TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor

Textilní a materiálové inženýrství

Metody měření vybraných optických vlastností fotochromních textilií

Habilitační práce

Ing. Martina Viková, PhD.

2014

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem, kteří mne donutily tuto práci napsat a podpořili mne v době, kdy tato práce vznikala.

Bez světla je svět bezbarvý a člověk by byl ochuzen o kouzlo vnímání barvy. Je jedno zda barvu pozorujeme na zelené louce při západu slunce nebo v laboratoři při experimentu během sledování fotochromního jevu..... díky i za to !

OBSAH

1. Úvod	5
2. Fotochromismus organických sloučenin	7
2.1.1 Triplet - triplet fotochromismus	12
2.1.2 Heterocyklické štěpení	
2.1.3 Homolytické štěpení	15
2.1.4 Trans-cis izomerace	16
2.1.5 Fotochromismus založený na tautomerismu	17
2.1.6 Fotodimerizace	18
3. Popis fotochromismu ve vybraných kolorimetrických soustavách	20
3.1 Prostor CIE XYZ, CIE xy	21
3.1.1 Fotochromismus v prostoru CIE XYZ, CIE xy	24
3.2. Prostor CIELAB	
3.2.1 Fotochromismus v prostoru CIELAB	
3.3. Prostor CIELCH	32
3.3.1 Fotochromismus v prostoru CIELCH	34
3.4. Prostor CIE CAM02	
3.4.1 Fotochromismus v prostoru CIE CAM02	41
4. Spektrofotometrický popis fotochromismu	
4.1 Kubelka - Munkova funkce	46
4.2 Intenzita odstínu	49
4.3 Spektrální data fotochromních látek	52
4.4 Stanovení koeficientů absorpce a rozptylu	70
4.5 Kinetika barevné fotochromní změny	83
5. Závěr	95
6. Seznam použité literatury	98
7. Publikace autorky se vztahem k problematice	105
8. Přílohová část	109

8.1 A - Výpočet teoretické ozářenosti u fotochromních vzorků v měřícím systému LCAM Photochrom

- 8.2 B Parametry modelu pro iniciační a reverzní fázi fotochromní změny
- 8.3 C Parametry modelů jedno a dvoufázové reverze při vyšších ozářenostech

1 ÚVOD

Všeobecně popis fotochromního jevu spadá do oblasti popisu luminiscence - jevu, který vzniká na základě excitace molekuly absorpcí energie ve formě světla v oblasti UV / VIS vlnových délek. K popisu fotochromního jevu po chemické stránce nám může dobře posloužit Jablonského diagram, který je v organické chemii užíván především k popisu fosforescence a fluorescence a to zejména při definování přechodů ze základního stavu do vyšších excitačních stavů či k popisu konverzního systémového přechodu mezi singletovým a tripletním stavem nebo k popisu zářivých a nezářivých přechodů.

Vzhledem k tomu, že v současnosti je mimo jiné ve velké míře směřována velká pozornost k výzkumu a vývoji fotochromních organických sloučenin jako potencionálním smart materiálům, je snaha v této práci popsat některé vybrané skupiny fotochromních organických sloučenin, jejich vlastnosti a chování s přihlédnutím ke konformačním změnám a způsobu štěpení molekuly za vzniku excitovaného barevného stavu molekuly a jejich fyzikálního projevu formou spektra.

Popis fotochromního jevu a porozumění fotochromnímu jevu s pohledu optických a fyzikálních vlastností fotochromních barviv a pigmentů by mohlo umožnit předvídat i chování fotochromních organických látek s ohledem na jejich strukturu z hlediska použití pro textilní senzorické systémy UV záření, včetně stability intenzity vybarvení fotochromní odezvy a její opakovatelnosti.

V této habilitační práci je popsán zejména přínos autorky v oblasti standardizace měření základních fyzikálních parametrů fotochromních barviv a pigmentů. V habilitační práci je velká pozornost a důkladný popis věnován rozboru fotochromního jevu z hlediska kinetiky vybarvování pomocí základních kolorimetrických soustav a prostorů jako je CIE *xy*, CIE *Lab*, CIE *LCh* a CIE *CAM02*. Toto je umožněno díky patentu autorky podaného v roce 2007 [1] a nově podanému patentu v roce 2013 [102], který navazuje na předchozí patent a rozšiřuje způsob kinetického snímání barevné změny o únavové testování fotochromního chování vybraných fotochromních barviv a pigmentů nejen v reverzní ale i v expoziční făzi fotochromního děje. Studium tohoto fenoménu bylo směřováno k vytipování kolorimetrické škály k hodnocení jednotlivých úrovní ozářenosti a predikování hodnoty UV indexu podle vybarvení fotochromního senzoru (dozimetru). V práci jsou ukázány tyto jevy pro fotochromní barviva od firmy Matsui Shikiso Chemical Co. Ltd, u kterých během výzkumu byla prokázána nejvyšší stabilita s ohledem na degradaci a zachování konstantního vybarvování během probíhajících testů, jejichž součástí byl i zátěžový cyklický test [70]. Toto vybarvování bylo popsáno pomocí Kubelka-Munkovy funkce, která pomohla co možná nejlépe vyjádřit kinetiku probíhajícího

fotochromního děje s ohledem na vybarvování fotochromního barviva aplikovaného na textilním substrátu.

Přínosem habilitační práce a její součástí je také analýza světelné propustnosti, odrazivosti a vlivu jednotlivých komponent fotochromního tisku na výsledný barevný fotochromní efekt. Analýza je provedena jednak měřením spektrálních charakteristik, ale je zde současně provedeno i srovnání těchto měření s teoretickými předpoklady pomocí výpočtu s použitím vybraných rovnic, což umožňuje získat informace o konkrétním barevném příspěvku (optickém výtěžku) použitého fotochromního barviva a to jak rozptylových, tak i absorpčních koeficientů.

Jak již bylo zmíněno výše popsané experimenty byly provedeny na originální konstrukci spektrofotometru, která byla patentována v roce 2007 [1] a jako doplňující kontrolní měření byla použita a zahrnuta měření na spektrofotometrech D650 a SF600 od firmy Datacolor Inc. Získané výsledky ukázaly, že při relativně vysokých koncentrací fotochromních pigmentů použitých pro textilní tisky z důvodu dostatečné barevné vydatnosti vznikají vlivem rozptylu na kapslích fotochromního pigmentu opalescentní barvy, které ovlivňují vzhled fotochromního tisku v neaktivovaném stavu.

Na základě poznatků uvedených v práci [2] pak byl připraven a navržen senzorický systém, který je schopen monitorovat hladinu intenzity UV záření podle barevné škály, která byla navržena na základě podrobného výzkumu použitých fotochromních pigmentů, jež také umožnil specifikaci pigmentů pro tzv. stabilní část senzoru a byla vyčíslena receptura tiskacích past pro textilní senzorický fotochromní systém. Z tohoto privcipu vychází základní řešení uvedené v patentu Viková, M., Vik, M.: PV 2014-64: UV dozimetr, zejména textilní UV dozimetr, a způsob jeho výroby.

2 FOTOCHROMISMUS ORGANICKÝCH SLOUČENIN

V oblasti organických sloučenin bylo zjištěno mnoho konformačních změn, které sehrávají svou roli při excitaci a jež má za následek změny v elektronickém spektru, přičemž výsledkem těchto změn je pak viditelná změna barevného odstínu. Pokud jsou navíc tyto změny tepelně vratné během své reverzní fáze, pak po odstranění záření (UV/VIS), které aktivuje změny, se fotochromní systém vrací do původního stavu před ozářením a indukovaná absorpce a zabarvení spontánně vymizí. Takový jev byl původně v literatuře nazýván jako fototropismus a teprve v současné době se začalo používat přesnější označení fotochromismus. Pokud jsou tyto barevné změny navíc vyvolané teplem, pak tento jev nazýváme termochromismus. Je možné rozlišovat mezi fotochromismem, reverzibilní barevnou změnou a nevratnou fotoindukovanou chemickou reakcí.

Pokud se nám bude jednat o zjednodušení popisu fotochromních procesů můžeme využít k popisu následující grafické znázornění závislosti absorbance na vlnové délce [16], kde křivka A odpovídá absorbanci bezbarvé formy organické sloučeniny a křivka B odpovídá barevné formě organické sloučeniny. Na obrázku č. 2.1 je vidět, že absorpční maximum u excitované molekuly barviva posouvá z 250 nm do oblasti viditelného spektra na vlnovou délku 610 nm.



Obr. č.2.1: Absorpční spektrum excitované a neexcitované molekuly fotochromního barviva

Obecně lze tedy říci, že fotochromismem se nazývá proces, při kterém daná chemická sloučenina prochází reverzibilní změnou mezi dvěma stavy A a B a tyto dva stavy se odlišují svými absorpčními spektry. To znamená majícími různé barevné odstíny. Změna jednoho stavu v druhý nastane pod vlivem UV/VIS záření nebo po změně či odstranění světelného zdroje.

Vlastní změna odstínu je vyvolána posunem vlnové délky absorpčního nebo emisního maxima. V mnoha systémech - např. u Spiropyranů, Spirooxazinů a Benzo- nebo Naftopyranů je

nutno zpětnou fázi řídit i tepelně [3,4]. Tedy tyto skupiny vykazují i termochromismus a je nutné tyto dva fenomény při měření vlastního fotochromního jevu oddělit. V ostatních fotochemicky indukovaných stavech jsou fotochromní systémy stabilní a zpětná reakce musí být řízena fotochemicky, například u Fulgidů nebo Diarylethenů. Pro popis fotochromního jevu v Jablonského diagramu jsou vybrány základní třídy sloučenin a jsou popsány základní fotochemické reakce.

Fotochromní reakce jsou zapříčiněny reverzibilními změnami elektronové struktury molekul. Jak již bylo napsáno, tyto reverzibilními změny elektronové struktury molekul jsou způsobené interakcemi molekul a záření. Pro změnu elektronové konfigurace molekuly je zapotřebí určité energie, která je ekvivalentní některé z jejích vazeb. To v praxi znamená, že pro většinu fotochromních reakcí lze použít záření z ultrafialové oblasti spektra. Jestliže λ_1 a λ_2 jsou vlnové délky odpovídající absorpčním maximům stavů A a B, potom rozdíl $\Delta \lambda$ je určujícím faktorem, podle něhož se mění struktura molekuly mezi konfiguracemi A a B. Obecně jsou oba dva stavy energeticky rozdílné a energetický rozdíl základních singletních stavů $E(S_0^B) - E(S_0^A)$ je mírou rozdílu termodynamické stability obou stavů. Tento rozdíl lze dále ovlivnit například elektrostatickým polem, permitivitou nebo teplotou prostředí v nichž se fotochromní molekula nachází. Snížením teploty se udrží látky ve stavu B déle, zvýšením teploty se zánik stavu B urychlí. Druhý Einsteinův fotochemický zákon říká, že v primárním kroku fotochemické reakce jeden absorbovaný foton aktivuje jednu molekulu. Rychlost přeměny molekul ze stavu A do stavu B je funkcí hustoty toku fotonů, koncentrace fotochromní látky, absorpčního koeficientu fotochromní látky a optické dráhy. Vliv na rychlost přeměny ze stavu A do stavu B mají i deaktivátory, které snižují celkový výtěžek fotochromní reakce tím, že způsobují fluorescenci, fosforescenci a nezářivé přechody [5 – 15].

Molekula v konfiguraci A v základním obvykle singletním stavu S_0^A se absorpcí záření dostane do excitovaného singletního stavu S_1^A až S_n^A . Tento přechod (obr. č. 2.2a) muže být způsoben absorpcí jednoho fotonu (obr. č. 2.2a), což je nejčastější, nebo absorpcí dvou fotonů přes skutečnou hladinu (obr. č. 2.2b), dvou fotonů přes virtuální hladinu (obr. č. 2.2c) nebo dvou fotonů přes meziprodukt (obr. č. 2.2d). Molekula v konfiguraci A v excitovaném singletním stavu S_1^A až S_n^A může přejít nezářivě do základního stavu S_0^A (obr. č. 2.3b), přejít zářivě fluorescencí do základního stavu S_0^A (obr. č. 2.3c), přejít procesem mezi systémového přechodu do ekvivalentního tripletního stavu T_1^A až T_n^A (obr. č. 2.3g), či nevratně zreagovat z okolím (obr. č. 2.3h) a nebo vytvořit novou konfiguraci B v základním singletním stavu S_0^B .



Obr. č. 2.2: Excitace molekuly do vyšších stavu. Vodorovné plné čáry značí reálné hladiny, vodorovná čárkovaná čára značí virtuální hladinu.

Teoreticky by přechod ze základního singletního stavu S_0 do excitovaného tripletního stavu T_1 neměl být možný, lze však dokázat, že při porušení ideální konfigurace molekuly není pravděpodobnost takového přechodu nulová. Přechod ze základního singletního stavu S_0 do excitovaného tripletního stavu T_1 byl demonstrován na některých látkách za použití laseru.

Molekula v konformaci A v excitovaném tripletním stavu T_1^A až T_n^A může přejít neradiačně do základního singletního stavu S_0^A (obr. č. 2.3d), přejít radiačně fosforescencí do základního singletního stavu S_0^A (obr. č. 2.3e), nevratně zreagovat z okolím (obr. č. 2.2i) nebo vytvořit novou konfiguraci B v základním singletním stavu S_0^B (obr. č. 2.3f). Molekuly v excitovaném tripletním stavu jsou velmi reaktivní. Za přítomnosti kyslíku nebo volných radikálů z tripletního stavu okamžitě přecházejí do základního singletního stavu S_0 . Přímá fotochromní reakce spiropyranu probíhá právě přes tripletní stav.

Doba života molekul v excitovaném singletním stavu S_1 a v excitovaném tripletním stavu T_1 se zpravidla pohybuje v širokém rozmezí řádů od zlomků sekund po hodiny. Okolí molekuly má významný stav na dobu života elektronů v uvedených excitovaných stavech. Doba života elektronů ve stavech S_1 a T_1 je tak určující pro rychlost celkového procesu. Výše popsaný model ukazuje na množství mezi stavů, než se molekula dostane z konformačního stavu A do konformačního stavu B. Mezi stavy těchto reakcí lze detekovat metodou rychlé fotolýzy nebo metodou ultrafast absorption spectroscopy a konečné produkty zase různými spektrálními metodami jako UV/VIS spektroskopie nebo spektrofluorimetrie.



Obr.č.2.3: Základní popis fotochromního děje

Jak již bylo zmíněno dříve, všeobecně Jablonského diagram slouží k popisu formace nového absorpčního pásu pomocí mezi systémové a vnitřní konverze. Je zásadním a základním schématem používaným k popisu excitovaných stavů molekul, který zobrazuje možné přechody molekuly mezi jednotlivými energetickými hladinami při interakci s elektromagnetickým zářením.

Po absorpci elektromagnetického záření dochází k excitaci systému na některou z vyšších elektronových a obvykle i vibračních a rotačních hladin, následně však dochází k relaxaci systému na nejnižší vibrační hladinu elektronového stavu (vnitřní konverze). Tento proces je velmi rychlý (10⁻¹²s), takže k němu dochází před samotným vyzářením absorbované energie. Z této hladiny potom systém přechází zpět do základního stavu za uvolnění energie buď nezářivými nebo zářivými procesy jako jsou například fosforescence nebo fluorescence.

Z toho důvodu lze dobře použít Jablonského diagram i k popisu fotochromního jevu organických sloučenin. Všeobecně lze říci, že i zde se vytváří nový absorpční pás jako výsledek přechodu $S_0^B \longrightarrow S_1^B$ z různých vibračních hladin při excitaci z bezbarvého stavu molekuly S_1^A a který je schematicky popsaný v obr. 2.4.



Po té, kdy se molekula nachází v excitovaném stavu S_1^B , jež odpovídá barevnému stavu molekuly, je energie vyzářena a molekula se vrací do bezbarvého stavu odpovídajícímu základnímu energetickému stavu S_0^B . V následující fázi exergonického procesu, v které je regenerace uskutečňována z bezbarvé formy nezářivým přechodem za vytvoření původní formace molekuly, která přísluší energetickému stavu S_0^A . Systém *B* není tepelně stabilní a proto dochází k spontánnímu návratu do stavu *A*. Často je zpětná reakce $B \rightarrow A$ také nazývána teplotní konverzí ze stavu S_0^B do S_0^A a prochází přes stav *X*, jehož energie je vyšší než singletový stav barevné formy molekuly S_0^B . Tento proces je tepelně aktivován. Reakce $B \rightarrow A$ pak může také být indukovaná ve vyšších vlnových délkách (např. infračervených) nebo světlem v novém absorpčním pásu. Díky rozdílu energií $E(S_0^B) - E(S_0^A)$ může být fotochromní změna použita k poskytnutí akumulace energie. Tak jako množství světelné energie, které je přeměněno na tepelnou, tak kapacita (rozdíl tepel z barevné *B* a nebarevné *A* konformace) závisí na chemické struktuře meta stabilního produktu, který má nekonvenční délku vazby a úhlu a také na disipaci energie rezonanční energie, která dovoluje zvýšit stabilitu způsobenou delokalizací π elektronů. Omezení výše uvedeného efektu vyplývá z druhé věty termodynamiky. Toto může být popsáno jako tepelný stroj, který pracuje v rozsahu teplot T - T ' (fotochemická reakce $A(S_0^A) \rightarrow A(S_1^A)$ $\rightarrow B(S_0^B)$ při teplotě T a exotermní reakce $B(S_0^B \rightarrow X \rightarrow A(S_0^A)$ při teplotě T') a finální hodnota akumulační kapacity se zvyšuje v teplotě T', jako energie v základním stavu "barevné" molekuly S_0^B . Nejvyšší specifická akumulační kapacita známých čistě organických systémů je 87,86 kJ/mol u soustavy norbornadien \rightarrow kvadricyklan a 112,97 kJ/mol u soustavy stilben \rightarrow dihydrofenantren, jak ukazuje obr. č. 2.5)



Obr. č. 2.5: Reakce norbornadien \rightarrow kvadricyklan a stilben \rightarrow dihydrofenantren

Fotochromní proces může být popsán několika základními skupinami, které se od sebe liší mechanizmem příslušných konformačních změn. Těchto základních skupin je celkem 6 a patří mezi ně skupiny vykazující takzvaný :

- Triplet-tripletní fotochromismus
- Fotochromismus za vzniku heterocyklického štěpení molekuly
- Fotochromismus za vzniku homolytického štěpení molekuly
- Fotochromismus za pomoci cis-trans izomerace molekuly
- Fotochromismus založený na tautomerismu molekuly
- Fotochromismus provázející fotodimeraci molekuly

2. 1 Triplet - tripletní fotochromismus

V tomto systému, je vlastní barevná forma charakterizována absorpčním pásem v dlouhých vlnových délkách spektra. Fotochromní materiály obsahují látky, jejichž tripletní stav má dostatečně dlouhou životnost (okolo 1s) a vykazují silnou triplet-tripletní excitaci. Typickým příkladem jsou pentaceny, či dibenzantraceny, jak je vidět na obr. č. 2.1.1a nebo obr. č. 2.1.1b.



Obr. č. 2.1.1a: Pentacen

Obr.č. 2.1.1b: Dibenzantracen

Tyto materiály poskytují velmi rychlou odpověď fotochromního media s časem odbarvení menším než 1 sekunda. Čas odbarvení odpovídá termínu pro návrat barevné fotochromní změny, v případě pozitivního fotochromismu, přeměny z barevné na bezbarvou formu fotochromní molekuly. Tripletní stav aromatických uhlovodíků, jako například antracenu, dibenzantracenu, je zhášen nitrobenzeny skrze vnější elektronový obal přenosovou reakcí. Tento tripletní stav můžeme pojmenovat jako tripletní fotochromismus opačného typu [17].

Pro definování tohoto typu fotochromní reakce, kde probíhá triplet-tripletní excitace, jsou požadovány tři základní nezávislé kroky. Jako první krok lze chápat děj, kdy chromofory fotochromního systému rychle absorbují aktivační záření a jsou excitovány ze základního stavu do vyššího singletového stavu. V druhém kroku z vyššího singletového stavu za pomoci mezi systémového přechodu je systém převeden do tripletního stavu. Ve třetí poslední fázi v tripletním stavu molekuly absorbují dopadající záření a dochází k přestupu molekuly z prvního tripletního stavu na vyšší tripletní stav. Výtěžek reakce z triplet - tripletního fotochromismu závisí na koncentraci kyslíku v systému, protože kyslík způsobuje vznik tripletní excitace. Výtěžek fotochromní rekce také závisí na relativním přínosu z procesu, který má vliv na populaci tripletního stavu, jako například fosforescence, nezářivé přechody nebo inter systémové konverze atd.

