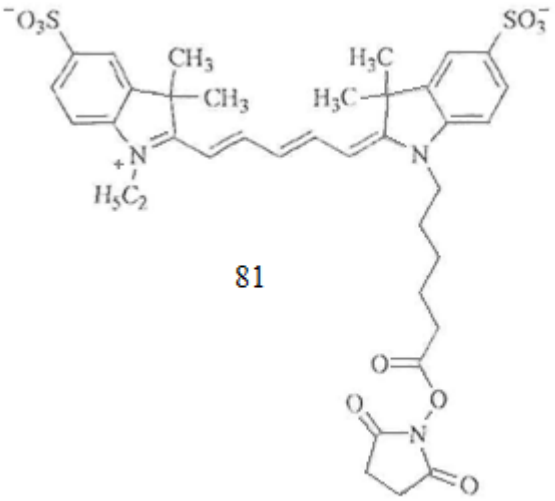
atributi doveli su do korištenja kod brojnih bioloških primjena, uključujući DNK sekvenciranje, ispitivanja imuniteta, fluorescentnu mikroskopiju, te detekciju pojedinačnih molekula. Za označavanje proteina i modificirane DNK, fluorescentnoj boji pridodaje se neka reaktivna grupa kao što je sukcinidil ester. Reaktivni Cy5 (81) tipičan je primjer.



X, Y = $C(CH_3)_2$, O i S

$m = 0$ Cy1
$m = 1$ Cy2
$m = 2$ Cy3
$m = 3$ Cy4
itd.

80



81

Tijekom zadnjih deset godina došlo je do povećanog interesa za korištenje blisko infracrvenih aktivnih spojeva, posebno fluorescentnih vrsta, za upotrebu kod biomedicinskih analitičkih primjena. Postoji nekoliko razloga za tu aktivnost, od kojih je možda najznačajniji izostanak pozadinske interferencije od bioloških medija u području od 650-1000 nm. Ovaj prozor za slikovni prikaz dopušta detekciju analita visoke osjetljivosti na vrlo niskim razinama. Infracrveno zračenje, koje ima nižu energiju, ima manje štetan efekt od UV ili vidljivih valnih dužina koje se češće koriste, te je kao takvo preferirano u proučavanju živog tkiva. Rayleighovo rasipanje smanjuje se s četvrtom potencijom valne dužine, što podrazumijeva da će prodiranje infracrvenog svjetla kroz tkiva biti učinkovitije. To je važno i za incidentno zračenje i za ono koje odašilju fluorofori, osobito oni ukopani duboko unutar biološkog tkiva. Interes je nastavio rasti kako su izvori pobude infracrvenog zračenja, tipično poluvodičke laserske diode, postali lakše dostupni uz nisku cijenu.

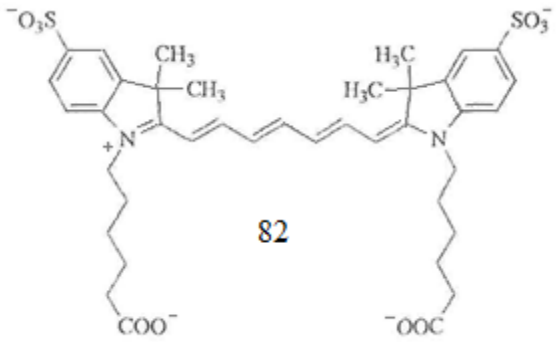
Kromofori koji reagiraju na infracrveno svjetlo koji se koriste kod bioloških i medicinskih primjena odabrani su radi njihove topljivosti, kvantnog prinosa (u slučaju fluorofora), te njihove otpornosti na degradaciju u sustavu koji se ispituje. Vrlo je važno da se izbjegne remećenje biološkog okruženja i da se na taj način stvore artefakti. Slijedom toga, obično se

preferiraju bojila manje molekularne veličine, poput cijanina i skvarila, u odnosu na veće molekule poput ftalocijanina. Nužan je razuman stupanj sintetičke fleksibilnosti kako bi se moglo uvesti odgovarajuću funkcionalnost putem koje se kontroliraju topljivost i druga fizička svojstva, te kako bi se dopustilo formiranje konjugata kroz formiranje kovalentne veze s aktivnim vrstama poput antitijela. Infracrveni fluorofori, koji imaju kratko trajanje fluorescencije, općenito pokazuju bolju postojanost svjetla od njihovih vidljivih pandana i smanjenu vjerojatnost za neradijacijsko prigušenje.

Cijanini su daleko najpopularniji i najopsežnije istraženi kromofori za korištenje u primjenama za biološki i medicinski slikovni prikaz.