2.2 Heterocyklické štěpení

U tohoto typu fotochromního systému dochází k přerušení kovalentní vazby C=O u pyranového kruhu v excitované molekule a zároveň k vytvoření zcela nová konformace s bipolární strukturou O⁻ [18,19]. U vzniklých ionických struktur s bipolární strukturou dochází

buď k v pokračování reakce nebo vzniklý systém je stabilní a může existovat odděleně [19,20]. Typickým příkladem takové struktury jsou u těchto fotochromních skupin pyrany, jejichž reakce a heterolytické štěpení je znázorněno v schématu na obr.č.2.2.1.

Na obrázku č. 2.2.1 je ze schématu reakce viditelné, jak pod vlivem UV záření dochází k přerušení vazby mezi uhlíkem a kyslíkem a zároveň k otevření pyranového kruhu. Tím, že je pyranový kruh otevřen dochází k vytvoření ionické struktury (B1), která je svou konformací podobná merocyaninovým barvivům a to se projevuje intenzivním zabarvením fotochromního barviva. Dochází zde současně i k rezonančnímu příspěvku z neutrální formy (B2).

Ve fotochromním procesu, který je dobře viditelný u struktur pyranů, hraje velikou roli cis-trans konverze a vytvoření izomeru B3 současně s triplet-tripletní absorpcí. Rovnováha mezi přispívajícími formami B1, B2 nebo B3 určuje výsledné zabarvení po ozáření, jehož intenzita a odstín se posouvá podle poměru příspěvků jednotlivých forem. V současné době je to nejrozšířenější typ štěpení fotochromní molekuly barviva s ohledem na konstrukci a stavbu molekuly fotochromního systému. Typickým příkladem jsou fotochromní samozabarvovací skla brýlí, jako jsou komerční systémy Transition® a Heliovar®.

U těchto systémů je důležité si uvědomit, že rychlost tepelného odbarvování a návrat k původnímu odstínu závisí na použitých substituentech R3 a R4, kde tyto elektron-donorové substituenty akcelerují reverzaci opětovného uzavření pyranového kruhu.



Obr. č. 2.2.1: Fotochromní reakce pyranů

Podobně sterický vliv, například u objemového substituentu R2 snižuje pravděpodobnost utvoření planárních barevných konformerů. Příčinou je fakt, že sp³ uhlík vytváří bod kontaktu pro dvě charakteristické roviny molekuly, jak je vidět na obr. č. 2.2.2 a které mohou rotovat o 90° a vytváří tak nové barevné isomery.



Obr. č. 2.2.2: Vytvoření kontaktního bodu s rotací o 90°

I zde k vyjádření a popisu můžeme použít také Jablonského diagram, který nám schematicky popíše elektronové přechody pro jednotlivé fáze tvorby forem B1, B2 a B3.

2.3 Homolytické štěpení

V takovém fotochromním systému dochází k absorpci záření a je současně přerušena vazba a dochází k disociaci molekuly na dvě nebo více částí obsahující tzv. nepárový elektron. Pokud porovnáme mechanizmus heterolytického štěpení, kde vznikající produkty mají ionický charakter u homolytického štěpení se můžeme setkat s paramagnetickými produkty. Charakter štěpení přitom silně závisí na konfiguraci vazebních a disociativních molekulárních orbitalů. Jako příklad můžeme uvést disociaci hexafenylbisimidazolu na obr.č.2.3.1 na dva 2,4,5 - trifenylimidazolové radikály [3,21].



Obr. č. 2.3.1: Fotochromismus hexafenylbisimidazolu



Obr. č. 2.3.2: Fotochromismus 1-oxo-2,3,4,4 - tetrachlornaftalénu

Dalším možným příkladem je štěpení C-Cl vazby v 1-oxo-2,3,4,4-tetrachlornaftalénu jak je uvedeno na obr.č.2.3.2, kde je vidět jak, dochází ke vzniku radikálových fragmentů chlóru s optickou absorpcí okolo 530nm [4, 103].

2.4 Trans-cis izomerace

Tepelná trans–cis izomerace je součástí celé řady chemických reakcí. Dodáním tepelné energie (někdy stačí i reakční teplo uvolněné při reakci) může proběhnout změna ze stabilní molekulární trans–formy na méně stabilní cis–formu, většinou kolem centrální nenasycené vazby. Snad nejznámější typ izomerace je také součástí procesu vidění, který je založen na faktu, že pokud dojde k absorpci fotonu molekulou rhodopsinu, jež je součástí receptorů na sítnici, jako jsou tyčinky, dojde ke změně permeability membrány očních tyčinek tak, aby mohly procházet sodíkové ionty. Chromoforovou část molekuly rhodopsinu tvoří (nonatetraenyliden)–alkyl–aminový radikál v 11–cis, 12–s–cis konfiguraci [22 – 31]. Po absorpci fotonu dochází ke stáčení kolem vazby 11–12 a k vytvoření trans–izomeru "pre–lumirhodopsinu" jak je možné vidět na obr. č. 2.4.1.



Obr. č. 2.4.1: Fotochromní rekce rhodopsinu

Dalším příkladem, který můžeme v literatuře najít je příklad fotochromismu stilbenů (viz obr. č. 2.4.2) a fotochromismus polymerního poly(4-metakrylaminoazobenzenu), jak je patrné z obr. č. 2.4.3 [32-35].



Obr.č.2.4.2: Fotochromní reakce Stilbenů



Obr. č. 2.4.3: Fotochromní reakce poly(4-metakrylaminoazobenzenu)

2. 5 Fotochromismus založený na tautomerismu

Všeobecně lze říci, že tautomerní fotochromismus je založený na vratné inter konverzi, která se liší v pozici vodíkového atomu. Jedná se o fotochemickou změnu rovnováhy mezi izomery, které vznikají přeměnami konstitučního, konfiguračního nebo konformačního typu. V případě fotochromního tautomerismu je tato inter konverze způsobena při kontaktu se zářením o dané vlnové délce. Barevná forma je často stabilizována vzájemnou interakcí izomerů a prostředí. Takový typický příklad foto tautomerie je možné vidět u molekuly bez kovového

ftalocyaninu, což lze vidět na obr. č. 2.5.1, kde v excitovaném stavu molekuly bez kovového ftalocyaninu dochází za nízkých teplot k přesmyku dvou vodíků mezi čtyřmi atomy centrálních uhlíků [36]. Jiný příklad fotochromního tautomerismu můžeme najít u (E)-2-((fenylimino) metyl)fenolu, což je dobře patrné na obr. č. 2.5.2, kde enol forma je světle žlutá a po ozáření dochází ke konformaci na keto formu, která je červená až hnědá [3].



Obr. č. 2.5.1: Tautomerismu ftalocyaninu



Obr. č. 2.5.2: Fotochromní reakce u (E)-2-((fenylimino)metyl)fenolu,

2.6 Fotodimerizace

Existuje zde celá řada organických látek, které během excitační fáze UV zářením vytváří excimery, jejichž jedna molekula setrvává v základním stavu a druhá molekula je v excitovaném stavu. Toto specifické uspořádání bylo také zjištěno spektroskopickým měřením a maximum rychlosti konverze bylo stanoveno na 75%. Vytvoření komplexu z jedné foto excitované molekuly a jedné molekuly v základním energetickém stavu vzniká během fotoreakce. Rozdílné tautomerní strany molekul vedou k další poruše a složitosti ve fotodimerační reakci. Vazebné energie jsou často tak velké, že i v pevné fázi může vzniknout stabilní dimer chemické povahy,

např. párem σ kovalentních vazeb dvou sousedních paralelních molekul, jako v případě anthracenu [37, 38] na obr. č. 2.6.1. Antracen absorbuje světlo ve vlnových délkách od 240 do 290nm a 310 až 390nm. Fluorescenční emise může být pak pozorována od 390 do 450nm. Při vyzařování v blízké UV oblasti, zejména okolo 360nm, také současně nastává dimerizační reakce. Je nutné si uvědomit, že pro vyšší optický výtěžek je nutné intenzivnější ozařování a vyšší koncentrace antracénu za vzniku reakce druhého řádu, abychom mohli měřit příslušné rychlosti. Po ozáření mohou vzniknout stranové produkty, jako jsou například foto - oxidy, které po vzniku interferují z dimerizační reakcí.



Obr. č. 2.6.1: Fotodimerizace antracenu

3 POPIS FOTOCHROMISMU VE VYBRANÝCH KOLORIMETRICKÝCH SOUSTAVÁCH

Kolorimetrie jako obor vychází ze spektrálních vlastností světla a fyziologických vlastností zraku, přičemž se kolorimetrické určení barvy světla nebo předmětu obvykle provádí v trichromatické kolorimetrické soustavě.

V zásadě všechny známé a používané systémy, kolorimetrické soustavy jsou schopny popsat pozici vybraného odstínu v dané kolorimetrické soustavě. Vždy se jedná o soubor 3 základních atributů jako je světlost, čistota a odstín. Tento soubor 3 atributů slouží k definování barevné odchylky v příslušném barevném prostoru. V rámci měření fotochromních pigmentů pak můžeme dobře popsat změnu fotochromního jevu na době osvitu a intenzitě použitého světelného zdroje a současně sledovat i dynamiku fotochromního děje.

Nic méně v současnosti lze říci, že současné kolorimetry a spektrofotometry, které jsou běžně dostupné na trhu však již nejsou schopny měřit spektrální projev a kinetiku expoziční a reverzní fáze barvoměnných materiálů mezi které patří i fotochromní barviva a pigmenty. Jsou k dispozici metodiky pro měření transmisních charakteristik a to pouze pro fázi reverze, ale ne pro měření remisních charakteristik u translucentních materiálů, kterými jsou právě textilie.

Z tohoto důvodu v Laboratoři měření barevnosti a vzhledu byl vyvinut speciální spektrofotometr, který tato kolorimetrická a spektrální dynamická měření barevných povrchů umožňuje. Samotná konstrukce spektrofotometru i metodika snímání spekter byla patentována autorčiným jménem [1] a v současné době probíhá komercionalizace tohoto patentu v rámci projektu PRE-SEED.

Jak již bylo zmíněno značným přínosem autorky je snaha o standardizaci měření těchto typů materiálů a studie přístupu k měření, včetně objektivizace výhod měření a popisu za použití jednotlivých kolorimetrických soustav. Na základě zkušeností získaných během prací na doktorské disertační práci a následných výzkumných projektech byla původní konstrukce unikátního měřícího systému, upravena tak, že v současné době systém umožňuje i zátěžové cyklické testy. Po dokončení doktorské disertační práce se autorka zaměřila na využití barvoměnných systémů v oblasti vývoje a výroby jednoduchých senzorických systémů umožňujících vizuální posouzení úrovně záření, či jiného vnějšího podnětu. V případě fotochromních materiálů a jejich využití jako součásti SMART textilních senzorů je důležitá nejen například samotná indikace hladiny UV záření, ale i měření zachování konstantní barevné odezvy v průběhu používání a nošení takovéto senzorické textilie. Patent na SMART textilní senzor založený na fotochromních pigmentech byl podán v prosinci roku 2013 [104] a v současné době se rovněž připravuje jeho komercionalizace. Vynález se týká UV dosimetru,

který na nosné vrstvě obsahuje srovnávací stupnici s alespoň třemi světlo stálými poli s různou sytostí jednoho odstínu světlo stálého barviva nebo se světlo stálými barvivy různých odstínů, a barvoměnné pole s barvivem citlivým na UV záření, jehož sytost nebo odstín při různých předem daných dávkách UV záření odpovídá nebo se blíží sytosti nebo odstínu světlo stálých polí. Vzhledem k tomu, že konstrukce výše uvedeného dosimetru předpokládá tzv. párové srovnávání, resp. je princip tohoto dosimetru založen na barevném vyrovnání dvou původně různobarevných ploch, věnovala autorka v posledním období velkou pozornost nejen klasickým kolorimetrickým soustavám podle CIE, tedy XYZ a LAB, ale i novým soustavám umožňujícím posuzování tzv. komplexních barevných scén, kde není předmětem hodnocení pouze jeden odstínový pár, ale těchto párů několik, či kde ovlivňuje výsledek hodnocení pozadí a okolí studovaného barevného páru. V další části práce je propojen pohled na klasické standardizované barevné prostory a autorčin pohled na měření fenoménu fotochromního jevu v těchto standardizovaných barevných prostorech s ukázkou možností přístupů k měření a pohledu na fotochromní jev v rámci použití již zmíněných komplexních modelů pro posuzování barevného vzhledu.

V historii kolorimetrie byly standardizovány a v současnosti patří mezi nejpoužívanější barevné prostory CIE XYZ, CIE L*a*b*, CIE L*C*h* a CIE CAM02. Každý z těchto standardizovaných prostorů byl založen na principu určité filozofie vnímání barevných odchylek, popisu barevného vjemu a barevných iluzí či světelných podmínek vnímání barevného vjemu. Jsou to systémy, které standardně popisují a zahrnují podmínky pozorování barevného jevu a mají za úkol sjednotit podmínky pozorování a hodnocení změny barevného odstínu, tedy z tohoto pohledu jsou i vhodné pro vyjádření barevné změny, rozdílu u fotochromních materiálů.

3.1 PROSTOR CIE XYZ

Je možné konstatovat, že základ moderní kolorimetrie byl položen v roce 1931 Mezinárodní komisí pro osvětlování CIE, která si dala za cíl, definovat podmínky pozorování nutné pro výpočet kolorimetrických parametrů v soustavě CIE XYZ jako jsou [39]:

- standardní zdroje světla A, D65, F11, ... (dříve i B a C)
- podmínky osvětlování a pozorování
- standardy odrazivosti
- CIE 1931 dvoustupňový standardní pozorovatel definovaný hodnotami \bar{x}_{λ} , \bar{y}_{λ} , \bar{z}_{λ}
- soustavu trichromatických složek XYZ

Za velkou přednost systému CIE XYZ lze považovat, že tvoří doposud jediný základ fyzikálního a matematického popisu barvy [40]. V roce 1964 byl přijat CIE doplňkový standardní pozorovatel - tzv. desetistupňový pozorovatel, který se dnes používá prakticky ve všech aplikačních oblastech. Tato kolorimetrická soustava propojuje barvy vytvářené pomocí primárních i pomocí sekundárních zářičů. S ohledem na skutečnost, že žádná kombinace tří reálných světel neumožňuje přípravu všech barev, které je člověk schopen vnímat, byla reálná světla nahrazena světly ireálnými dle následujících rovnic:

$$X = k \int_{\lambda} E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d\lambda \qquad (3.1.1)$$

$$Y = k \int_{\lambda} E_{\lambda} R_{\lambda} \overline{y}_{\lambda} d\lambda \qquad (3.1.2)$$

$$Z = k \int_{\lambda} E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d\lambda \qquad (3.1.3)$$

kde E_{λ} je činitel poměrného spektrálního složení světelného zdroje, podle vlnové délky,

 R_{λ} je spektrální činitel odrazu, podle vlnové délky,

 $\bar{x}_{\lambda}, \bar{y}_{\lambda}, \bar{z}_{\lambda}$ jsou hodnoty trichromatických členitelů [41],

k je normalizační faktor, který je dán rovnicí :

$$k = 100 / \int_{\lambda} E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda, \qquad (3.1.4)$$

Integrály v rovnicích (3.1.1 až 3.1.3) jsou obvykle nahrazeny součty. Hodnoty součinů $E_{\lambda} \bar{x}_{\lambda}$, $E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda}$, $E_{\lambda} \bar{z}_{\lambda}$ pro jednotlivé používané standardní světelné zdroje jsou tabelovány při současném respektování normalizační podmínky z rovnice (3.1.4) [42]. Vzhledem k tomu, že spektrální průběh činitele odrazivosti vykazuje spojitý a poměrně vyrovnaný průběh s obvykle maximálně třemi lokálními maximy, jsou integrály v rovnicích (3.1.1 až 3.1.3) nahrazovány součty, jak dokumentují rovnice (3.1.5 až 3.1.7)

$$X = \sum E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta \lambda \tag{3.1.5}$$

$$Y = \sum E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta \lambda \tag{3.1.6}$$

$$Z = \sum E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta \lambda \tag{3.1.7}$$

Trichromatické složky XYZ jsou zároveň definovány jako systém souřadnic, kde osy X a Z mají nulový jas, neboť průběh funkce – trichromatického členitele \bar{y}_{λ} odpovídá funkci poměrné

spektrální světelné účinnosti V_{λ} . Díky tomu pouze trichromatická složka Y v této soustavě podává informaci o vnímaném jasu. Vynesou-li se všechny reálné barvy do této soustavy vznikne barevné těleso CIE XYZ.



Obr. č. 3.1.1: Kolorimetrická soustava CIE XYZ a jednotkový trojúhelník trichromatických složek *XYZ* (tzv. Maxwellův trojúhelník při projekci z bodu [0,0,0])

Pokud dojde k promítnutí jednotkového trojúhelníku XYZ do roviny XY, získáme dvourozměrný diagram označovaný jako CIE *xy* diagram nebo kolorimetrický trojúhelník, viz. obr. 3.1.2, pro který jsou definovány následující vztahy dány rovnicemi 3.1.8 – 3.1.10 :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{3.1.8}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{3.1.9}$$

$$x + y + z = 1 \tag{3.1.10}$$



Obr. č. 3.1.2: CIE xy diagram – kolorimetrický trojúhelník

Barvu v CIE *xy* diagramu lze charakterizovat nejen pomocí souřadnic *x* a *y*, ale také pomocí Helmholtzových čísel p_e a λ_D (p_e je excitační čistota, λ_D je dominantní vlnová délka) [43]. Dominantní vlnovou délku λ_D určíme tak, že mezi bodem nepestrosti a bodem určujícím polohu sledovaného odstínu v kolorimetrickém trojúhelníku proložíme přímku. Hodnota vlnové délky v průsečíku této přímky a linie spektrálních barev v kolorimetrickém trojúhelníku je hledaná dominantní vlnová délka. Excitační čistota představuje obecně poměr mezi vzdálenostmi vztaženými k bodu nepestrosti pro polohu sledovaného odstínu a polohu určenou příslušným průsečíkem přímky vedené z bodu nepestrosti přes polohu sledovaného odstínu s linií spektrálních barev. K výpočtu se obvykle využívá následující rovnice:

$$p_e = \sqrt{\frac{(x - x_{NP})^2 + (y - y_{NP})^2}{(x_b - x_{NP})^2 + (y_b - y_{NP})^2}}$$
(3.1.11)

kde x_{NP} a y_{NP} jsou souřadnice bodu nepestrosti pro použité osvětlení

- x a y jsou souřadnice sledovaného odstínu
- x_b a y_b jsou souřadnice nejčistšího odstínu o stejné dominantní vlnové délce jako sledovaný odstín průsečík přímky a linie spektrálních barev

Jak již bylo řečeno systém CIE XYZ představuje základ matematicko - fyzikálního popisu barev. Brzy po jeho zavedení do praxe se však objevily dvě základní nevýhody, které mají právě pro popis barevných diferencí zásadní význam. První nevýhodou je malá názornost systému CIE XYZ. Navíc bývá CIE *xy* diagram obvykle zobrazován v jasných barvách a na první pohled lze někdy jen velmi obtížně odhadnout, které body v diagramu budou odpovídat nepestrým odstínům. Jasová složka těchto odstínů často leží pod úrovní jasu daného standardního zobrazení, tak jak klesá jasová úroveň sledovaných odstínů, dochází k přeměně bodu nepestrosti z běžně zobrazované bílé přes různé stupně šedi až po čerň. Jinými slovy je nutno stále mít na zřeteli, že barva je třírozměrná veličina a pro úplnou charakterizaci patří ještě třetí údaj, a sice hodnota *Y*. V praxi proto dosti často pracujeme kromě prostoru CIE XYZ i s prostorem CIE *xyY* [44].

Pokud uvažujeme o použití kolorimetrické soustavy CIE xyY pro vyhodnocování odstínů v oblasti sekundárních zářičů, tedy barevných povrchů, musíme zohledňovat vedle samotné soustavy i těleso dosažitelných barev barevných povrchů. Toto těleso je obvykle charakterizováno pomocí Roesch-MacAdamových limitů [61], které na základě hranových spekter teoretické odrazivosti jednotlivých odstínů vytváří těleso, které se zužuje se vzrůstající hodnotou relativního jasu *Y*, jak dokumentuje obr. č. 3.1.3:



Obr. č. 3.1.3: Kolorimetrická soustava CIE xyY a těleso všech reálných barevných povrchů

Druhou, podstatnější nevýhodou systému CIE XYZ (a také i CIE xyY) je jeho vizuální nestejnoměrné odstupňování. To znamená, že vizuálně stejně vnímané barevné rozdíly, jsou v tomto prostoru znázorněny různě velkými vzdálenostmi. Tato skutečnost velmi komplikuje jednotné vyjádření barevných diferencí pro účely kontroly dodržování barevných odstínů. Pokud bychom měli k dispozici "ideálně vizuálně jednotný barevný prostor", pak by tyto vzdálenosti byly pro jakýkoliv barevný pár stejné. A za předpokladu platnosti Eukleidovské metriky bychom mohli stanovit určitou hodnotu lineární vzdálenosti v tomto prostoru (ΔE) jako toleranční kritérium pro posudky vyhovuje/nevyhovuje (PASS/FAIL).

Všechny barvy, které vykazují stejnou hodnotu vzdálenosti, např. $\Delta E_{tol} = 1$, pak vytvářejí v "ideálním vizuálně jednotném barevném prostoru" povrch toleranční koule, se středem v předloze a poloměrem ΔE_{tol} . Barvy, které leží uvnitř této koule, jsou přijatelné - PASS. A naopak barvy, které leží mimo tuto kouli, jsou nepřijatelné – FAIL. Takový odstín je pak nutno v rámci možností korigovat. Vzhledem k tomu, že systém CIE XYZ není ideálním barevným prostorem, byla v minulosti navržena řada postupů jak řešit tento problém, jak bude ukázáno v dalších kapitolách 3. 2.1 a 3.4.1.

3.1.1 FOTOCHROMISMUS v CIE xy diagramu

V kapitole 3.1 bylo uvedeno, že alternativním způsobem popisujícím polohu odstínu v koloristickém trojúhelníku CIE *xy* je dominantní vlnová délka λ_D a excitační čistota p_E , což jsou hodnoty, které nám udávají podíl čistého spektrálního odstínu odpovídajícího právě příslušné dominantní vlnové délce. Vzhledem k tomu, že tento popis je bližší obvyklé koloristické praxi, kdy verbálně popisujeme barevné rozdíly změnami v jednotlivých parametrech jako světlejší – tmavší, čistší-kalnější, odstín je posunut např. do červena či do žluta, byla dominantní vlnová délka λ_D (v případě purpurů λ_{DK} – komplementární dominantní vlnová délka) a excitační čistota p_E použity pro popis chování fotochromních systémů.

Například pro nejsytější odstín Photopia Blue je hodnota dominantní vlnové délky λ_D = 479nm a hodnota excitační čistoty p_E = 0,3798, což odpovídá přibližně obsahu 38% čistého spektrálního odstínu o vlnové délce 486nm. Ze zobrazení průběhu změny odstínu fotochromního pigmentu Blue v CIE *xy* diagramu na obr. č. 3.1.1.1 je také vidět, že linie vyvíjeného modrého odstínu nesměřuje jako u zbývajících dvou fotochromních pigmentů Purple a Yellow do bodu nepestrosti W (v tomto případě pro osvětlení D65), ale odstín je posunut ve své linii k nepestrému odstínu s mírně nazelenalým nádechem.



Obr.č. 3.1.1.1: Diagram CIE xy s průběhy odbarvování testovaných fotochromních pigmentů – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻² a osvětlení D65

(šipky charakterizují změnu kolorimetrických souřadnic během fáze odbarvování – zde je vidět vychílení pigmentu Blue od bodu nepestrosti W) Příčinou je skutečnost, že fotochromní pigment Photopia Blue ve své neaktivované formě vykazuje výraznější odstínové zabarvení než pigmenty Purple a Yellow. Důvodem je pravděpodobně první remisní minimum, resp. absorpční maximum, které zasahuje do vizuální části spektra z UV oblasti a je prakticky nezávislé na změně zbývající části spektra během fotochromní změny, jak dokumentuje graf na obrázku č. 3.1.1.2a:



Obr.č. 3.1.1.2a : Závislost celkového spektrální činitele odrazivosti na době odbarvování [s] pro pigment Photopia Blue – doba aktivace 120s, ozářenost 89,06 W.m⁻²

Porovnáme-li spektrální průběhy pigmentu Photopia Blue během odbarvování se spektrálními průběhy pigmentu Photopia Purple, rovněž během fáze odbarvování, uvedené v grafu na obrázku č. 3.1.1.2b, lze konstatovat, že doba odbarvování je v případě pigmentu Purple téměř dvakrát delší než u pigmentu Blue. Zároveň je vidět hypsochromní posuv remisních minim u pigmentu Purple oproti pigmentu Blue. Toto chování je pravděpodobně způsobeno přítomností atomu chlóru na 5-té pozici indolinu, jak ukazují chemické struktury testovaných pigmentů na obrázcích č. 4.5.5 a – c. Chlór v případě pigmentu Photopia Purple působí jako auxochrom a prohlubuje odstín, jak dokumentuje graf na obrázku č. 3.1.1.2b. Zároveň s ohledem na to, že leží na para pozici oproti indolinovému dusíku, posouvá remisní, potažmo absorpční maximum hypsochromě o 37 nm. První remisní minimum se díky tomu posouvá do UV oblasti a ovlivňuje tak celkový barevný vjem pouze reziduálně do přibližně 420 nm. Současně je nutno poznamenat, že spektrální charakter exponované formy fotochromního pigmentu ovlivňuje i ozářenost, jak je dokumentováno v grafech na obrázcích č. 3.1.1.3a-c.



Obr.č. 3.1.1.2b : Závislost celkového spektrální činitele odrazivosti na době odbarvování [s] pro pigment Photopia Purple – doba aktivace 120s, ozářenost 89,06 W.m⁻²

V případě, že budeme sledovat závislost excitační čistoty p_E například na čase odbarvování u jednotlivých fotochromních pigmentů při různých ozářenostech jak dokumentují grafy na obrázcích č. 3.1.1.3a-c lze vidět odlišné křivky poklesu excitační čistoty:



Obr.č. 3.1.1.3a : Závislost excitační čistoty p_E na době odbarvování a intenzitě ozařování pro pigment Photopia Purple



Obr.č. 3.1.1.3b : Závislost excitační čistoty p_E na době odbarvování a intenzitě ozařování pro pigment Photopia Blue



Obr.č. 3.1.1.3c : Závislost excitační čistoty p_E na době odbarvování a intenzitě ozařování pro pigment Photopia Yellow

Jak dokumentují grafy na obrázcích č. 3.1.1.3a-c všechny fotochromní pigmenty vykazují shodně delší dobu poklesu při vyšších ozářenostech, zároveň je vidět, že v případě pigmentu Photopia Blue prochází excitační čistota p_E minimem, přičemž je možno ukázat, že toto minimum odpovídá průchodu okolo bodu nepestrosti. Zároveň je vidět, že k ustalování dochází v rozdílných časech a platí, že čím vyšší je excitační čistota p_E fotochromního pigmentu při expozici, tím delší je doba odezvy s tím, že u pigmentu Photopia Yellow docházelo k ustalování, resp. vybělení až v řádu několika hodin, což není na těchto grafech znázorněno. Trend odbarvování pigmentu Photopia Yellow nad časový rámec uvedený v grafech 3.1.1.3a-c je znázorněn v grafu na obr. č. 3.1.1.1 čerchovanou žlutou čarou. Je zřejmé, že jak pigment Yellow, tak Purple v neaktivované formě končí v bodu nepestrosti W. Dalším signifikantním rozdílem je průběh excitační čistoty p_E fotochromního pigmentu Photopia Purple při nejvyšší ozářenosti, kde můžeme pozorovat na rozdíl od ostatních křivek nejprve malý lokální nárůst excitační čistoty a následný pokles. Toto chování je způsobeno skutečností známou z oblasti klasických barviv, kdy křivky znázorňující závislost příslušného odstínu barviva či pigmentu na jeho koncentraci vykazují charakteristické zakřivení, které je známo pod pojmem "butterfly" efekt, které můžeme vidět grafu na obr. č. 3.1.1.1 právě u pigmentu Photopia Purple.

3.2. PROSTOR CIELAB

Diskuse o tvorbě jednotného barevného prostoru aplikovaného na případ barevných povrchů vyústila v definování barevného prostoru CIE LAB [45,46,47], který byl nakonec přijat na zasedání v Londýně [48] komisí CIE jehož matematický model je také znám pod označením CIE 1976 L*a*b* ¹:

1/2

$$L^* = 116Y^* - 16, \tag{3.2.1}$$

$$a^* = 500 \left[X^* - Y^* \right], \tag{3.2.2}$$

$$b^* = 200 \left[Y^* - Z^* \right], \tag{3.2.3}$$

$$X^* = \left(\frac{X}{X_0}\right)^{1/3} \qquad \text{pro} \quad \frac{X}{X_0} > 0,008856$$
$$X^* = 7,787 \left(\frac{X}{X_0}\right) + 0,138 \qquad \text{pro} \quad \frac{X}{X_0} \le 0,008856$$

$$Y^* = \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3}$$
 pro $\frac{Y}{Y_0} > 0,008856$

$$Y^* = 7,787 \left(\frac{Y}{Y_0}\right) + 0,138$$
 pro $\frac{Y}{Y_0} \le 0,008856$

$$Z^* = \left(\frac{Z}{Z_0}\right)^{1/3}$$
 pro $\frac{Z}{Z_0} > 0,008856$

$$Z^* = 7,787 \left(\frac{Z}{Z_0}\right) + 0,138$$
 pro $\frac{Z}{Z_0} \le 0,008856$

Kolorimetrické soustavy² z roku 1976 jsou označovány jako přibližně rovnoměrné. Transformace použitá pro převod z trichromatických složek XYZ na novou soustavu LAB je nelineární s tím, že problém záporných hodnot měrné světlosti L^* počítané podle rovnice (3.2.1), byl vyřešen tzv. Pauliho úpravou [49]. Pod rozhodčí hodnotou 0,008856 troj-odmocninová transformace nahrazena lineární jak dokumentuje graf na obr. č. 3.2.1.

kde

¹ Zápis CIE 1976 L*a*b* se obvykle zjednodušuje na CIELAB, přičemž hvězdičková transkripce určuje, že se jedná o LAB soustavu podle CIE a ne jiné obdobné systémy jako ANLAB, HunterLAB, atd. ² Kolorimetrické soustavy CIE 1976 L*u*v* a CIE 1976 L*a*b* jsou určeny pro primární a sekundární

zářiče – barevná světla a barevné povrchy.



Obr. č. 3.2.1: Průběh funkce měrné světlosti L^* u vzorce CIELAB

Tento postup však sebou přináší i určité potíže spojené s anomáliemi ve výpočtech měrného odstínu, které můžeme vidět na obr. č. 3.2.2 (plná čára). Tento problém, který poprvé popsal McLaren v roce 1980 [50], se pokusil Séve [51] vyřešit úpravou rovnice (3.2.1) na tvar (3.2.4) - čárkovaná čára v obr. č. 3.2.2 :

$$L = 116 \left[\frac{Y}{Y_0} + \frac{1}{381(1 + 180Y/Y_0)} \right]^{1/3} - 16$$
 (3.2.4)



Obr. č. 3.2.2: Zobrazení anomálií ve výpočtech měrného odstínu v diagramu a*b*[plná čára - rovnice (3.2.1), přerušovaná čára - rovnice (3.2.4)]

3.2.1 FOTOCHROMIZMUS v prostoru CIELAB

Pokud se budeme zabývat popisem fotochromismu v prostoru CIELAB, musíme vzít na vědomí, že prostor CIELAB je koncipován jako ortogonální 3-souřadnicový systém. Pokud budeme chtít vyjádřit posun v odstínu, pak nám poslouží k znázornění chromatická plocha a*b* a pokud nás bude zajímat posun ve světlosti – jasu, pak je toto vyjádřeno posunem na ose L^* . Na obr. č. 3.2.1.1, kde je znázorněn graf chromatické plochy a*b*, můžeme vidět posun v odstínu, který je však průmětem a nedochází zde k znázornění posunu ve světlosti v parametru L^* . Je dobře vidět, že vzorky na počátku mají odstín achromatické bílé, tedy leží přibližně ve středu na pozici "0" což odpovídá pozici bílého bodu na grafu obr.č.3.2.1.1 a s dobou osvitu hodnota L^* klesá a tedy dochází k vyvíjení sytosti barvy odstínu neboli také jeho intenzitě.



Obr. č. 3.2.1.1: Průmět odbarvovací fáze fotochromních pigmentů na chromatickou plochu a*b* – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻²

Jak se mění závislost světlosti L^* během odbarvovací fáze fotochromní barevné změny je dobře vidět na grafickém znázornění závislosti světlosti L^* na čase na obr. č. 3.2.1.2. Z tohoto znázornění je dobře patrný rozdíl v kinetice návratu jednotlivých pigmentů k původnímu bezbarvému odstínu, kdy je světlost nejvyšší. Rychlost vybarvování a odbarvování fotochromního odstínu se od sebe liší a tyto parametry jsou závislé na stavbě molekuly fotochromního pigmentu a aditivech použitých ve finální fotochromní kompozici. Toto je také i důvod rozdílných světlostálostí komerčních fotochromních kompozic, přestože výrobce udává shodnou základní organickou strukturu fotochromního pigmentu.



Obr. č. 3.2.1.2: Závislost měrné světlosti fotochromních pigmentů na čase ve fázi odbarvování – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻²

Mezi dalšími důležitými parametry, kterými v kolorimetrii hodnotíme stabilitu odstínu a posun odstínu je barevná odchylka dE^* . Tímto parametrem můžeme vyjádřit i posun odstínu u fotochromní reakce v prostoru CIELAB. Jako komplexní parametr barevná odchylka dE* v sobě zahrnuje jak změnu posunu odstínu, nárůst či pokles sytosti, tak i posun ve světlosti vyvíjeného odstínu. Tento parametr může dobře vysvětlit viditelnost změny barevného vjemu u fotochromních sloučenin s ohledem na vnímání této změny pouhým lidským okem a tedy použitelnost tohoto parametru pro hodnocení stability fotochromní reakce s ohledem na individuální subjektivní hodnocení a posouzení fotochromní změny lidským okem. Vzhledem k tomu, že fotochromní barviva mohou být použita jako senzorický systém pro hodnocení intenzity škodlivosti UV záření, jak již v mnoha pracích bylo napsáno, je důležitým požadavkem při jednotlivých individuálních subjektivních hodnocení schopnost zaznamenání změny barevné odchylky dE^* s ohledem na to, jak se vyvíjí odstín u fotochromního pigmentu aplikovaného na textilním substrátě z bezbarvého tedy achromatického odstínu na barevný odstín. Tato barevná odchylka dE* by měla být pro individuální posouzení větší než 0,4 dE*, což je přibližně hranice, abychom mohli barevnou odchylku zaznamenat lidským okem. Je vidět, že u všech testovaných pigmentů tato barevná odchylka dosahovala hodnotu 40 a více jednotek dE*. I z grafu na obr. č. 3.2.1.3 je vidět, že pigmenty mají různou rychlost odbarvování, jako je tomu u parametru světlosti L* na obr. č. 3.2.1.2.

Nicméně rychlost změny odstínu je komplexní parametr vypovídající o rychlosti změny achromatického odstínu v barevný odstín, kdy dochází k současné změně ve všech třech souřadnicích kolorimetrické soustavy, je lépe tento parametr vyjadřovat pomocí parametru K/S neboli Kubelka-Munkovy funkcí, která je současně vyjádřením změny spektrálních charakteristik – lépe řečeno remisních vlastností s ohledem na změnu konformace fotochromní organické molekuly, jak bude popsáno v kapitole 4.1. Kubelka-Munkova funkce s ohledem na to, že již v sobě obsahuje informace o změně spektrálních parametrů a také na její univerzálnost pro turbidní systémy, může být použita ve své vážené formě pomocí funkce poměrné spektrální citlivosti i pro vyjádření světlo stálostních testů a zátěžových cyklických testů a také pro zjišťování stability fotochromní odezvy aplikovaného fotochromního barviva na textilním substrátu nebo i v polymerní matrici. Popis K/S funkce bude předmětem kapitoly č. 4, která se zabývá spektrofotometrickým popisem fotochromismu.



Obr. č. 3.2.1.3: Závislost celkové barevné odchylky dE^* fotochromních pigmentů na čase ve fázi odbarvování – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻²

Prostor CIELAB nám dobře poslouží k základnímu hodnocení kolorimetrických parametrů $L^*a^*b^*$ jako takových, ale pokud se dostaneme do situace, že budeme chtít zaznamenat jestli nedojde k posunu vyvíjeného odstínu neboli tonality, kde používáme vyjádření při porovnání změny odstínu, že odstín je posunut například do žluta, do modra, do červena nebo i do zelena, pak musí pro toto hodnocení být použit cylindrický systém CIELCH, který nám zohledňuje vyjádření posunu odstínové odchylky tzv. odstínovým úhlem, ve shodě s koloristickým vyjadřováním, jak je popsáno v následující kapitole 3.3.

3.3. PROSTOR CIELCH

Již bylo zmíněno v předcházející kapitole, že velkou nevýhodou matematického popisu barevného odstínu v prostoru CIE LAB je vyjádření tonality neboli nádechu odstínu. Proto se v koloristické praxi častěji než pravoúhlého systému CIELAB používá cylindrický systém CIELCH, který více odpovídá Munsellovskému vyjadřování barev [52,53], viz. obr. č. 3.3.1 :

- L^* měrná světlost
- C^* měrná čistota
- *h*°- měrný odstín

Pro cylindrické souřadnice systému CIELCH platí vztahy :

$$L^* = 116Y^* - 16, \tag{3.3.1}$$

$$C^* = \sqrt{\left(a^*\right)^2 + \left(b^*\right)^2}, \qquad (3.3.2)$$

$$h^{\circ} = \arctan\left(\frac{b^{*}}{a^{*}}\right)$$
, nabývá hodnot 0-360°. (3.3.3)



Obr. č. 3.3.1: Pravoúhlé a cylindrické souřadnice v prostoru CIELAB

Odstínový úhel je v kolorimetrické soustavě CIELCH vztažen ke kladné poloose a^* , kladná poloosa b^* má pak odstínový úhel 90°, záporná poloosa a^* 180° a záporná poloosa b^* pochopitelně 270°. Tato orientace určování jednotlivých úhlů souřadnic soustavy CIELAB je pak následně uplatňována i u orientace odstínových odchylek v soustavě CIELCH, kdy změně polohy souřadného bodu ve smyslu proti pohybu hodinových ručiček je přiřazováno kladné znaménko, kdežto změna polohy ve smyslu pohybu hodinových ručiček je chápána jako záporná.
Jak již bylo řečeno, kolorimetrické soustavy umožňují charakterizovat celkový barevný rozdíl jako vzdálenost mezi dvěma body popisujícími kolorimetrické parametry. V závislosti na metrice takové soustavy je výpočet příslušně komplikovaný. Vzhledem k tomu, že soustava CIELAB je koncipována jako ortogonální systém s předpokládanou Eukleidovskou metrikou lze uplatnit pro výpočet barevného rozdílu Pythagorovu větu v prostoru. Takto vypočítaný barevný rozdíl je označován jako "celkový barevný rozdíl" či "celková barevná diference" v soustavě CIELAB. Celková barevná diference, někdy též označovaná jako "Totální barevná diference", se vypočte v prostoru CIELAB podle následující rovnice (3.3.4):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
(3.3.4)

je obvykle mírou velikosti barevného rozdílu mezi předlohou a vzorkem, nemůže však indikovat povahu této diference. Tuto dodatečnou informaci poskytuje rozdělení do tří složek, ty můžeme vyjadřovat buď v rámci prostoru CIELAB nebo v rámci prostoru CIELCH. V případě prostoru CIELAB je situace relativně jednoduchá, neboť pracujeme v soustavě pravoúhlých souřadnic:

$$\Delta L^* = L^*_{2(vzorku)} - L^*_{1(p\check{r}edlohy)}, \qquad (3.3.5a)$$

$$\Delta a^* = a^*_{2(vzorku)} - a^*_{1(p\check{r}edlohy)}, \qquad (3.3.5b)$$

$$\Delta b^* = b_{2(vzorku)}^* - b_{1(p\check{r}edlohy)}^*, \qquad (3.3.5c)$$

U systému CIELCH jsme však postaveni před určitý problém, který představují cylindrické souřadnice. Vzhledem k tomu, že je výsledkem výpočtu v rámci pravoúhlého systému souřadnic, je nutné úhlovou diferenci upravit tak, aby neměla polární, ale kartézský charakter [54]. McLaren přišel s postupem [55] který je v současné době podrobován kritice [56,57,58]:

$$\Delta L^* = L^*_{2(vzorku)} - L^*_{1(p\check{r}edlohy)}, \qquad (3.3.6a)$$

$$\Delta C^* = C^*_{2(vzorku)} - C^*_{1(p\check{r}edlohy)}, \qquad (3.3.6b)$$

$$\Delta H^* = \sqrt{\left(\Delta E^*\right)^2 - \left(\Delta C^*\right)^2 - \left(\Delta L^*\right)^2}, \qquad (3.3.6c)$$

Vzhledem ke skutečnosti, že výpočet druhé odmocniny poskytuje pouze kladné hodnoty, je nutno orientaci odstínové odchylky určit pomocným postupem, kdy je sledován smysl rozdílu

poloh kolorimetrických souřadnic u předlohy a vzorku vzhledem k pohybu hodinových ručiček. Změna ve smyslu pohybu hodinových ručiček je chápána jako záporná, proti směru hodinových ručiček je změna považována za kladnou. V současné době je navržena řada trigonometrických řešení tohoto problému, kdy odstínová odchylka je počítána přímo, bez nutnosti použití celkové barevné diference vypočtené v soustavě CIELAB [59].