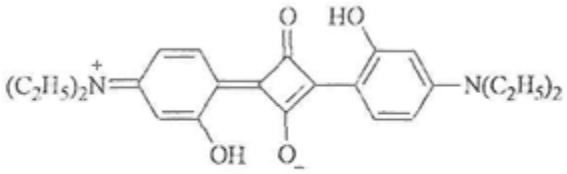
Koriste se gotovo isključivo kod protokola vezanih uz fluorescenciju. Njihova popularnost može se pripisati čimbenicima kao što su njihova izvrsna sintetička fleksibilnost i svojstva fluorescencije, s time da su ova zadnja u nekim slučajevima vrlo visoka.

Cijanini su jedini sintetički bliski infracrveni fluorofori koji su komercijalno dostupni (npr, Cy5 i Cy7 (82) iz Amershama) za korištenje u tom području. Postoji niz različitih strukturalnih vrsta cijanina za prodaju, uglavnom kao laserske boje (pogledajte gore), a nekoliko ih je prilagođeno za korištenje u biološkom istraživanju.



82

Skvarili bojila poput (83) vjerojatno su dobivala manje pažnje od cijanin boja zbog činjenice da većina sinteza daje simetrične vrste koje je teško učiniti monofunkcionalnim u reakcijama poput formiranja konjugata peptida. Ima izvještaja o nesimetričnim vrstama, ali se čini da one pate od smanjenja koeficijenta ekstinkcije za oko 50%. Skvarilisu također teški za rukovanje zbog svoje niske topljivosti. Izviješteno je o svega nekoliko sustava topljivih u vodi. Ti spojevi također se koriste isključivo kao fluorofori, ali kvantni prinosi u velikoj mjeri ovise o supstituentima i okruženju.



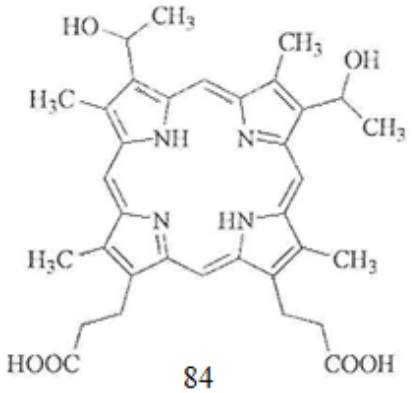
83

Biološki i medicinski slikovni prikaz u svom najsofisticiranijem obliku uključuje neko sredstvo za ciljanje specifičnih svojstava od interesa. Tipično, to se postiže korištenjem antitijela koja se generiraju kao reakcija na strukturu ili analit koji će se proučavati. Antitijela se kovalentno vežu uz sredstvo za slikovni prikaz, obično fluorophor, prije uvođenja u subjekt. Najnovije istraživanje pokazalo je da se peptidi koji oponašaju epitopsko područje antitijela mogu koristiti kao vektori. To je značajno poboljšanje, budući da se peptidi mogu lako sintetizirati prema narudžbi uz puno manji trošak.

3.5.2. FOTODINAMIČNA TERAPIJA

Fotodinamična terapija (photodynamic therapy - PDT) [7] je pristup u razvoju za tretiranje raka i nekih drugih oboljenja, poput makularne degeneracije vezane uz starost, koji koristi kombinaciju fotosenzibilizirajuća bojila i laserskog svjetla kako bi postigao terapeutski učinak. Tu je i apsolutna potreba za kisikom. Ako nedostaje bilo koja od tri komponente, fotosenzibilizatora, svjetla ili molekularnog kisika, nema nikakvog biološkog efekta.

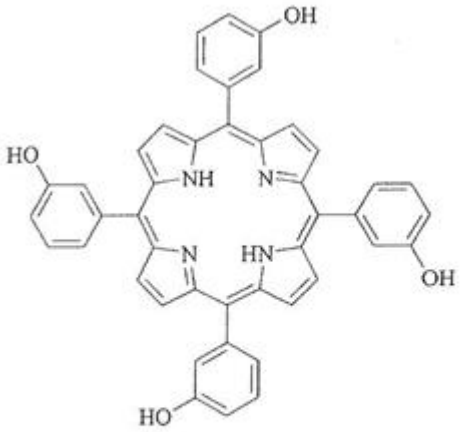
Davanje PDT-a pacijentu jednostavno je. Fotosenzibilizirajuće bojilo daje se pacijentu, koji se zatim drži u mraku do 48 h, tijekom čega se bojilo optimalno smješta u bilo kojem tumorskom tkivu. Daje se unaprijed određena doza laserskog svjetla, tipično kroz cca. 15 min. Smatra se da to proizvodi visoko reaktivni singletni kisik i/ili radikale, koji ubijaju tumor.