3.3.1 FOTOCHROMIZMUS v prostoru CIELCH

Pokud budeme sledovat barevnou fotochromní změnu v systému CIELCH, pak obdobně jako u systému CIELAB můžeme použít diferenční chromatickou plochu, tentokrát však za použití souřadnic C^* a H^* , což jsou kolorimetrické souřadnice, které dobře popisují změnu a posun odstínu s ohledem na změnu barvy a čistoty a to vzhledem k tomu, že se jedná o cylindrický souřadný systém a posun odstínu je zde popsán posunem odstínového úhlu h^o . Tento fenomén je dobře použitelný v případech, kdy chceme vzorovat Smart textilní senzory s aplikovanými fotochromními pigmenty a jsme nuceni vyvzorovat tzv. stabilní, komparativní část fotochromního senzoru, která je tvořená stabilními pigmenty s vysokou odolností vůči UV záření. Tato komparativní část senzoru nám slouží jako stupnice pro porovnání změny proměnlivé fotochromní části, jak to ukazuje obr. č. 3.3.1.1, kde je senzorická část rozdělena na čtyři části. Tři části jsou tvořeny stabilní komparativní částí a čtvrtá část je tvořena fotochromním pigmentem. Je jasné, že ne všechna fotochromní barviva či pigmenty se vybarvují ve stejném odstínu, ale z důvodu různých podmínek dochází k jemnému posunu tonality odstínu. Toto je třeba patrné i u senzorického systému zobrazeném na obr. č. 3.3.1.1, kdy je vidět pro jednotlivé stupně ozářenosti posun odstínu z jemného zelenomodrého nádechu do sytě modrého.



Textilní senzor před osvitem



Textilní senzor po osvitu



Při tvorbě senzorického systému je nutné také si uvědomit, že pokud by byl použit jen jeden srovnávací standard definující příslušnou úroveň UV záření vizuální stanovení by bylo zatíženo značnou chybou. Pokud jsou použity minimálně tři srovnávací standardy, u kterých se barevný vjem vlivem různé intenzity UV záření nemění, lze vizuální hodnocení úrovně UV záření považovat za dostatečně přesné, neboť se zde uplatňuje fenomén barevné shody, jak je demonstrováno na následujícím schématu u obr. č. 3.3.1.2:



Obr. č. 3.3.1.2: Schéma senzorického systému

Ze schématu na obr. č. 3.3.1.2 je vidět, že při nulové úrovni UV je levá část senzorického systému jen s lehkým odstínovým nádechem, či je úplně bílá. V případě nízké úrovně je barevná shoda nalezena mezi barvoměnou částí senzoru a referenčním standardem A, u střední úrovně je to barevná shoda s referenčním standardem B a následně nejvyšší úroveň je u vzorku C.

Stabilní části jsou odstupňovány podle intenzity vybarvení fotochromního pigmentu. První stupeň odpovídá situaci, kdy intenzita dopadajícího záření je na úrovni UV indexu 2, což znamená, že můžeme být na sluníčku bez omezení. Druhý stupeň odpovídá UV indexu 4, a pokud se senzorická část vybarví na tuto intenzitu, pak to znamená, že bychom měli omezit pobyt na sluníčku jen na určitou dobu. Pokud se senzorická část vybarví na úroveň stupně tři, což odpovídá UV indexu 6 a více, znamená to, že bychom se měli před sluníčkem chránit a pokud možno pobyt na slunci omezit na dobu nezbytně nutnou. Pokud se zaměříme na hodnocení barevného fotochromního jevu a jeho popisu na diferenční chromatické ploše dC^*dH^* (viz obr. č. 3.3.1.3), můžeme zaznamenat, že fotochromní pigment Photopia Blue se výrazně odlišuje od pigmentu žlutého a purpurového v poměru odstínové a čistotní odchylky. Zatímco u modrého pigmentu dochází v průběhu odbarvovacího cyklu barevné fotochromní změny výrazným odstínovým odchylkám, u zbývajících pigmentů je preferována odchylka čistotní, což odpovídá obecně známé skutečnosti, že klasické fotochromní odstíny mění primárně svoji koloristickou sytost.



Obr. č. 3.3.1.3: Změna čistoty a odstínu fotochromních pigmentů ve fázi odbarvování – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻²

Příčinou odchylky u modrého pigmentu může být opalescence způsobená částicemi pigmentu fixovanými pojidlem na textilním substrátu, neboť tento pigment jako jediný vykazuje zabarvení textilního substrátu i v neaktivované formě, která by teoreticky měla být bezbarvá.

Jak již bylo popsáno dříve, při vzorování senzorického systému je nutné brát v úvahu i změnu odstínové odchylky dH^* , která v sobě má jako komplexní parametr zahrnutou i změnu odstínového úhlu. Toto je dobře dokumentováno pomocí grafu závislosti odstínové odchylky na čase zobrazeného na obr. č. 3.3.1.4. Z grafické závislosti je vidět, že všechny tři použité fotochromní pigmenty mají odlišný průběh odstínové odchylky dH^* v čase na rozdíl od závislosti celkové barevné odchylky dE^* zobrazené na obr. č. 3.3.1.5. U celkové barevné odchylky dE^* je vidět z obr. č. 3.2.1.3, že při měření pigmentu Photopia Yellow nedošlo k úplnému odbarvení (ustálení), kdežto u pigmentu Photopia Blue a Purple se odstín postupně odbarvuje k bezbarvé leukoformě fotochromního barviva.



Obr. č. 3.3.1.4: Závislost odstínové odchylky dH^* fotochromních pigmentů na čase ve fázi odbarvování – doba aktivace 120s , ozářenost 89,06 W.m⁻²

3.4. PROSTOR CIE CAM02

Prostor CIECAM02 popisuje model chromatické adaptace, který navazuje a vychází z modelu CMCCAT97. Oba dva modely jsou založeny trichromatické teorii barevného vidění a současně oponentní teorii procesu vnímání Ewalda Heringa, která je založena na předpokladu výskytu tří párů receptorů odpovídající dvojicím komplementárních barev modrá-žlutá, červenázelená a černá-bílá. Na sítnici dopadající světlo určité barvy pak aktivuje vždy jen jednu z této dvojice podle toho, která je dopadající barvě podobnější. Zároveň obsahuje chromatickou adaptaci, která bere v úvahu von Kriesův zákon, který říká, že po změně podmínek osvětlování a pozorování dochází k modulaci čípkových odezev tak, aby vjem bílé barvy odpovídal vjemu bílé barvy pod isoenergetickým osvětlením. Oproti modelu CMCCAT 97 je výrazně zjednodušený a využívá novou transformaci zvanou CAT 02 [60,61].

CAT 02 transformace obsahuje tři fáze výpočtu s tím, že v první fázi jsou naměřená data vzorku doplněna ještě o trichromatické složky testovaného (index w) a referenčního osvětlení (index rw). Následně je vypočtena neadaptovaná čípková odezva R, G, B pomocí transformační matice M_{cat02} :

$$\begin{bmatrix} R\\G\\B \end{bmatrix} = M_{cat02} \begin{bmatrix} X\\Y\\Z \end{bmatrix}$$
(3.4.1)

kde

$$\boldsymbol{M}_{cat02} = \begin{bmatrix} 0.7328\ 0.4296\ -0.1624\\ -0.7036\ 1.6975\ 0.0061\\ 0.0030\ 0.0136\ 0.9834 \end{bmatrix}$$
(3.4.2)

Chromatická adaptace je rovněž závislá na jasové adaptaci, ta se vypočte pomocí stupně adaptace D užitím rovnice (3.4.3)

$$D = F\left[1 - \left(\frac{1}{3,6}\right)e^{\frac{-La_1 - 42}{92}}\right]$$
(3.4.3)

kde L_{a1} je jas plochy testovaného vzorku pod příslušným osvětlením, v normálních podmínkách pozorování F=1 (například kancelář, koloristická skříň...) a F=0,8 při pozorování v zatemněném prostředí (kinosál...). Teoretické rozmezí stupně adaptace *D* je na hodnotách od 0 pro vizuální situaci bez adaptace do 1 při úplné adaptaci. V praxi *D* = 0,65 při zatemněném okolí, přičemž exponenciálně konverguje k mezní hodnotě 1 pro průměrné okolí. Důvodem je skutečnost, že v okamžiku změny podmínek osvětlování a pozorování dochází k velmi rychlé dynamické fázi adaptace, jejíž zpoždění je řádově 20 ms. V praxi je proto obvykle tato fázi nahrazována minimálně 5-ti minutovou adaptací pozorovatele na nové podmínky, kdy dochází v oblasti fotopických adaptačních jasů k ustálení čípkových odezev.

Jako druhý krok výpočtů v rámci modelu chromatické adaptace CAT02 probíhá odhad hodnot adaptovaných odezev R_c , G_c , $B_c \ge R$, G, B (obdobně jsou vypočteny R_{WC} , G_{WC} , $B_{WC} \ge R_W$, G_W , B_W):

$$R_{c} = [D(R_{wc}/R_{w}) + 1 - D]R$$

$$G_{c} = [D(G_{wc}/G_{w}) + 1 - D]G$$

$$B_{c} = [D(B_{wc}/B_{w}) + 1 - D]B$$
(3.4.4)

Výpočet příslušných trichromatických souřadnic pod testovaným osvětlením se pak řídí podle rovnice (3.4.5):

$$\begin{bmatrix} X_c \\ Y_c \\ Z_c \end{bmatrix} = M_{cat02}^{-1} \begin{bmatrix} R_c \\ G_c \\ B_c \end{bmatrix}$$
(3.4.5)

Vzhledem k tomu, že některé testy ukázaly jako výhodnější použití transformace založené na užších odezvových křivkách než jsou křivky citlivosti jednotlivých čípků získané pomocí testů barevného vyrovnání, je v současné době doporučováno použití tzv. zúžené, neboli "Sharp" transformace. V podstatě jde o substituci standardní transformační matice M_{cat02} za novou matici označovanou jako T.

Výpočet neadaptované čípkové odezvy se pak řídí podle vztahu 3.4.6 :

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$
(3.4.6)

kde *T* je "Sharp" transformační matice a nabývá tvaru :

$$T = \begin{bmatrix} 1.2694 - 0.0988 - 0.1706 \\ -0.8364 & 1.8006 & 0.0357 \\ 0.0297 & 0.0315 & 1.0018 \end{bmatrix}$$

Odhad hodnot adaptovaných odezev R_c , G_c , B_c pomocí rovnice (3.4.7):

$$\begin{bmatrix} R_c \\ G_c \\ B_c \end{bmatrix} = D_{diag} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$
(3.4.7)

kde

$$D_{diag} = \begin{bmatrix} R_{wr}/R_w & 0 & 0\\ 0 & G_{wr}/G_w & 0\\ 0 & 0 & B_{wr}/B_w \end{bmatrix}$$

Výpočet trichromatických složek pod testovaným osvětlením probíhá adekvátně rovnici (3.4.5):

$$\begin{bmatrix} X_c \\ Y_c \\ Z_c \end{bmatrix} = T^{-1} \begin{bmatrix} R_c \\ G_c \\ B_c \end{bmatrix}$$
(3.4.8)

Na obr. č.3.4.1 jsou zobrazené výsledky pro různé typy transformací pod CIE standardním osvětlením D65 a A pro Helsonova data.

Použitý symbol "+" nám označuje předpověď barvy, neoznačený konec výsledek vizuálního hodnocení. Pokud dosáhneme dobré shody mezi experimentálními daty a jednotlivou transformací, pak by mělo dojít k jevu, že by se měly úsečky překrývat. Samotná vzdálenost mezi "+" (předpovědí barvy) a neoznačeným koncem (výsledkem vizuálního hodnocení) nám definuje chybu v našem předpokladu. Pokud vezmeme v potaz model CIELAB, pak je shoda dokonalá, když nabývá úsečka nulové délky [62].

Z obr. 3.4.1 je patrné, že CMCCAT 2000, CAT 02, SHARP a CMCCAT 97 transformace dávají podobné výsledky. Je to způsobeno tím, že CMCCAT 97 a SHARP transformace byly odvozeny pro Lam a Riggova data, která byla společně s dalšími zahrnuta i do CMCCAT 2000 a CAT 02 transformací.

Měrná světlost se vypočítá pomocí poměru achromacity A příslušného odstínu a achromacity ideálně bílého difusoru A_w pomocí rovnic (3.4.9) a (3.4.10). Základní hodnoty červeno-zelené a žluto-modré jsou vypočteny pomocí rovnic (3.4.11) a (3.4.12), kde můžeme vidět i započítání poměrů jednotlivých receptorů v sítnici lidského oka a z toho vyplývjící kódování:

$$A = [2R_c + G_c + (1/20)B_c - 0.305]N_{bb}$$
(3.4.9)

$$J = 100(A/A_w)^{cz}$$
(3.4.10)

$$a = R_c - 12G_c/11 + B_c/11 \tag{3.4.11}$$

$$b = (1/9)(R_c + G_c - 2B_c) \tag{3.4.12}$$

44

kde N_{bb} je indukční faktor zahrnující vliv světlosti pozadí na barevný vjem, při měření fotochromních materiálů byl tento faktor roven 1. Koeficent okolí *c* byl s ohledem na to, že pracujeme s barevnými povrchy roven 0,69. Koeficient *z* díky započítání vzájemných poměrů světlosti vzorků, pozadí a okolí je v případě fotochromních pigmentů 1,98.





Obr.3.4.1: Ukázka posuvu kolorimetrických souřadnic u standardních vzorků pro systémy s různými adaptačními mechanizmy

3.4.1 FOTOCHROMIZMUS v prostoru CIE CAM02

Protože v pojednání této habilitační práce se jedná o látky, které jsou závislé na osvitu světlem nebo zářičem s podílem UV záření, byl experiment cíleně zaměřen současně i na chromatickou adaptaci vizuální odchylky a posunu kolorimetrických hodnot v závislosti na použití vybraných světelných zdrojů, kterými byly světelné zdroje D50, D65, D75 a D90, což jsou modely světel, které simulují intenzitu a spektrální distribuci denního světla v průběhu dne. Jedná se zde o problém, že pokud budeme fotochromní organické pigmenty používat jako senzorický systém, pak je nutné také zohlednit posun kolorimetrických parametrů během změny denního světla současně s chromatickou adaptací na tyto změny, jež jsou dány změnou spektrální distribuce světla během dne.

V případě použití fotochromních pigmentů jako senzorů je obvyklá konstrukce tohoto senzoru jako systému skládajícího se z konstantního odstínu vůči němuž se porovnává proměnlivá barvoměnná fotochromní část v závislosti na intenzitě dopadajícího excitačního záření, kterými v experimentu byly výše popsané světelné zdroje D50, D65, D75 a D90. Během experimentu docházelo k samotnému odečtu intenzity UV záření v okamžiku, kdy pevná a barvoměnná část senzoru vykazují vizuální schodu. Vzhledem k závislosti kolorimetrických parametrů na použitém typu osvětlení je proto nutné tyto vlivy brát v úvahu včetně zmíněné chromatické adaptace, tedy změnu vnímání barevného vjemu a adaptování lidského zraku na změnu osvětlení. Komplexní modely pro hodnocení barevného vzhledu jako je CIE CAM 02 umožňují odhadnout případnou změnu kolorimetrických dat s ohledem na změnu použitého

posuv kolorimetrických parametrů naměřeného fotochromního cyklu u pigmentu PhotopiaTM Blue při použitém osvětlení D50, D65, D75 a D90.

Graf na obr. č. 3.3.1.1 také dokumentuje posuv kolorimetrických dat mezi osvětlením simulujícím přibližně přímý sluneční svit a osvětlení simulujícím zataženou oblohu. Ze získaných výsledků je patrné, že dochází k rozdílu na úrovni cca 3 jednotek *dE*, což je přibližně 10krát více než je rozlišovací schopnost lidského oka vůči barevným rozdílům. Co je ale, přínosem daného experimentu a na druhé straně je vidět, že posuv kolorimetrických dat ve sledovaném rozsahu je přibližně konstantní. Lze tedy konstatovat, že díky tomu bude docházet i ke konstantnímu posuvu kolorimetrických dat i u pevné části senzoru a výsledný posudek nebude zatížen významnou chybou. Důkazem tohoto tvrzení je tabulka č.3.3.1.1, která nám dobře dokumentuje vliv použitého osvětlení na úroveň barevného rozdílu mezi vzorky odpovídajícími vizuální shodě mezi pevnou a proměnlivou částí senzoru.



Obr. č. 3.3.1.1: Posuv kolorimetrických parametrů na chromatické ploše *ab* CIE CAM 2000 po adaptaci na rozdílná denní světla – doba aktivace 300s , ozářenost 86,5 mW.m⁻²

Je známé, že citlivost lidského oka vůči barevným rozdílů je zhruba na 0,4 jednotky dE^* v prostoru CIE Lab a v prostoru CIE LCh pak 0,5 jednotky dE^* a současně přijmeme

předpoklad, že úroveň hraniční citlivosti lidského oka vůči barevným rozdílům bude v kolorimetrické soustavě CIE CAM 02 cca 0,3 jednotky, pak je zřejmé, že změna použitého osvětlení vyvolává při objektivním srovnávání vyšší barevný rozdíl než je tato hraniční citlivost.

dE	D50	D65	D75	D90
Blue	0,32	0,17	0,26	0,34
Purple	0,39	0,24	0,31	0,42
Yellow	0,35	0,29	0,22	0,28

Tab. č. č.3.3.1.1: Vliv osvětlení na úroveň barevného rozdílu pevné a proměnlivé části senzoru pro střední hladiny intenzity

Na druhou stranu je nutné brát v úvahu skutečnost, že barevná shoda, tedy velikost barevné odchylky, které bylo dosahováno při osvětlení D65 není ideálně nulová, ale blíží se již zmíněné hraniční hodnotě citlivosti lidského oka. Pokud provedeme odečet základní hladiny barevného rozdílu dosaženého při osvětlení D65 od zbývajících naměřených hodnot pro ostatní testovaná osvětlení, pak výsledný rozdíl nebude v žádném z testovaných případů vyšší než hodnota hraniční citlivosti lidského oka. Lze proto konstatovat, že v případě použití fotochromních senzorů nemá změna denního osvětlení v rozsahu teplot chromatičnosti 5000 – 9000°K vliv na vizuální posouzení úrovně dopadajícího UV záření pomocí metody stanovení barevné shody mezi dvěma částmi senzorů.

Jinými slovy, pokud vezmem v úvahu, že celkový barevný rozdíl byl v případě fotochromních změn $\Delta E^* = 64$ jednotek pro pigment Purple, $\Delta E^* = 45$ jednotek pro pigment Blue a $\Delta E^* = 36$ jednotek pro pigment Yellow, pak nejvyšší hodnoty chyb stanovení barevných rozdílů vyvolaných změnou osvětlení představují u pigmentu Purple 0,66%; u Blue 0,76% a u Yellow 0,78%. Vliv změny spektrálního složení denního osvětlení na určení správné úrovně intenzity UV záření je proto z tohoto pohledu zanedbatelný, neboť chyba stanovení nepřekračuje u žádného ze sledovaných vzorků úroveň 1%.

4 SPEKTROFOTOMETRICKÝ POPIS FOTOCHROMIZMU

Vedle kolorimetrického přístupu k popisu barev můžeme použít i popis spektrofotometrický. Tento přístup je hojně využíván v případech, kdy je nutné kvantifikovat vztah mezi koncentrací barviva nebo pigmentu a jeho optickým chováním. V případě jednoduchých transparentních soustav je možno využít známého Lambert-Beerova zákona, někdy též označovaného, jako Bouguer-Lambert-Beerův zákon. Tento zákon ukazuje, že v určitém rozsahu koncentrací stanovované látky c, v našem případě barviva platí lineární závislost. Zároveň platí, že míra absorpce sledovaného záření je závislá na tloušť ce prostředí l, kterým toto záření prochází. Na obrázku č. 4.1 můžeme vidět schematické znázornění Bouguer-Lambertova zákona (viz.4.2), který nám ukazuje že transmitance sledovaného vzorku je rovna podílu intenzity záření I, které vystupuje ze vzorku a intenzity I_o , která do vzorku vstupuje (4.1) a je závislá na tloušťce prostředí.

$$T = I / I_o \tag{4.1}$$

kde T je transmitance neboli propustnost a nabývá hodnot od 0 - 1 (0 - 100%).

I je intenzita propouštěná vzorkem

*I*_o je intenzita světla dopadajícího na vzorek

pokud $T = 0 \rightarrow$ prostředí nepropouští světlo vůbec

pokud $T = 1 \rightarrow$ prostředí propouští všechno světlo



Obr.4.1: Znázornění Bouguer-Lambertova zákona

Bouguer- Lambertův zákon

 $-dI_{\lambda} = k_{\lambda}I_{0\lambda}dl$ $\frac{-dI_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = k_{\lambda}dl$

respektive:

(4.2)

Obdobný vztah platí i pro koncentraci a platí, že s rostoucí koncentrací klesá transmisivita sledovaného prostředí a zvyšuje se hodnota absorbance (viz.4.3)

Beerův zákon

$$\frac{-dI_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = k_{\lambda}' dc$$

Tato závislost není ale lineární a tento problém nám řeší spojení obou zákonů (Beerova a Bouguer-Lambertova) v Lambert-Beerův zákon (viz 4.4).

Lambert-Beerův zákon

$$A = -logT$$

$$A = -log10^{-\varepsilon_0 cl}$$

$$A = \varepsilon_0 cl$$
(4.4)

kde:

A = absorbance

 ε_0 = molární absorpční koeficient pro danou vlnovou délku

c = koncentrace roztoku

l = délka optické dráhy (tj. tloušťka vrstvy roztoku)

Grafickým znázorněním Lambert-Beerova zákona je přímka, která prochází počátkem. Hodnota koncentrace c se vynáší jako nezávisle proměnná na osu x a absorbance A jako závisle proměnná na osu y. Absorpční koeficient ε_0 je směrnicí přímky.

Vzhledem k tomu, že Lambert-Beerův zákon platí obvykle pouze v oblasti nižších koncentrací, respektive tehdy, kdy je zachovaná podmínka pro monomolekulárního výskyt barviv, v okamžiku, kdy dochází k tvorbě agregátů či aglomerátů, popřípadě za barevný projev soustavy jsou zodpovědné barevné pigmenty přestává tento zákon platit a dostáváme se do oblasti turbidních médií. Jinými slovy v okamžiku, kdy soustava přestává být průhledná (transparentní) dochází ke vzniku soustavy průsvitné nelze použít pro popis optického chování Lambert-Beerův, ale je nutné použít jeden z popisů optického chování translucentních (průsvitných) médií. Teorií pro popis optického chování turbidních médií je celá řada, v zásadě lze rozdělit na fenomenologické teorie a obecné teorie přenosu světelné energie. Pro běžné potřeby kolorimetrie funkčních barviv je dostačující obecně známá Kubelka-Munkova funkce.

(4.3)

4.1 KUBELKA MUNKOVA FUNKCE

Teorie Kubelka-Munk [63] je založena na předpokladech odvození z příspěvku infinitesimální vrstvy dx. Uvnitř difuséru tvořícího planparalelní vrstvu tloušťky d, uvažujeme vrstvičku dx (viz.obr.4.1) [64,65]. Vrstva difuséru je osvětlena ve směru x difusním monochromatickým zářením. Označíme-li tok záření v kladném směru x kolmém na planparalelní vrstvu difuséru J a tok v opačném směru I. Je zřejmé, že střední dráha paprsku ve vrstvě dx je rovna 2dx. Potom pro úbytek světelného toku I, způsobený vrstvou dx, stejně jako odpovídající přírůstek toku J, lze psát rovnice:

$$-dI = -2kIdx - 2sIdx + 2sJdx \tag{4.1.1}$$

$$+ dJ = -2kJdx - 2sJdx + 2sIdx$$

$$\tag{4.1.2}$$

kde *k* a *s* jsou definovány vztahy $k = 2\alpha / (\alpha + \sigma)$, $s = \sigma / (\alpha + \sigma)$, přičemž α je skutečný koeficient absorpce a σ skutečný koeficient rozptylu.

Po substituci K = 2k, S = 2s, a = 1+K/S (K je někdy nazýván jako Kubelka-Munkův nebo zdánlivý koeficient absorpce a *S* jako Kubelka-Munkův nebo zdánlivý koeficient rozptylu) přejdou rovnice (4.1.1) a (4.1.2) ve tvar :

$$-\frac{dI}{Sdx} = -aI + J \tag{4.1.3}$$

$$+\frac{dJ}{Sdx} = -aJ + I \tag{4.1.4}$$

Další úprava těchto rovnic (4.1.3 a 4.1.4) a substituce J/I = r vede k výrazu (4.1.5) :

$$\frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = Sdx \tag{4.1.5}$$



Obr.4.1.1: Schematické znázornění Kubelka-Munkovy analýzy odrazu a prostupu světla u turbidních médií [66,67]

Pro limitní případ tzv. polo masivu : $d = \infty$ je $\beta_g = 0$ a $\beta = \beta_*$. Platí :

$$\beta_{\infty} = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}}$$
(4.1.6)

nebo obráceně pro poměr K/S :

$$\frac{K}{S} = \frac{\left(1 - \beta_{\infty}\right)^2}{2\beta_{\infty}} = f(\beta_{\infty})$$
(4.1.7)

Funkce $F(\beta_s)$, resp. $f(R_s)$ z rovnice (4.1.7) je známa pod názvem "Kubelka-Munkova funkce" a je pravděpodobně nejpoužívanější funkcí remisních hodnot pro recepturní výpočty, neboť Kubelka a Munk při svém studiu barevných vrstev, zjistili, že výsledná hodnota funkce $F(\beta_s)$ je dána součtem zdánlivých absorpčních koeficientů *K* a zdánlivých rozptylových koeficientů *S* jednotlivých barviv podle jejich koncentrací ve studovaném médiu, včetně *K/S* hodnot studovaného média, resp. substrátu (K_s a S_s) :

$$\frac{K}{S} = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 \dots c_j K_j + K_s}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 \dots c_j S_j + S_s}$$
(4.1.8)

Přítomnost koncentrace barviva c_j v rovnici (4.1.8) ukazuje na fakt, že velikost funkce $F(\beta_*)$ je zároveň závislá také na koncentraci podle rovnice (4.1.9) :

$$\frac{K}{S} = A_j c_j + \left(\frac{K}{S}\right)_s \tag{4.1.9}$$

Tento vztah však neplatí ideálně, odchylky od linearity jsou častější než u Beerova zákona pro roztoky, jak můžeme vidět na obr.4.1.2 :



Obr. 4.1.2: Závislost K/S na koncentraci barviva Ostazinová žluť S-3R

Rovnice (4.1.8) bývá obvykle označována jako dvou-konstantová nebo klasická Kubelka-Munkova teorie, která je využívána především v oblasti výpočtu receptur u laků a pigmentů. V případě barviv je totiž možno využít skutečnosti, že barvivo je obvykle rozptýleno v substrátu v monomolekulární podobě a hodnota zdánlivého rozptylového koeficientu S_j se limitně blíží nule $(S_1, S_2, S_3, ..., S_j \rightarrow 0)^{66}$. Díky tomu lze zdánlivé rozptylové koeficienty barviv S_j zanedbat a rovnice (4.1.10) přechází ve tvar :

$$\frac{K}{S} = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 \dots c_j K_j + K_s}{S_s}$$
(4.1.10)

respektive :

$$\frac{K}{S} - \left(\frac{K}{S}\right)_{S} = c_{1}K_{1} + c_{2}K_{2} + c_{3}K_{3}....c_{j}K_{j}$$
(4.1.11)

Zdánlivé rozptylové koeficienty jednotlivých barviv K_j se tak v podstatě stávají konstantami úměrnosti A_j ve smyslu rovnice (4.1.9). Zároveň je nutné mít na paměti, že Kubelka-Munkova analýza se vztahuje na monochromatické záření a proto i hodnoty K/S, resp.

 A_j jsou funkcí vlnové délky. Podobně jako v případě Lambert-Beerova zákona, kdy se pro hledání extinkčních koeficientů barviv ε_j používá absorpčního maxima, se pro stanovování konstant úměrnosti jednotlivých barviv A_j používá remisního minima (vlnová délka remisního minima je obvykle oproti vlnové délce absorpčního maxima v důsledku vlastní remise substrátu mírně posunuta k nižším vlnovým délkám).

4.2 INTENZITA ODSTÍNU

Vzhledem k tomu, že cílem práce je spektrofotometrický popis chromního chování funkčních barviv a pigmentů aplikovaných na textiliích či v jiném prostředí, je pro jejich kalibraci nutné objektivně popsat vizuální vjem barevné změny. Jak již bylo uvedeno výše Kubelka-Munkova funkce představuje fyzikální interpretaci interakce světla a objektu. Vzhledem k tomu, že Kubelka-Munkova funkce byla odvozena pro jednu vlnovou délku [68,69,] používá se v případech, kdy je nutné zvýšit korelaci mezi vnímanou barvou a Kubelka-Munkovou funkcí integrální vztah 4.2.1:

$$I = \int_{380}^{750} \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda} d\lambda \tag{4.2.1}$$

Hodnotu I označujeme jako Intenzitu odstínu. V případech, kdy je nutné zvýšit korelaci s vizuálním vjemem posuzovaného odstínu bývá používána tzv. korelovaná intenzita, kterou získáme tak, že Kubelka-Munkova funkce v rovnici (4.1.7) je vynásobena spektrální luminózní funkcí respektive sumou hodnot trichromatických členitelů, jak je uvedeno v rovnici (4.2.2).

$$I = \int_{380}^{760} \left(\frac{K}{S} \right)_{\lambda} \left(\bar{x}_{\lambda} + \bar{y}_{\lambda} + \bar{z}_{\lambda} \right) d\lambda$$
(4.2.2)

Pro naše potřeby byla z důvodu zjednodušení používána rovnice (4.2.1), neboť rovnice (4.2.2) bývá obvykle používána pro hodnocení síly vyrobeného barviva či pigmentu.

Kinetický model barevné fotochromní změny během expozice

Popsaný kinetický model chromní odezvy během expozice vychází z následující představy (viz obr. č. 4.2.1), která je založena na přechodu molekuly funkčního barviva ze stavu I_0 (intenzita zabarvení na počátku v čase t_0 , resp. vzorku bez expozice) do stavu I_{∞} (intenzita zabarvení v nekonečném čase expozice t_{∞}):



Obr.4.2.1: Představa kinetického modelu pro barevnou odezvu funkčního barviva vyjádřenou hodnotou intenzity zabarvení ve fázi iniciace v závislosti na době expozice

Výsledné odvození matematického kinetického modelu chromní odezvy v průběhu expozice je uvedeno níže [70,71]. Vychází z představy, že se jedná o jednoduchou exponenciální funkci, která je znázorněna na obr.4.2.1. Změna Intenzity vybarvení dI za elementární časový úsek dt je úměrná rozdílu intenzity vybarvení v nekonečném čase $t a t_{\infty}$:

$$\frac{dI}{dt} = -k(I - I_{\infty})$$
 kde I_{0}intenzita zabarvení vzorku v čase t₀
kde Iintenzita zabarvení vzorku v čase t

kde I_{∞} intenzita zabarvení vzorku v čase t_{∞}

po zavedení substituce $I - I_x = z \rightarrow dI = dz$ dostáváme následující řešení integrálu v mezích (0,t) (I_0,I) .

$$I = I_{\infty} + (I_0 - I_{\infty}) e^{-kt}$$
(4.2.3)

Kinetický model barevné fotochromní reakce během reverze

Návrh kinetického modelu následné relaxace a změny Intenzity odstínu *I* fotochromního pigmentu(fotochromní odezvy během reverze) je ve srovnání s modelem během iniciace v zásadě opačným problémem a vychází představy, že při reverzi klesá změna Intenzity odstínu *I* ze stavu I_{∞} do původního stavu I_0 (viz obr.4.2.2.)



Obr.4.2.2: Představa kinetického modelu pro barevnou odezvu funkčního barviva vyjádřenou hodnotou Intenzity zabarvení ve fázi reverze v závislosti na době relaxace

Výsledné odvození matematického kinetického modelu chromní odezvy fotochromního pigmentu v průběhu relaxace je uvedeno níže. Vychází z představy, že se jedná o reverzní proces k procesu při expozici. Předpokládaný průběh poklesu intenzity odstínu je znázorněn na obr. č 4.2.2.

$$\frac{dI}{dt} = -k(I_0 - I)$$

$$\int_{I_0}^{I_\infty} \frac{dI}{I_0 - I} = -k\int dt$$

kde I_0 ...intenzita zabarvení vzorku v čase t_0

kde I....intenzita zabarvení vzorku v čase t

kde I_{∞} ...intenzita zabarvení vzorku v čase t_{∞}

po zavedení substituce $I - I_0 = z \rightarrow dI = dz$ dostáváme následující řešení integrálu v mezích (0, t) (I_{ss} , I).

$$I = I_0 + (I_x - I_0) e^{-kt}$$
(4.2.4)

Obě rovnice pro popis barevné změny jak v iniciační (4.2.3) tak i reverzní (4.2.4) fázi se využívají při aplikaci funkčního barviva v tzv. translucentních neboli průhledných médiích tedy jedná se o výpočet za pomoci Kubelka-Munkovy teorie. Je-li ale funkční barvivo aplikováno v transparentních, neboli průhledných médiích mohou být rovnice (4.2.3) a (4.2.4) vyjádřeny kinetikou změny absorpce sledované reakce funkčního barviva, popsané v rovnici (4.2.5):

$$A(t) = (A(0) - A(\infty))exp(-kt) + A(\infty)$$
(4.2.5)

Důležitým parametrem pro sledování kvality barevné změny při reakci funkčního barviva je rychlost, s jakou je barevný odstín vyvíjen nebo naopak s jakou rychlostí barevná reakce opadává po odstranění podnětu, který barevnou reakci vyvolal. Tímto parametrem je tzv. poločas barevné změny (reakce), který z předcházejících rovnic lze snadno odvodit a nabývá tvaru (4.2.6):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \tag{4.2.6}$$

4.3 SPEKTRÁLNÍ DATA FOTOCHROMNÍCH LÁTEK

Spektrální data patří mezi základní data popisující charakter chování barviv či pigmentů a definují nám postup vybarvování příslušného odstínu nejen u fotochromních organických látek, ale barviv a pigmentů všeobecně s ohledem na jejich koncentraci v lázni nebo na textilním substrátu. Ze získaných spektrálních dat u fotochromních organických látek můžeme dobře vidět posun remisního nebo transmisního minima v čase a dané vlnové délce (dominantní vlnové délce) popřípadě lze sledovat i rychlost barevné změny v daném časovém intervalu a také procento aktivovaného barviva s ohledem na intenzitu a podíl aktivujícího UV záření. Sled jednotlivých spektrálních dat je možné získat v nastaveném intervalu od 1ms do 1s, což záleží na rychlosti vyvíjení barevného odstínu, procentu aktivovaného barviva a pak jeho návratu k původní bezbarvé formě nebo k původnímu odstínu. Toto je pro každý organický fotochromní pigment jiné a záleží, jak už bylo psáno dříve, na stavbě základního organického řetězce a funkčních substituentů.

Dalším vlivem, který se u některých fotochromních organických pigmentů projevuje, je vliv okolní teploty na výsledný barevný optický výtěžek. Všechna spektrální data byla získána na unikátním měřícím systému LCAM Fotochrom, který konfigurací optiky, modifikací některých komponent, včetně termostatované hlavice držáku, kde je umístěn měřený vzorek a dalších přídavných zařízení tato specifická měření umožňuje v režimu remisních dat.







Obr 4.3.1 a-c : Remisní křivky fotochromních pigmentů PhotopiaTM Blue – a, Purple – b, Yellow – c, snímané v sekundových intervalech s vlivem rozptylu na substrátu

U všech pigmentů je vidět prohlubování remisního minima tj. můžeme sledovat prohlubování intenzity odstínu v příslušné vlnové délce pro konkrétní použitý světelný zdroj a intenzitu iniciačního UV záření včetně okolní teploty. Je vidět, že s narůstajícím časem dochází k ustálení vyvíjení barvy odstínu na konstantní hodnotu. Uvedené grafy na obr. 4.3.1 a-c ukazují pouze expoziční fázi a neukazují reverzní fázi, což znamená návrat fotochromního pigmentu k původnímu, nejčastěji bezbarvému odstínu. Zde se časy mohou lišit v závislosti opět na stavbě molekuly fotochromního pigmentu a pokud jsou substituenty objemnější pak čas reverzní fáze je mnohem delší než u fáze expoziční.

Pro studii barevného vlivu samotného fotochromního pigmentu je nutné také uvažovat zabarvení použitého textilního substrátu, který může být různě zpracován a mít rozdílný nádech včetně zabarvení použité tiskací pasty. Z tohoto důvodu je proto nutné provést odfiltrování vlivu barvy podkladu, abychom získaly barevnou reakci samostatného studovaného efektu fotochromního pigmentu.

Nejčastější a obvyklý způsob vyloučení vlivu substrátu (nosného média) v případě absorpční spektrofotometrie je odečtení absorbance pozadí. Toto se obvykle provádí tak, že do dráhy referenčního světelného paprsku vložíme kyvetu s příslušným rozpouštědlem nebo transparentní materiál, který byl použit jako nosné médium pro stanovovanou látku. Pokud měřící systém nastavíme tak, že do dráhy měřícího paprsku umístíme vzorek obsahující stanovovanou látku ve stejném médiu, jako je médium použité v referenčním kanále, dojde k automatickému odečtení vlivu pozadí na spektrální vlastnosti stanovované látky. Toto lze provést také numericky v případě, že používáme jedno-paprskové přístroje přičemž toto řešení je nutno provádět v režimu absorbance s ohledem na aditivní vlastnosti Lambert - Beerova zákona.

Odečítání vlivu pozadí, neboli substrátu s aplikačním médiem (v našem případě klasická pigmentová záhustka), můžeme u remisní spektrofotometrie provádět obdobným postupem, kdy vliv pozadí eliminujeme pomocí filtrování remisních dat substrátu a aplikačního média. Toto odfiltrování je možné provést odečtením naměřených remisních dat použitého textilní substrátu s klasickou pigmentovou záhustkou bez pigmentu od naměřených dat substrátu s aplikovaným fotochromním pigmentem. Respektive ve smyslu rovnice 4.1.8 je nutné odečíst hodnotu K/S funkce substrátu od celkové hodnoty K/S funkce a následným inverzním výpočtem získat hodnoty spektrální odrazivosti jako kdyby byl fotochromní pigment aplikován na ideálně bílém difuzoru. To znamená, že výsledkem pak jsou filtrovaná data, která nám ukazují pouze chování použitého fotochromního pigmentu. Filtrovaná remisní data testovaných vzorků fotochromních pigmentů jsou znázorněna na grafech na obr. 4.3.2 a-c. Z průběhu filtrovaných remisních dat je vidět původní bezbarvý odstín fotochromního pigmentu na počátku fotochromního děje, který se postupně prohlubuje a dominantní vlnová délka je stejná jak u filtrovaných tak i nefiltrovaných dat (pro pigment Blue 610nm, pro Purple 560nm a pro pigment Yellow 440nm). Pouze je z grafů na obr. 4.3.1 a-c vidět lehké podbarvení substrátu u pigmentu Blue a Purple, které je dané kompozicí použitého fotochromního inkoustu, kdežto u pigmentu Yellow není toto podbarvení tak patrné a křivky jsou téměř totožné. Což odpovídá i vizuálnímu vjemu barevných diferencí sledovaných materiálů. Prezentované křivky zároveň dokumentují minimální posuv transmisního (remisního) minima u testovaných fotochromních pigmentů. V případě pigmentu Photopia Purple byl naměřený posuv delta lambda 4,3 nm, u pigmentu PhotopiaTM Blue byl posuv 3,8 nm a u pigmentu PhotopiaTM Yellow byl tento posuv – 9,6 nm. Dvojnásobný rozdíl ve spektrálním posuvu u pigmentu Photopia Yellow lze přičíst částečně na vrub chybám experimentálního stanovení λ_{max} , protože remisní minimum tohoto pigmentu leží v blízkosti spektrálního rozsahu expozičního světelného zdroje, což ovlivňuje především spektrální charakteristiky v oblasti 400nm.

Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že získané zdánlivé remisní křivky samotného fotochromního pigmentu neumožňují reverzní analýzu molárních absorpčních koeficientů jednotlivých komponent fotochromní kompozice. Na rozptyl světla má vliv nejen samotný pigment, ale i další součásti fotochromní tiskací pasty, jako například adheziva nebo plniva.