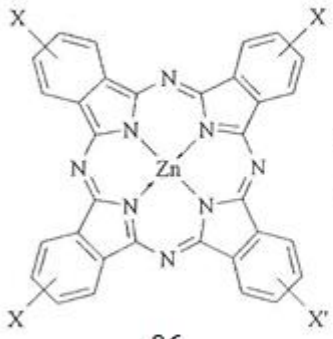
84

Neka od ključnih svojstava fotosenzibilizatora su visoka učinkovitost generiranja singletnog kisika, snažna apsorpcija u crvenoj i osobito bliskoj infracrvenoj (660-800 nm), preferencijalna sklonost prema tumorskom, a ne prema zdravom tkivu, te brzo čišćenje iz tijela. Porfirin i ftalocijanin bojila najbolje zadovoljavaju te kriterije, te se na tim vrstama bojila puno radilo. Fotofrin, derivat hemato-porfirina, bio je prvi fotosenzibilizator koji je odobren za kliničku upotrebu. To je kompleksna mješavina monomernih porfirina (protoporfirina, hematoporfirina (84), te hidroksietil-vinil deuteroporfirina) i oligomera tih porfirina.

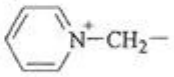
Fotosenzibilizatori druge generacije uključuju klorine poput *meta*-tetrahidroksifenil-klorina (85) i *N*-aspartilklorina, te ftalocijanine poput cink ftalocijanina (86) i (87).



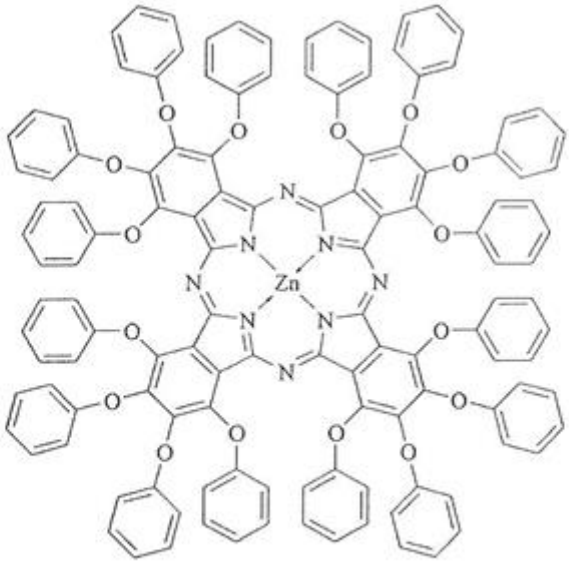
85



$X = SO_3^- Na^+$

X, X' = H, 

86



87

4. LITERATURA

[1] K. Hunger, Industrial Dyes, Wiley-VCH, Weinheim, 2002

[2] Atasheh Soleimani-Gorgani, Farhood Najafi, Zohreh Karami, Modification of cotton fabric with a dendrimer to improve ink-jet printing process, Carbohydrate Polymers, 131 (2015), 168-176

[3] Hongping Zhou, Feixia Zhou, Shiya Tang, Peng Wu, Yixin Chen, Yulong Tu, Jieying Wu, Yupeng Tian, Two-photon absorption dyes with thiophene as π electron bridge: Syntesis, photophysical properties and optical data storage, Dyes and Pigments, 92 (2012), 633-641

[4] Jeong Yun Kim, Chun Sakong, Sang-a Choi, Hyeyoun Jang, Se Hun Kim, Kil Seong Chang, The effect of fluorescence of preylene red dyes on the contrast ratio of LCD color filters, Dyes and Pigments, 131 (2016), 293-300

[5] Kaiwen Xue, Guangguang Han, Bingye Chen, Yu Duan, Ping Chen, Yi Zhao, Highly efficient orange and white phosphorescent organic light-emitting devices with simplified structure, Organic Electronics, 26 (2015), 225-229

[6] Junsheng Luo, Zhongquan Wan, Chunyang Jia, Yan Wang, Xiaochun Wu, Xiaojun Yao, Co-sensitization of Dithiafulvenyl-Phenothiazine Based Organic Dyes with N719 for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, Electrochimica Acta, 211 (2016), 364-374

[7] Changquan Tang, Ping Hu, En Ma, Mingdong Huang, Qingdong Zheng, Heavy atom enhanced generation of singlet oxygen in novel indenofluorene-based two-photon absorbing chromophores of photodynamic therapy, Dyes and Pigments, 117 (2015), 7-15

ŽIVOTOPIS

Rođen 07.04.1993. u Zagrebu. 2008. godine upisao Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer ekološki tehničar, maturirao 2012. godine s vrlo dobrim uspjehom. 2012. godine upisao Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, studij Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradio u Hidroizolacija Katran d.o.o.