Obr. č.4.3.2 a-c : Remisní křivky fotochromních pigmentů PhotopiaTM Blue –a, Purple –b, Yellow –c, snímané v sekundových intervalech s eliminací rozptylu na substrátu

Jak již bylo zmíněno dříve předcházející postup předpokládá využití odrazivostních koeficientů ideálně bílého difuzoru. Toto ale v praxi znamená předpoklad, že sledovaný textilní materiál představuje světlo-nepropustné médium. Tento předpoklad však v případě většiny textilií neplatí vzhledem k tomu, že textile řadíme k takzvaným translucentním neboli světlo propustným materiálům, které lze charakterizovat z hlediska interakce se světlem s pomocí schématu uvedeném na obr. č. 4.3.3.



Obr. č. 4.3.3 : Schéma interakce textilního substrátu se světlem kde Io = intenzita dopadajícího světla, Ir = intenzita odraženého světla, Ie = intenzita emitovaného světla, Is = intenzita rozptýleného světla, It = intenzita transmitovaného světla

Jak vyplývá z výše uvedeného schématu na obr. č. 4.3.3 světlo v případě textilních substrátů se z materiálů nejen odráží ve formě primárního a sekundárního odrazu, ale dochází i k prostupu světla, který je v případě textilií obvykle difuzního Lambertovského charakteru. V praxi to znamená, že míru prostupu nelze měřit tak, jako v případě absorpční spektrofotometrie detektorem umístěným na spojnici dopadajícího záření, ale musíme zde použít integrátorů světla pro měření celkového součinitele prostupu.

Tímto způsobem měření a nastavení je zajištěno, že u textilií takto můžeme změřit míru celkové světelné propustnosti a to je možné provádět následujícími postupy.

První postup, který může být v tomto případě použit je stanovování transmisních parametrů pomocí Haze-metrů, kdy se měří celkový světelný prostup za použití Ulbrichtovy koule a detektor je umístěn tak, že měří celkovou světelnou propustnost (viz. obr. č. 4.3.4 a). Tento způsob měření lze realizovat i v případě, kdy využijeme inverzního uspořádání spektrofotometru a pro tento typ měření jsou využity remisní spektrofotometry s difuzní geometrií osazené transmisním modulem, tak jak je vidět ze schématu na obr. č. 4.3.4 b.



V případě, že nemáme k dispozici remisní spektrofotometr s transmisním modulem, či nelze toto uspořádání z různých důvodů použít, pak je možné využít vlastností K/S funkce, která jak je uvedeno v rovnicích 4.1.6 a 4.1.7 je definována pro takzvaný polomasiv neboli pro nekonečně silnou vrstvu měřeného média. Vrátíme-li se k základní charakteristice Kubelka-Munkovy funkce v kapitole 4.1, tato funkce je založena na předpokladu, že částice optické vrstvy při dopadu světelného záření vytvářejí izotropní úhlový rozptyl uvnitř vrstvy. Veškerý tok záření se uvažuje pouze ve dvou směrech a to J ve směru dopadajícího záření na vrstvu dx a I ve směru opačném [109]. Budeme-li uvažovat základní zjednodušení optických charakteristik u textilie potištěné fotochromními pigmenty tak, jak jsou uvedeny na mikroskopických snímcích na obrázcích 4.4.5, lze odraz a prostup světla v tomto případě chápat jako vícenásobný odraz na soustavě tří optických vrtev ve smyslu schématu uvedeném na obrázku č. 4.3.5:



Pokud sečteme všechny odrazy na horní části modelové textilie potištěné pigmenty získáme kombinovaný odraz R_{13} jako geometrickou řadu:

$$R_{13} = R_1 + R_2 T_1 \hat{T}_1 T_3^2 \left(1 + \hat{R}_1 R_2 T_3^2 + \cdots \right), \tag{4.3.1}$$

ze které rezultuje následující vztah:

$$R_{13} = R_1 + \frac{(R_2 T_1 \hat{T}_1 T_3^2)}{(1 - \hat{R}_1 R_2 T_3^2)}$$
(4.3.2)

Obdobně můžeme odvodit vztahy pro světelný násobný světelný prostup:

$$T_{13} = T_1 T_2 T_3 \left(1 + \hat{R}_1 R_2 T_3^2 + \cdots \right), \tag{4.3.3}$$

ze kterého pak rezultuje vztah:

$$T_{13} = \frac{(T_1 T_2 T_3)}{(1 - \hat{R}_1 R_2 T_3^2)}$$
(4.3.4)

64

Vzhledem k tomu, že předpokládáme optický kontakt mezi měřenou vrstvou textilního substrátu a příslušným pozadím, můžeme střední vrstvu zanedbat a model se tak zjednoduší ve smyslu schématu na obrázku č. 4.3.5b. Jinými slovy prostup touto vrstvou budeme nadále považovat za ideální, takže T_3 ve schematu na obrázku č. 4.3.5a se rovná 1 ($T_3 = 1$). V souladu s tím zároveň předpokládáme, horní vrstva je izotropní, tedy $R_1 = \widehat{R_1}$ a $T_1 = \widehat{T_1}$. Díky tomu dochází k úpravě rovnic 4.3.2 a 4.3.4 na tvar:

$$R_{12} = R_1 + \frac{(R_2 T_1^2)}{(1 - R_1 R_2)}$$
(4.3.5)

$$T_{12} = \frac{(T_1 T_2)}{(1 - R_1 R_2)}$$
(4.3.6)

Vzhledem k tomu, že nás primárně zajímá odrazivost a prostup horní vrstvy je nutno rovnice 4.3.5 a 4.3.6 upravit na tvar:

$$R_{1} = \frac{\left(R_{12}T_{2}^{2} - R_{2}T_{12}^{2}\right)}{\left(T_{2}^{2} - R_{2}^{2}T_{12}^{2}\right)}$$
(4.3.7)

$$T_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{R_2} - R_1\right) \cdot \left(R_{12} - R_1\right)}$$
(4.3.8)

Rovnice 4.3.7 a 4.3.8 nelze v této podobě použít, neboť světelný prostup T_1 je možno ověřit pouze v případě, že je znám odraz R_1 a ten nelze z rovnice 4.3.7 určit, neboť světelné prostupy T_2 a T_{12} jsou neznámé.

Tento problém můžeme řešit pomocí dvou rozdílných pozadí. Jak ukazuje schema na obrázku č. 4.3.6, v případě, že známe odrazivost černého pozadí $R_{bg,b}$ a bílého pozadí $R_{bg,w}$, pro která platí, že jsou nepropustná pro světlo, tedy $T_{bg,b} = 0$ a $T_{bg,w} = 0$, dále máme k dispozici odrazivost substrátu na obou pozadích R^b (CP) a R^w (BP), jak je vidět z následujícího grafu na obr. č.4.3.7, můžeme substituovat R_2 a R_{12} v rovnici 4.3.5, díky tomu získáme následující dvě rovnice:

$$R^{b} = R_{1} + \frac{(R_{bg,b}T_{1}^{2})}{(1 - R_{1}R_{bg,b})}$$
(4.3.9)

$$R^{w} = R_{1} + \frac{\left(R_{bg,w}T_{1}^{2}\right)}{\left(1 - R_{1}R_{bg,w}\right)}$$
(4.3.10)



Z rovnic 4.3.9 a 4.3.10 můžeme určit hledanou odrazivost R_1 pomocí rovnice 4.3.11:

$$R_{1} = \frac{(R_{bg,w}R^{b} - R_{bg,b}R^{w})}{[R_{bg,w}(1 + R^{b}R_{bg,b}) - R_{bg,b}(1 + R^{w}R_{bg,w})]}$$
(4.3.11)

Pokud adekvátně tomu provedeme i substituci R_2 a R_{12} v rovnici 4.3.8, s využitím rovnice 4.3.11 obdržíme následující dvě rovnice pro popis světelné propustnosti substrátu:

$$T_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{R_{bg,b}} - R_1\right) \cdot (R^b - R_1)}$$
(4.3.12)

$$T_{1} = \sqrt{\left(\frac{1}{R_{bg,w}} - R_{1}\right).(R^{w} - R_{1})}$$
(4.3.13)

Výsledkem jsou spektrální data celkové světelné propustnosti jejíž průběh a charakter je ovlivněn jak chováním samotného textilního substrátu, tak použitého pigmentu a co je důležité i vlivem spektrální charakteristiky použitého bílého pozadí. Tato metoda je typicky používána pro hodnocení kryvosti u nátěrových hmot. Rovnice č. 4.3.11-13 mohou být použity i s hodnotami spektrální luminance, což je případ, který využívá typicky papírenský průmysl a kdy měření jsou

realizována tzv. Leukometry³. V reálných podmínkách však nemáme k dispozici ideálně bílý podklad a proto jsou výsledky zatížené chybou měření spektrální odrazivosti použitého bílého podkladu vůči odrazivosti ideálně bílého difuzoru. Obecně je udáváno [110], že odrazivost černého pozadí by měla být splňovat požadavek $R_{bg,b} \leq 0,2$ a bílého pozadí $R_{bg,w} \geq 0,8$.

V grafu na obrázku č. 4.3.7 je znázorněn spektrální průběh transmise substrátu použitého v případě fotochromního pigmentu PhotopiaTM Purple. Jak bude ukázáno dále, tento spektrální průběh je zatížen chybou použitého bílého a černého pozadí.



Obr. č. 4.3.7. Závislost transmise na použitém bílém a černém pozadí pro PhotopiaTM Purple

Pro přesná měření je proto nutné, aby hodnoty odrazivosti byly korigovány vůči spektrálním vlastnostem ideálně bílého difuzoru a zároveň je nutné vybrat vhodné nastavení remisního spektrofotometru neboť v případě, že je použito měřícího módu SCI (měření celkového spektrálního součinitele odrazu) budeme u černých materiálů (podkladů) měřit i vliv lesku. Používané černobílé standardy pro taková měření jsou hladké a vykazují úroveň lesku okolo 60%. Z tohoto důvodu musíme při měření spektrálních vlastností standardních podkladů používat mód SCE - specular component excluded, čili mód měření s vyloučením leskové složky odrazu, respektive je nutné získat data poměrného součinitele odrazivosti.

V tabulce č. 4.3.1 je vidět rozdíl naměřených kolorimetrických parametrech u černého a bílého standardního podkladu, při použití módu SCE a SCI - specular component included, tedy porovnání měření módu s vyloučením leskové složky a módu se zahrnutím leskové složky odrazu. Vliv leskové složky odrazu je pochopitelně výraznější v případě černého podkladu, kdy

³ (jednoduchý fotometr s modrým filtrem omezující měření do pásma 400 až 500 nm).

naměřený rozdíl dosahuje téměř 20 jednotek měrné světlosti L^* . U bílého podkladu je vliv lesku pouze 1,7 jednotky L^* . Oproti černému standardu můžeme také vidět posuv v souřadnicích a^* i b^* vůči poloze bodu nepestrosti. To znamená, že reálný bílý standard vykazuje nepatrný odstínový posuv do modrozelena. I tento rozdíl v odstínovém posuvu je nutno korigovat.

Černý podklad	L*	a*	b^*
SCI	25,21	0,03	- 0,40
SCE	6,59	0,10	- 0,45

Tab. 4.3.1: Srovnání kolorimetrických parametrů pro černý a bílý standardní podklad

Bílý podklad	L*	a*	<i>b</i> *
SCI	93,90	-1,40	-1,08
SCE	92,20	-1,46	-1,06

I když tabulka č. 4.3.1 dokumentuje dobré přiblížení černého podkladu k bodu nepestrosti ($a^* = 0, b^* = 0$), hodnota měrné světlosti L^* ukazuje ještě poměrně vysokou hodnotu oproti ideálnímu stavu kdy měrná světlost je rovná 0. Lze proto konstatovat, že standardizované podklady pro měření opacity u nátěrových hmot jsou sice dostačující pro výrobní praxi nicméně nejsou dostačující a vhodné pro přesná měření. Tento problém lze vyřešit použitím tzv. světelných pastí a keramických standardů, které se používají pro kalibraci remisních spektrofotometrů. Jak dokumentuje tabulka č. 4.3.2 naměřené hodnoty u obou standardů se výrazně přiblížily ideálním hodnotám.

Tab. 4.3.2: Srovnání kolorimetrických parametrů pro černý a bílý standard (BaSO₄)

Černý std.	L^*	a*	<i>b*</i>
SCI	0,49	0,01	0,00
SCE	0,48	0,00	- 0,01

Bílý std.	L*	a*	<i>b*</i>
SCI	99,87	0,05	+0,10
SCE	99,88	0,06	+0,09

Obrázek č. 4.3.8 dokumentuje shodu naměřených a vypočtených transmisních dat z hlediska jejich celkové úrovně, na druhou stranu je zde zřejmá neshoda spektrálního průběhu transmise naměřené na přístroji SF600 v jeho tzv. transmisním módu. Tato neshoda je

zapříčiněna konstrukčními nedostatky přístroje SF 600, který vlivem krátkého transmisního prostoru a clony LAV, která není pokryta bílým nánosem BaSO₄, poskytuje tento přístroj data spektrálně posunutá, neboť použitá standardní clona je vyrobena z nerezové oceli čímž ovlivňuje odrazivostní parametry integrátoru při měření. Tento problém firma Datacolor odstranila u nového spektrofotometru D650, kdy místo standardních clon se používá speciální clona MAV, na jejíž vnitřní straně je aplikován nátěr BaSO₄ shodný s vnitřním nátěrem integrační koule.



Obr. 4.3.8.: Transmisní data pigmentu Yellow naměřená v transmisním módu přístrojů SF600 a D650 (Datacolor Inc.) a data vypočtená pomocí rovnic č.4.3.12-13 (TRM kal)

Jak graf na obr. č. 4.3.8 dokumentuje, díky této úpravě bylo dosaženo dobré shody mezi spektrálními daty naměřenými na přístroji D650 a daty vypočtenými z rovnic č. 4.3.12-13. Je zřejmé, že data vypočtená dle rovnic č. 4.3.12-13 spadají do marginálního pásma dat naměřených metodou celkové transmise v transmisním modulu přístroje D650. Lze proto konstatovat, že metoda měření na dvou rozdílných pozadích poskytuje dostatečně přesnou informaci o trasmisních datech sledovaných vzorků. Díky tomu bylo možné měřit fotochromní textilní vzorky jak v neaktivovaném, tak aktivovaném stavu, což metoda přímého měření v transmisním modulu komerčních přístrojů bez konstrukčních úprav neumožňuje. Důvodem jsou jak malá tloušťka, tak turbidní vlastnosti textilií, kdy na rozdíl od roztoků fotochromních barviv umístěných v kyvetách nelze použít perpendikulární osvit v kyvetovém prostoru.

4.4 STANOVENÍ KOEFICIENTŮ ABSORPCE A ROZPTYLU

Rovnice přenosu světelné energie, včetně aproximativní Kubelka-Munkovy teorie umožňují rovněž stanovení dalších optických parametrů měřeného materiálu jako jsou koeficienty rozptylu s a absorpce k.

V případě barviv je možné stanovit například molární extikční koeficient ε_0 obvykle pomocí absorpční spektrofotometrie a Lambert – Beerova zákona (rovnice č. 4.4) z kalibrační sady o různé koncentraci stanovované látky. U fotochromních pigmentů je nutno najít vhodné rozpouštědlo, přičemž je nutno počítat s omezenou rozpustností.

U komerčních fotochromních pigmentů nejsou obvykle k dispozici čisté chemické substance, ale fotochromní pigment je finalizován. U fotochromních pigmentů PhotopiaTM od firmy Matsui je použita metoda enkapsulace pigmentu tak, aby byla zvýšena jeho světlostálost pomocí HALS (hindered amine light stabiliser) [84, 85] jako jsou deriváty kyseliny sebakové (např. bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacate), či polykondenzační produkty piperidinu (např. poly[{6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-diyl}{(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) imino} hexamethylene 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) imino]) a další pomocné látky. Pokud jsou použita doporučená rozpouštědla pro fotochromní pigmenty z kapslí se nevyplaví jen samotný fotochromní pigment, ale i použitá aditiva. Výsledkem pak jsou zakalené roztoky u nichž je použití Lambert Beerova zákona vzhledem k jejich turbiditě problematické.

V případě fotochromních pigmentů na bázi naftopyranů a chromenů jsou doporučovanými rozpouštědly například toluen, cyklohexanon, trichlorbenzen apod. Zkušenosti ukazují, že rozpustnost fotochromních pigmentů se pohybuje maximálně na úrovni 5%, přičemž míra zákalu je poměrně vysoká a výsledný odstín poměrně slabý (A \approx 0,2) [2]. Jako výhoda se proto jeví v případě finalizovaných fotochromních pigmentů stanovení rozptylového a absorpčního koeficientu pomocí již zmíněné metody černobílého pozadí. V případě, že jako pozadí pro tuto metodu jsou použity bílý standard ze síranu barnatého BaSO₄ popřípadě adekvátní pevný bílý standard (keramická kachle nebo destička ze Spectralonu) a světelná past, pak výsledné grafy popisující spektrální odrazivost fotochromních pigmentů v neaktivovaném (OFF) a aktivovaném stavu (ON) mají následující charakter jak dokumentují grafy na obr. č. 4.4.1 a-c.

U grafů na obrázcích č. 4.4.1 a-b je zřetelně vidět konstantní remisní minimum v modrofialové oblasti spektra. Je zajímavé, že toto remisní minimum je prakticky nezávislé na použitém pozadí a jak bude ukázáno dále takové chování značně komplikuje výpočet koeficientů absorpce k, neboť metoda dvoubarevného pozadí vychází právě z naměřených spektrálních rozdílů, kdy extrémní rozdíl v odrazivosti použitých pozadí umožňuje stanovení celkové světelné propustnosti.







Obr. č. 4.4.1 a-c: Spektrální data Photopia Blue–a, Purple–b a Yellow-c na bílém a černém pozadí v aktivovaném a neaktivovaném stavu

Vrátime-li se zpět ke Kubelka-Munkově teorii a k možnostem řešení soustavy diferenciálních rovnic č. 4.1.1 a 4.1.2, můžeme vedle substituce a=1+K/S, zavést ještě parametr *b* definovaný jako:

$$b = +\sqrt{a^2 - 1} \tag{4.4.1}$$

Pak pro okrajové podmínky, kdy tok J = 1 a tok I = 0 platí, že odrazivost a světelnou propustnost lze vypočíst dle následujících rovnic:

$$R = \frac{1}{a+b \coth(kd)} \tag{4.4.2}$$

$$T = \frac{b}{a\sinh(kd) + b\cosh(kd)}$$
(4.4.3)

Aplikujeme-li metodu dvoubarevného pozadí, tedy rovnice č. 4.3.9 a 4.3.10 spolu s rovnicemi č. 4.4.2 a 4.4.3 obdržíme následující relace pro odrazivost jedné vrstvy – textilního materiálu měřenou na bílém R^{w} a černém R^{b} pozadí:
$$R^{W} = \frac{1 - R_{bg,w}[a - b \coth(kd)]}{a - R_{bg,w} + \coth(kd)}$$
(4.4.4)

$$R^{b} = \frac{1 - R_{bg,b}[a - b \coth(kd)]}{a - R_{bg,b} + \coth(kd)}$$
(4.4.5)

Z rovnic č. 4.4.4 a 4.4.5 můžeme následně vyjádřit parametr a:

$$a = \frac{1}{2} \frac{(R^b - R_{bg,b})(1 + R_{bg,w}R^w) - (R^w - R_{bg,w})(1 + R_{bg,b}R^b)}{R_{bg,w}R^b - R_{bg,b}R^w}$$
(4.4.6)

Díky rovnici 4.1.6 pak získáme stupeň odrazivosti pro nekonečně silnou vrstvu materiálu β_{∞} . Parametr *b* získáme z rovnice č. 4.4.1. Takže následně můžeme určit zdánlivý koeficient rozptylu následnou úpravou rovnice č. 4.4.4:

$$S_{w} = \frac{1}{bd} \operatorname{arccoth} \left[\frac{1 - aR_{bg,w} + (R_{bg,w} - a)R^{w}}{b(R^{w} - R_{bg,w})} \right]$$
(4.4.7)

obdobně tomu lze použít i rovnici č. 4.4.5:

$$S_{b} = \frac{1}{bd} \operatorname{arccoth} \left[\frac{1 - aR_{bg,b} + (R_{bg,b} - a)R^{b}}{b(R^{b} - R_{bg,b})} \right]$$
(4.4.8)

Shoda zdánlivých koeficientů rozptylu $S_w \cong S_b$, vypočtených podle rovnic č. 4.4.7 a 4.4.8 ukazuje na přesnost stanovení. Zdánlivý koeficient absorpce je pak získán inverzním postupem z výše uvedené substituce:

$$K = (a - 1)S \tag{4.4.9}$$

Následující graf na obrázku č. 4.4.2 pak dokládá závislost zdánlivého koeficientu absorpce na vlnové délce:



Obr. č. 4.4.2: Znázornění spektrálního průběhu koeficientů absorpce k

Z průběhu vypočtených koeficientů absorpce k na obr.č. 4.4.2 a lze konstatovat mírný vliv absorpce samotného substrátu, který je viditelný na počátku spektra a odpovídá žlutavému nádechu vybělené bavlněné textile, která byla použitá jako textilní substrát pro potisk fotochromními pigmenty. Mírný nádech do žluta vykazuje i substrát se samotnou záhustkou, což rovněž odpovídá jejímu barevnému podání, resp. Barvě výsledného krycího filmu. S výjimkou pigmentu Photopia Blue zbývající pigmenty v neaktivovaném stavu vykazují relativně malou absorpci. U pigmentu Photopia Purple, kde lze nalézt rovněž dvě maxima, přičemž hlavní leží v UV oblasti na 376 nm [73] a na tomto grafu není vidět. Můžeme pozorovat minimální hypsochromní posuv hlavního maxima (pro účely této práce maximum ve vizuální oblasti spektra) $\Delta \lambda$ = -0,5 nm oproti hypsochromnímu posuvu sekundárního maxima $\Delta \lambda$ = -7,5 nm spojeného s hyperchromním nárůstem absorbance. Jak již bylo řečeno, pigment Photopia Blue vykazoval výrazný odstínový nádech i v neaktivovaném stavu. Na křivkách absorpčních koeficientů můžeme vidět dvě maxima ve vizuální oblasti u tohoto pigmentu v neaktivovaném stavu. Maximum na vlnové délce 420 nm je nutno považovat za artefakt, neboť v absorpčním spektru není toto maximum přítomno a navíc jak bude ukázáno dále, při započítání vlivu odrazu na rozhraní různě optických hustých prostředí toto maximum vymizí.

Změny spektrálních průběhů rozptylového koeficientu s dokládá graf na obr. č. 4.4.3.



Obr. č. 4.4.3.: Znázornění spektrálního průběhu vypočtených koeficientů rozptylu s

Je zde zřetelně vidět jednak nárůst rozptylu u materiálů potištěných neaktivovanými fotochromními pigmenty, jednak pokles tohoto koeficientu u aktivovaných pigmentů. To je způsobeno přítomností pigmentu na materiálu ve formě kapslí, jak dokumentují mikroskopické snímky na obr. č. 4.4.5.







Blue



Obr. 4.4.5.: Mikroskopické snímky fotochromních potisků pigmenty Photopia™ Matsui

Mikroskopické snímky potvrzují informace výrobce, že střední velikost kapslí se pohybuje okolo 5µm a u všech testovaných pigmentů je více méně shodná. Zároveň je možné vidět vliv poměrně vysoké koncentrace použitých pigmentů na celkové pokrytí textilního substrátu.

Jak již bylo uvedeno na rozdíl od grafů spektrálního průběhu absorpčního koeficientu *k*, v případě koeficientu *s* nedochází k posuvům minim rozptylu, pouze zde můžeme zaznamenat výrazné prohloubení křivek, tedy snížení koeficientu rozptylu na vlnových délkách odpovídajících absorpčním maximům jednotlivých měřených pigmentů. Zajímavým fenoménem je snížení koeficientu rozptylu u substrátu potištěného tzv. slepou tiskací pastou (pasta obsahující všechny chemikálie kromě fotochromního pigmentu). Tento efekt lze přičíst na vrub snížení chlupatosti příze, kdy odstávající vlákna jsou tiskací pastou adhezivně přilepena k tělu příze. Pro potvrzení této domněnky byla změřena optická porozita použitých textilních vzorků pomocí plochého scanneru firmy Hewlett – Packard HP ScanJet 5530 a transmisního nástavce HP ScanJet TMA. Pro vyhodnocení získaných snímků ve formátu tiff bez obrazové komprese a rozlišením 2400 DOI byl použit software ImageJ Fiji verze 1.48b.

Nejprve byl proveden převod do šedé škály a následné prahování na tzv. Černé pozadí, což znamená, že byl sledován podíl, respektive % zastoupení průsvitů testovanou textilií. Vzhledem ke konstantním podmínkám experimentu bylo použito fixní prahování v rozmezí 150-255 jednotek. Aby bylo možno pozorovat takto získanou optickou porozitu OP[%] s jednotlivými koeficienty získanými z K/M funkce byla použita metoda v kolorimetrii nazývaná

jako "Integ", neboli plocha pod křivkou příslušné funkce získané obdélníkovou metodou integrace obdobně jako rovnice č. 4.2.3 a rovnice č. 4.2.4.



Obr. č. 4.4.6 : Vztah mezi optickou porozitou OP a integrálními hodnotami rozptylového a absorpčního koeficientu pro textilie potištěné neaktivovanými pigmenty



Obr. č. 4.4.7.: Vztah mezi optickou porozitou OP a integrálními hodnotami rozptylového a absorpčního koeficientu pro textilie potištěné aktivovanými pigmenty

Z grafů na obrázcích č. 4.4.6 a č. 4.4.7 vyplývá, že vztah mezi optickou porozitou OP a koeficientem absorpce k je lineární. Dále byl potvrzen předpoklad, že substrát potištěný slepou tiskací pastou vykazuje nižší zaplnění, neboli vyšší porozitu. Jinými slovy, že tiskací pasta, resp. krycí polyakrylátový film adhezivně propojí jednotlivá vlákna příze použité v tkanině, tím se sníží počet odstávajících vláken způsobujících zastínění mezivazebných pórů.



Obr. č. 4.4.8: Znázornění spektrálního průběhu koeficientu absorpce k a absorbance změřené pomocí transmisní spektrofotometrie z 0,5% roztoku neaktivovaného pigmentu Photopia Blue v toluenu při 25°C

Již bylo uvedeno, že spektrální průběh zdánlivého koeficientu absorpce k u pigmentu Photopia Blue ukázal jako artefakt maximum na vlnové délce 420 nm, které nebylo naměřeno pomocí roztokové absorpční spektrofotometrie, jak dokumentují spektrální průběhy v grafu na obrázku č. 4.4.8. Zároveň je na spektrálním průběhu absorbance vidět již zmiňovaný vliv turbidity vyplavených aditiv přítomných v komerční formě pigmentu v úrovni A = 0,12.

V kapitole 4.3 byl na obrázku č. 4.3.5a diskutován rozbor průchodu paprsků třívrstvým médiem. Tento rozbor předpokládá paprsek světla dopadající pod určitým úhlem; při měření kolorimetrických parametrů fotochromních textilií však používáme osvit difúzním světlem pomocí integrační koule. Pro řešení tohoto problému můžeme použít známé Fresnelovy vzorce popisující chování světla na rozhraní dvou prostředí [111, 112]:

$$r_p = \frac{n_t \cos \alpha - n_i \cos \beta}{n_t \cos \alpha + n_i \cos \beta} = \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)}$$
(4.4.10)

$$t_p = \frac{2n_i \cos \alpha}{n_t \cos \alpha + n_i \cos \beta} = \frac{2 \cos \alpha \sin \beta}{\sin(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)}$$
(4.4.11)

$$r_{s} = \frac{n_{i} \cos \alpha - n_{t} \cos \beta}{n_{i} \cos \alpha + n_{t} \cos \beta} = -\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)}$$
(4.4.12)

$$t_s = \frac{2n_i \cos \alpha}{n_i \cos \alpha + n_t \cos \beta} = \frac{2 \cos \beta \sin \alpha}{\sin(\alpha + \beta)}$$
(4.4.13)

r je Fresnelův amplitudový koeficient odrazivosti a *t* je Fresnelův amplitudový koeficient propustnosti. Indexy *p* a *s* označují polarizaci v rovině dopadu a polarizaci kolmou k rovině dopadu. Úhel α je úhlem dopadu a β úhlem lomu, n_i a n_t jsou pak odpovídající indexy lomu.

Pokud Fresnelovu představu rozšíříme z jednopaprskového osvětlení na osvit difúzním světlem tak, že budeme uvažovat dva difúzní světelné toky – interní a externí. Dále předpokládáme vrstvu s izotropním indexem lomu n_2 ohraničenou médii s rovněž izotropními indexy lomu n_1 a n_3 , pak získáme odpovídající Fresnelovy koeficienty pro difúzní světlo r_d , r^*_d a o_d , pro které platí rovnice č. 4.4.14.



Obr. č. 4.4.9: Znázornění koeficientů odrazivosti při difúzním osvětlení Pro Fresnelovy koeficienty pro difúzní světlo r_d , r^*_d a o_d pak platí následující vzájemný vztah:

$$\frac{1-r_d}{n_1^2} = \frac{1-r_d^*}{n_2^2} = \frac{1-o_d}{n_3^2}$$
(4.4.14)

Je zřejmé, že pokud zadáme index lomu použitého textilního vlákna, obdržíme příslušný Fresnelův index pro vnější odraz r_{d}^* . U bavlny je transversální index lomu uváděn na úrovni 1.530 s variabilitou 0.003 podle pěstební oblasti [113]. Pokud budeme považovat index lomu vzduchu obklopujícího hypotetické bavlněné vlákno n_1 a $n_3 = 1$, pak můžeme schematicky znázornit průchod a odraz světla tímto vláknem pomocí následujícího obrázku:



Obr. č. 4.4.10: Znázornění charakteru prostupu a odrazu na modelovém bavlněném vláknu při difúzním osvětlení

Na základě výše uvedených modelových představ můžeme úpravou rovnic 4.3.2 a 4.3.4 pro difúzní osvětlení implikovat rovnice pro vnější odraz a prostup:

$$R_E = r_d^* + (1 - r_d^*)(1 - r_d) \cdot \frac{(1 - o_d R)R + o_d T^2}{(1 - o_d R)(1 - r_d R) - o_d r_d T^2}$$
(4.4.15)

$$T_E = \frac{(1 - r_d^*)(1 - o_d)T}{(1 - o_d R)(1 - r_d R) - o_d r_d T^2}$$
(4.4.16)

Rovnice č. 4.4.15 pro okrajový případ světlonepropustných – opacitních materiálů, kdy T = 0, přechází ve tvar známé Saundersonovy korekce [114]:

$$R_E = r_d^* + \frac{(1 - r_d^*)(1 - r_d)R}{(1 - r_d R)}$$
(4.4.17)

Bavlněná vlákna řadíme k dvoulomným soustavám a bylo uvedeno, že transverzální index lomu bavlněného vlákna se pohybuje okolo 1.530, axiální index lomu je vyšší. Jeho průměrná hodnota se pohybuje okolo 1.577 [113]. Při našem rozboru je ale nutno brát v úvahu, že index lomu je závislý nejen na teplotě, ale i na vlnové délce světla použitého při jeho stanovení [115]. Indexy lomu jsou tak obvykle vztaženy k Fraunhoferově D linii, což je čára sodíku na 589.3 nm a teplotě 25°C. Důvodem je častá praxe, kdy se jako světelný zdroj používá sodíková výbojka, která je u současných digitálních refraktometrů nahrazování LED 80

s interferenčním filtrem 589 nm. Vzhledem k tomu, že pro aplikaci výše uvedených korekcí bylo nutno získat data indexu lomu při různých vlnových délkách, byla tato závislost zjištěna experimentálně metodou Beckových linií [116, 117] na vědeckém mikroskopu NIKON Eclipse ME600P, kdy byla použita sada 31 roztoků α-monochlornaftalenu a kerosinu připravených dle metodiky uváděné Foxem [118]. Vlnová délka diaskopického osvětlení v mikroskopu byla upravována pomocí sady 16-ti interferenčních filtru Zeiss v rozsahu 400-700 nm, se spektrálním krokem 20 nm. Metoda Beckových linií vychází z předpokladu, že v případě, kdy imerzní kapalina má stejný index lomu jako měřená látka, v našem případě textilní vlákno, optické rozhraní, které je vidět v mikroskopu zmizí. V praxi však vlivem omezeného počtu roztoků s různými indexy lomu nedochází k ideálnímu maskování optického rozhraní. Proto se používá postup, kdy je sledován směr pohybu Beckových linií, resp. jeho změna, která tak indikuje rozmezí indexu lomů ve kterém se následně stanoví vlnová délka, při které se vlákno "ztratí" z obrazu. Následující tabulka dokumentuje výsledky měření indexu lomu u vláken bavlněné textilie použité jako podklad pro fotochromní textilie:

Vlnová délka	п
[nm]	T= 25°C±0,5
400	1.546±0,005
420	1.543±0,004
460	1.539±0,003
480	1.537±0,005
540	1.533±0,004
590	1.530±0,003
680	1.527±0,004

Tab. č. 4.4.1: Naměřené hodnoty indexu lomu bavlněného vlákna modifikovanou metodou Beckových linií

Vzhledem k tomu, že výše uvedenou metodou byly získány indexy lomu bavlněných vláken pouze ve specifických vlnových délkách, byla tato data proložena polynomem 3-tího stupně (viz. rovnice č. 4.4.18) a na základě tohoto modelu byly zbývající indexy lomy dopočítány tak, aby bylo dosaženo stejného spektrálního kroku jako při standardním měření odrazivosti, tedy 10 nm. S ohledem na charakter dat byla použita lineární regrese centrovaným polynomem třetího stupně:

$$n_{j} = B0 + B1^{*}(\lambda_{j} - \lambda_{c}) + B2^{*}(\lambda_{j} - \lambda_{c})^{2} + B3^{*}(\lambda_{j} - \lambda_{c})^{3}$$
(4.4.18)

kde λc je centrální vlnová délka a λj je j-tá vlnová délka, které přísluší vypočítaný index lomu nj.

Tento typ polynomu byl použit s ohledem na relativně malý počet bodů a s tím spojené problémy výpočtu vlastních čísel kovarianční matice. Získané hodnoty jednotlivých parametrů jsou uvedeny v následující tabulce společně se základními statistickými charakteristikami:

Centered third order polynomial (cubic)	Best-fit values	Std. Error	Goodness of Fit	-
B0	1.535	0.0001602	Degrees of Freedom	3
B1	-0.00007187	0.000002877	R square	0.9993
B2	2.211E-07	2.113E-08	Absolute Sum of Squares	2.128E-07
В3	-3.912E-10	1.888E-10	Sy.x	0.0002663
λ_{c}	510	-	AICc	-51.16

Tab. č. 4.4.2: Tabulka jednotlivých parametrů centrovaného polynomu třetího stupně charakterizující závislost indexu lomu bavlněného vlákna na vlnové délce

Na základě takto získaných hodnot indexu lomu bavlněného vlákna pro jednotlivé používané vlnové délky a tabelárních hodnot indexu lomu se shodným spektrálním krokem pro polyakrylátové filmy [119] byly korigovány vlivy vnějšího odrazu ve sledované soustavě vlákno, fotochromní pigment a krycí akrylátový film. Výsledkem je znázornění korigovaného spektrálního průběhu koeficientů absorpce k v grafu na obrázku č. 4.4.11.



Obr. č. 4.4.11: Znázornění korigovaného spektrálního průběhu koeficientů absorpce k

Absorpční maximum na vlnové délce 420 nm, které bylo v grafech na obrázcích č. 4.4.2 a 4.4.8 označeno za artefakt, zde není a je patrné, že jak aktivovaná, tak neaktivovaná forma pigmentu Photopia Blue mají v modrofialové oblasti obdobné průběhy směřující k maximu absorpce v UV oblasti spektra, obdobná situace je i u pigmentu Photopia Purple.

Aditivita Kubelka-Munkovy funkce, potažmo koeficientů absorpce a rozptylu umožňuje eliminovat jak vliv použitého podkladu – textilního substrátu, tak akrylátového filmu. Díky tomu lze určit změnu absorpce (v zahraniční literatuře je obvykle používána změna optické hustoty $\Delta OD_{\lambda max}$ [3, 4, 5, 21]) v absorpčním maximu pro jednotlivé pigmenty. Jak dokumentuje tabulka č. 4.4.3 hodnoty absorpčních maxim a změn optické hustoty určené pomocí modifikované metody dvoubarevného pozadí jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami nalezenými v literatuře, změřenými klasickou analytickou transmisní spektrofotometrií u čistých fotochromních pigmentů bez již zmiňovaných pomocných látek přítomných v komerčních formách fotochromních pigmentů.

Tab. č. 4.4.3: Hodnoty porovnání hodnot absorpčních maxim a změn optické hustoty ΔOD změřené pomocí absorpční spektrofotometrie (LITER) a změřené modifikovanou metodou dvoubarevného pozadí (MEASURED)

Testovaný pigment	λmax LITER	λmax MEASURED	ΔOD LITER	ΔOD MEASURED
Photopia Blue	605 [21]	610	0.9 [3]	0.91
Photopia Purple	568 [21]	570	0.8 [3]	0.77
Photopia Yellow	430 [21]	430	0.36 [21]	0.43

4.5 Kinetika barevné fotochromní změny

Již bylo uvedeno, že pro vyjádření kinetiky fotochromního jevu se zpravidla nejčastěji využívá Kubelka-Munkova (K/S) funkce. Z klasických spektrálních měření získáváme remisní data, která přepočtem převádíme na data K/S funkce, přičemž tak získáme hodnoty integrálu pod K/S funkcí odpovídající příslušné změně Intenzity odstínu v odpovídajícím čase osvitu popřípadě reverze fotochromní látky. Hodnota integrálu pod K/S funkcí je pak rovna Intenzitě I vyvíjeného odstínu v daném čase expozice či naopak daném čase ve fázi reverze, jak je vyjádřeno odvozením vzorců 4.2.3 a 4.2.4. V obou dvou případech (expozice tak i reverze) se jedná o kinetiku prvního řádu.

Uvedená data *K/S* funkce jsou znázorněna na obr. 4.5.1 a-c a jsou uvedená pro filtrované hodnoty *K/S* funkce bez vlivu substrátu a použitého aplikačního média, tedy i vlastní tiskací pasty bez pigmentu. I na datech *K/S* funkce je vidět konzistentnost v dominantní vlnové délce pro jednotlivé pigmenty Blue, Purple a Yellow. Z grafů a to zejména u pigmentu Photopia Purple a Blue je patrné i dobré rozdělení jednotlivých K/S křivek. Korektnost měření je patrná i z důvodu nekřížení se jednotlivých křivek K/S funkce při jednotlivých měřeních. Chyba křížení jednotlivých měření je dobře viditelná u grafu pro remisi a *K/S* funkci u pigmentu Yellow znázorněných na obr. č. 4.5.1 c.







Obr. č. 4.5.1 a-c : K/S data fotochromních pigmentů Blue –a, Purple –b, Yellow –c, snímané v sekundových intervalech s eliminací rozptylu na substrátu

Tato data jsou zde uvedena jen pro příklad a ukázku chybného měření, kterého by se měl experimentátor vyvarovat. Je to nejčastější chyba ke které dochází v průběhu měření, pokud nebereme v úvahu, jaký typ světelného zdroje je použit k expozici, tak jak tomu bylo v případě u

pigmentu Photopia Yellow, tedy pigmentů, které mají dominantní vlnovou délku posunutu k nižším vlnovým délkám. V takovém případě může dojít k překrývání spektra excitačního zdroje se spektrem měřeného pigmentu. Pak je nutné provézt úpravu měřícího světelného zdroje tak, aby počátek měřeného pásma byl posunut o $\Delta \lambda > 10$ nm a vizuální část remisních dat aproximovat. Parametry excitačního světelného zdroje hrají roli i z hlediska dosahovaných sytostí vybarvovaného odstínu, které jsou závislé na intenzitě expozice. Tedy řešíme příklad volby takového excitačního zdroje, který má dostatečnou intenzitu vyzařování ve vlnové délce, která právě má vliv na excitaci fotochromní změny a tedy změnu intenzity vybarvovaného odstínu. Obvykle jsou v takovýchto případech používány excitační lasery. Druhou možností je použití excitačního monochromátoru a pohyblivé mřížkové clony. Toto uspořádání pak umožňuje excitovat fotocitlivé materiály equienergetickým pseudo-monochromatickým zářením (polo šířka pseudo-monochromatického pásma je obvykle 50 nm), kdy jako základ je použita nejnižší energie zvoleného pásma vlnových délek a k ní jsou další pseudo-monochromatická pásma z hlediska intenzity upravována pomocí pohyblivé mřížkové clony tak, aby bylo dosaženo shodné energie s nejnižší energetickou úrovní zvoleného pásma vlnových délek, jak ukazuje schéma na obr. č. 4.5.2.



Obr. č. 4.5.2: Schéma uspořádání pohyblivé mřížkové clony a excitačního monochromátoru (spektrální průběh energie světelných zdrojů není equienergetický, ale závislý na použitém světelném zdroji – mřížkovou clonou lze spektrální průběh, resp. emitovanou energii ε vyrovnat)
 1 – světelný zdroj, 2 – monochromátor, 3 – eliminační štěrbina, 4 – mřížková clona

Jak ze schématu na obr. č. 4.5.2 vyplývá polychromatické světelné zdroje mají vlastní spektrální charakteristiku vyzařované energie ε . Pokud je použit monochromátor a štěrbina umožňující výběr příslušného pásu vlnových délek, pak v případě výběru spektrálního pásu s vyšší energií (případ dole) můžeme regulací polohy lamel u mřížkové clony snížit množství procházející energie na úroveň nejnižšího vybraného pásma z celkového intervalu vyzařovaných vlnových délek použitého světelného zdroje.

Vzhledem k tomu, že praktická měření ukázala [74] jako minimální množství dopadající zářivého toku pro iniciaci fotochromních textilií 0,836 W.m⁻² pro polychromatické pásmo UV-A, tedy od 315 - 400 nm, je nutné pro získání adekvátní odezvy například u xenonové výbojky 450 W nastavit šířku spektrálního pásma alespoň 50 nm jak ukazuje výpočet v příloze A.

Sledování samotné kinetiky fotochromní reakce je dobře viditelné z průběhu K/S funkce v závislosti na čase z grafu na obr. č. 4.5.3a-b. Jednotlivé body jsou průměrné hodnoty vypočtené z 10-ti násobného opakování jednotlivých měření v příslušných časech. Zde je možné pozorovat, že v daném čase se hodnota K/S funkce ustaluje na konstantní hodnotě s výjimkou pigmentu Photopia Yellow, kde k ustalování dochází až v čase 2 minut. Pokud dojde k situaci, že přestane excitační světelný zdroj působit, pak se ve fázi reverze vrací k původnímu odstínu a také K/S hodnoty se opět ustalují téměř na nulové hodnotě, opět s výjimkou pigmentu Yellow, kde k odbarvení dochází až po 7 minutách.



Obr. č. 4.5.3a: K/S data proložená modelem v závislosti na čase pro iniciační fázi-a



Obr. č. 4.5.3.b: K/S data proložená modelem v závislosti na čase pro reverzní fázi

Z průběhu závislosti K/S funkce lze odečítat také hodnoty veličin jako jsou poločas vybarvování, rychlostní konstanta atd. Statistickým zpracováním pak získáváme konkrétní hodnoty modelu funkce a z jednotlivých proměnných můžeme usuzovat na konkrétní chování fotochromního pigmentu v expoziční nebo reverzní fázi experimentu. Následující tabulka č. 4.5.1 ukazuje získané hodnoty modelu prokládané funkční závislosti K/S funkce na čase ve smyslu rovnic 4.2.3. a 4.2.4. Statistické zpracování probíhalo v programu GraphPad Prism 6.0. Souhrn jednotlivých chyb odhadu parametrů a další statistické údaje uvádí Příloha B této práce.

Tab. č. 4.5.1: Odhady parametrů modelu dle rovnic 4.2.3 a 4.2.4 fotochromní pigmenty Photopia Yellow, Blue a Purple

	Yellow exp	Yellow rev	Blue exp	Blue rev	Purple exp	Purple rev
10 [-]	-0.00128	0.05865	-0.00029	0.02139	0.000398	0.0835
∞ [-]	0.05871	0.00203	0.02241	-0.00002	0.08326	-0.00025
k [-]	0.04533	0.0675	0.1726	0.2953	0.09585	0.1217
t _{1/2} [s]	15.29	10.27	4.016	2.347	7.232	5.695

Odhady parametrů dle rovnice 4.2.3 ukazují, že expoziční fáze byla u všech tří testovaných pigmentů pomalejší než fáze reverzní. Toto zjištění je rozdílné od předchozích experimentů autorky [2] i od řady publikovaných prací [74]. Zde je nutno zdůraznit, že jednotlivé údaje jsou velmi závislé na použitém zářivém toku pro iniciaci fotochromní změny. Samotný údaj o použitém příkonu světelného zdroje je nedostatečný, neboť konkrétní zářivý tok je nutno počítat nejen s ohledem na spektrální složení zářivého toku světelného zdroje, ale i ve vztahu k použitým komponentám v optické cestě jak dokumentuje Příloha A této práce. Bohužel se v literatuře velmi často na tento údaj zapomíná, což značně komplikuje srovnávání výsledků z různých experimentálních uspořádání. V případě údajů uvedených v tabulce č. 4.5.1 jsou možné příčiny dvě. Za prvé je to ozářenost na hranici citlivosti testovaných textilií (103,5% minimální hodnoty). Druhou možností je tvorba supra molekulárních agregátů u uzavřených bezbarvých forem pigmentů, například u 5-ureido-3,3-diphenyl-3H -naphtho[2,1-b]pyranů [75].



Obr. č. 4.5.1: Supramolekulární agregace uzavřených forem naftopyranů

Příklad závislosti parametrů modelu jednofázového poklesu dle rovnice 4.2.4 na ozářenosti měřených vzorků uvádí tabulka č. 4.5.2 s tím, že jednotlivé hodnoty ozářenosti byly dosahovány pomocí přibližování vzorků ke světelným zdrojům přenosného solária Phillips HB311 a byly stanoveny tak, aby při jejich použití bylo dosaženo přibližně ekvidistantní změny barevné diference fotochromních textilií od bezbarvé formy po nejsytějšího vybarvení při rozdělení fotochromní změny na čtyři stupně. Interval ozářenosti mezi 0,83 a 18,25 W.m⁻² byl diskutován v disertační práci autorky [2] a proto nebyl již do těchto testů zařazen.

Ozářenost [W.m⁻²]	I ₀ [-]	/ ∞ [-]	k [-]	<i>t</i> _{1/2} [s]
0,83	0.056	0.0023	0.070	9.9
18,25	2.912	0.3479	0.017	40.8
42,28	3.812	0.5892	0.017	40.7
89,06	4.343	0.6693	0.015	45.9

Tab. č. 4.5.2: Odhady parametrů modelu dle rovnice 4.2.4 pro pigment Photopia Yellow při různých ozářenostech

 Tab. č. 4.5.3: Odhady parametrů modelu dle rovnice 4.2.4 pro pigment Photopia Blue při různých ozářenostech

Ozářenost [W.m⁻²]	I ₀ [-]	/ ∞ [-]	k [-]	<i>t_{1/2}</i> [s]
0,83	0.021	0.0001	0.295	2.3
18,25	0.954	0.1203	0.194	3.6
42,28	2.578	0.1537	0.108	6.4
89,06	4.414	0.1679	0.107	6.5

Tab. č. 4.5.4: Odhady parametrů modelu dle rovnice 4.2.4 pro pigment Photopia Purple při různých ozářenostech

Ozářenost [W.m ⁻²]	I ₀ [-]	<i>I</i> ∞ [-]	k [-]	<i>t</i> _{1/2} [s]
0,83	0.084	-0.0002	0.122	5.7
18,25	6.044	0.0740	0.071	9.7
42,28	8.460	0.0641	0.067	10.3
89,06	13.320	-0.0991	0.030	23.5

Z uvedených hodnot je patrné, že pigment Photopia Yellow vykazuje pomalejší kinetiku návratu do bezbarvé fáze. V literatuře [76-83] je pro případy chromenů diskutován biexponenciální pokles reverzní fáze, který je zapříčiněn vyšší stabilitou jednoho z izomerů chinoidní formy chromenů. Z tohoto důvodu byl v software GraphPad Prism 6.0 proveden test zda naměřeným datům při vyšších ozářenostech lépe vyhovuje jednofázový model podle rovnice 4.2.4, nebo model dvoufázový podle rovnice 4.5.1.

$$I = I_0 + \left[(I_{\infty} - I_0) \cdot (P_f \cdot 0, 01) \right] \cdot e^{-k_f t} + \left[(I_{\infty} - I_0) \cdot \left[(100 - P_f) \cdot 0, 01 \right] \right] \cdot e^{-k_s t}$$
(4.5.1)

kde P_f je procentuální zastoupení rychlé části reverzní fáze k_f je rychlostní konstanta rychlé části reverzní fáze k_s je rychlostní konstanta pomalé části reverzní fáze

K testování hypotézy zda je model podle rovnice 4.2.4 vhodnější než model podle rovnice 4.5.1 byl použit F-test a Akaikeho informační kritérium. Výsledné hodnoty jednotlivých parametrů podle rovnic jsou uvedeny v Příloze C této práce. U pigmentů Photopia Yellow a Blue se jako vhodnější jeví použití dvoufázového modelu podle rovnice 4.5.1, u pigmentu Photopia Purple je to naopak jednofázový model podle rovnice 4.2.4. Pravděpodobným důvodem jsou rozdíly v chemické struktuře testovaných pigmentů.

Výrobce pigmentů Photopia - firma Matsui dosud neuvolnil přesné informace o chemických strukturách fotochromních pigmentů ve svých komerčních produktech, nicméně reverzní analýza spektrálních dat a fyzikálně chemických parametrů spolu s literárními odkazy [84, 85] ukazuje na to, že pigment Yellow je založen na 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran, pigment Blue je pravděpodobně 1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-(3H)naphtho(2,1-b)(1,4)-oxazine] a pigment Purple 5-chloro-1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-(3H)naphtho(2,1-b) (1,4)-oxazine], viz. schémata na obr. č. 4.5.5:



Je zřejmé, že rozdíl mezi pigmenty Photopia Blue a Purple spočívá v přítomnosti atomu chlóru na 5-té poloze indolinu jako elektron donorového auxochromu způsobujícího hypsochromní posuv λ_{max} z 610nm na 570nm (například obr. č. 4.3.9, nebo 4.3.13,atd.), resp.

568 nm dle Bamfielda [21]. S ohledem na to je pravděpodobné, že pro určení bi-exponenciálního charakteru u pigmentu Photopia Purple je nutno použít měřící systém s kratším skenovacím intervalem, neboť doba života transoidních isomerů bude vlivem přítomnosti chlóru ve struktuře podstatně kratší než u zbývajících dvou sledovaných pigmentů.

Pokud provedeme rozbor pravděpodobného průběhu fotochromní reakce u spiroindolinooxazinů lze říci, že důležitou roli hraje délka vazby mezi C_{spiro}-O, která je delší než jaká byla pozorována u jiných cyklických struktur. Standardní délka vazby mezi uhlíkem a kyslíkem je 1.43 Å, práce jako [86, 87, 88] ukázaly, že v případě vazby mezi spiro uhlíkem a kyslíkem se vzdálenost pohybuje mezi 1.463-1.501 Å. Výsledné napětí vede k roztržení této vazby, přičemž teoreticky může vzniknout 8 izomerů chinoidní formy fotomerocyaninu jak ukazuje obrázek č. 4.5.6:



Obr. č. 4.5.6 Chinoidní formy 1,3,3-trimetylspiro[indolino-2,3'-(3H)nafto(2,1-b)(1,4)-oxazinu]

Cisoidní izomery (V-VIII) jsou vlivem sterických zábran nestabilní, a proto je většina prací zaměřena na transoidní izomery (I-IV) [89].

Vrátíme-li zpět k průběhu fotochromní reakce můžeme využít schématu na obrázku č. 4.5.7, kde je uveden pravděpodobný mechanismus fotochromní reakce u spiroindolinooxazinů.

Práce [90 – 94] ukazují, že nejprve dochází vlivem singletní excitace k tvorbě přechodového produktu X*, který se následně rozpadá na řadu izomerů.



Obr. č. 4.5.7 Pravděpodobný mechanismus fotochromní reakce spiroindolinooxazinů

В

Nakamura a další [95, 96, 97] ukázali, že při použití ab initio výpočtů za

a) většina izomerů konverguje k planárnímu uspořádání;

b) nejstabilnější formou je TTC (II) fotomerocyaninu;

c) elektrostatické interakce mezi centrálním vodíkem a kyslíkem karbonylové skupiny přispívají ke stabilitě CTC (I) a TTC (II) izomerů;

d) odpudivé síly mezi centrálním vodíkem a nejbližším vodíkem naftalenu jsou příčinou destabilizace CTT (III) a TTT (IV) izomerů.

Tyto výpočty byly následně potvrzeny i ¹H NMR analýzou osvícených vzorků ochlazených na teplotu -45°C [97].

Fotochromní reakci v případě pigmentu Photopia Blue, tedy 1,3,3-trimetylspiro[indoline-2,3'-(3H)nafto-(2,1-b)(1,4)-oxazinu], adekvátně i u pigmentu Photopia Purple, lze proto zjednodušit do schématu na obrázku č. 4.5.8, kde dochází tvorbě pouze dvou stabilních forem transoidních izomerů s rozdílnými rychlostními konstantami zpětné konverze do původní bezbarvé formy, což má za následek zmíněný bi-exponenciální průběh reverzní kinetiky [98].



Obr. č. 4.5.8 Zjednodušené schéma fotochromní reakce 1,3,3-trimetylspiro[indoline-2,3'-(3H)nafto(2,1-b)(1,4)-oxazinu] – Photopia Blue

Třetí testovaný pigment Photopia Yellow řadíme do kategorie chromenů s tím, že struktury na bázi 3H-naphtho[2,1-b]pyranu oproti pigmentům na bázi 2H-naphtho[1,2-b]pyranu mají vyšší barevnou vydatnost, ale výrazně pomalejší reverzní fázi, jak bylo uvedeno v teoretické části této práce. U textilních vzorků potištěných tiskací pastou s pigmenty na bázi

3H-naphtho[2,1-b]pyranu byl autorkou naměřen v extrémních případech čas reverzní fáze až 48 hodin. V případě pigmentu Photopia Yellow NMR analýza ukázala, že v nepolárních rozpouštědlech se během fotochromní reakce 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyranu přednostně vytváří dva transoidní isomery chinoidní formy, jak ukazuje schéma na obr. č. 4.5.9 [78, 99, 100]:



Obr. č. 4.5.9: Schéma fotochromní reakce 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran za vzniku dvou trans (TT) a cis transoidních (TC) struktur

Proto i u tohoto pigmentu byl indikován dvoufázový exponenciální pokles odpovídající kombinaci dvou transoidních struktur s rozdílnými rychlostmi zpětné cyklizace do bezbarvé formy.

5. ZÁVĚR

Cílem habilitační práce bylo ukázat a provést studii chování vybraných fotochromních pigmentů aplikovaných tiskem na textilním substrátu s využitím Jablonského diagramu pro objasnění jejich fotochromního chování a také popsat změnu barvy či intenzity odstínu (tedy změnu kinetického chování během fotochromní změny) ve vybraných kolorimetrických soustavách. Dále se zamyslet nad aspekty popisu fyzikálních vlastností, zejména pak kolorimetrických a spektrálních dat a diskutovat výhody či nevýhody použití jednotlivých standardizovaných postupů v kolorimetrické praxi, které jsou dosud primárně zaměřeny na klasická barviva nebo pigmenty.

Fotochromní jev je znám poměrně dlouhou dobu, nicméně komerční využití je zatím soustředěno v podstatě na dvě hlavní oblasti a sice na přepisovatelná optická datová média jako jsou CD-RW, DVD-RW a podobně, druhou typickou aplikační oblastí je využití změny optické hustoty u brýlových čoček, kdy technologie jako Heliovar nebo Transition našly uplatnění především u multifokálních čoček, či brýlí korigujících myopii . V oblasti textilních aplikací lze využití fotochromismu vidět především v designové oblasti. Využití fotochromního jevu pro indikaci intenzity dopadajícího UV záření je proto možno považovat za jeden z hlavních přínosů autorky, včetně analýzy teoretických aspektů fotochromního chování finalizovaných fotochromních substancí.

Jak bylo ukázáno v této habilitační práci současné fotochromní pigmenty nejsou jen samotnými chemickými jedinci - strukturami vyrobenými v určité čistotě, ale jedná se o komplexní soustavu zahrnující jak fotochromní pigment, tak další komponenty zajišťující jednak zvýšenou odolnost vůči cyklickému osvětlování, ale také i zvýšenou sytost výsledného odstínu. Typickou ukázkou je použití skrytých aminů obvykle označovaných jako HALS (hindered amine light stabiliser) jako jsou deriváty kyseliny sebakové (např. bis(2,2,6,6-tetramethyl-4piperidinyl)sebacate), či polykondenzační produkty piperidinu (např. poly[{6-(1,1,3,3tetramethylbutyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-diyl} {(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino}hexamethylene 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino]). Díky těmto skrytým aminům jsou suspendovány volné radikály vznikající při T-T excitaci fotochromních substancí a které mají za následek rozklad chromogenu fotochromního pigmentu. Alternativně k těmto skrytým aminům lze použít vybrané UV absorbéry, které mají schopnost absorbovat kyslík způsobující foto oxidaci fotochromního pigmentu. Typickou ukázkou vlivu oxidace na fotochromní substance je například změna barvy v neaktivovaném stavu pigmentu - hnědnutí 3,3,5,6-tetramethyl-1propylspiro[indoline-2,3'[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazinu], jež autorka diskutovala ve své disertační práci [2]. Zároveň je komerční fotochromní substance, či kompozice v současné době

obvykle enkapsulována, aby ji bylo možno aplikovat řadou technologických postupů používaných v nátěrových hmotách, při výrobě plastů či potisku nebo barvení textilií.

Přínos práce spočívá v zahrnutí měření absorpčního a rozptylového koeficientu samotného substrátu, substrátu s aplikačním médiem pro fotochromní pigment, kterým byla klasická pigmentová záhustka, vhodná pro tyto účely. Získaná data byla pak použitá k filtrování dat absorpčních a rozptylových koeficientů samotných použitých fotochromních pigmentů a sledování vlivu podkladu a aplikačního média na výsledný barevný efekt.

Autorčin přínos v habilitační práci je diskuse k použité metodice měření těchto koeficientů pomocí vybraných podkladových etalonů o známých hodnotách spektrálních součinitelů odrazivosti. Pro srovnání byla originální metodika filtrování dat použita i pro získání absorpčních koeficientů běžně používaných komerčních reaktivních barviv, kde tyto koeficienty byly získány zároveň klasickým postupem pomocí absorpční spektrofotometrie.

Protože se jedná o translucentní struktury s aplikovanými disperzními částicemi pomocí klasické pigmentové záhustky, byla rovněž sledována závislost mezi porozitou a absorpčními i rozptylovými koeficienty, kde byla zjištěna nepřímá závislost mezi porozitou a absorpčními koeficienty a to v jak aktivované, tak i v neaktivované formě.

Jedním z cílů práce a také autorčina snaha bylo ukázat možnost standardizace měření těchto speciálních fotochromních pigmentů vzhledem k častějšímu používání v praxi a možnost kontroly kvality výstupu s ohledem na barevnost při výrobě výrobků s aplikovanými fotochromními barvivy či pigmenty za využití zmíněných vybraných standardizovaných barevných prostorů, jako jsou prostory CIE XYZ, CIE Lab, CIE LCh a CIE CAM02. Jak prokázala analýza jednotlivých kolorimetrických soustav, původní kolorimetrická soustava CIE XYZ, resp. kolorimetrický trojúhelník CIE xy neumožňuje jednoduchou a jednoznačnou analýzu výsledků, neboť výsledky ovlivňuje poloha bodu nepestrosti, která je ovlivněna spektrálním složením použitého osvětlení. Nutnost dílčích korekcí na polohu bodu nepestrosti a zabarvení substrátu vyhodnocení dynamiky barevné změny zbytečně komplikuje. Vzhledem k tomu, že analýza kolorimetrických dat v soustavě CIECAM naopak ukázala, že díky chromatické adaptaci v této soustavě dochází u fotochromních materiálů pouze ke konstantnímu fázovému posuvu a je tedy možno říci, že vyhodnocování kvalitativních parametrů lze i nadále provádět v obvyklé kolorimetrické soustavě CIELAB, resp. v její odvozené soustavě CIELCH.

V oblasti standardizace je nutno uvést, že autorka práce připravila interní normy [106,107] včetně návrhu přípravy technického výboru mezinárodní komise pro osvětlování CIE, v jejíž gesci standardizace postupu v oblasti kolorimetrie spočívá. Vzhledem k tomu, že vlastní měření ovlivňují parametry jako spektrální distribuce a zářivost světelného zdroje, teplota, čas expozice je nutné vzít na vědomí, že tím se liší i energie, kterou fotochromnímu systému

dodáváme. Do této doby bylo možno sledovat tyto parametry pouze v čase opadávání fotochromního efektu, ale autorčin přístup toto dovoluje i pro fázi expozice. Jak ukazují data měření uvedená v této práci například ozářenost zdrojem o vhodné spektrální distribuci ovlivňuje velmi výrazně základní výsledky měření jako je poločas barevné změny, odhad času návratu systému do základního stavu atd. Z toho důvodu standardizace určuje podmínky měření fotochromních systémů tak, aby výsledky jednotlivých laboratoří byly vzájemně srovnatelné. Základní koncepce standardizace vychází z očekávaných podmínek využívání fotochromních systémů, tedy využití slunečního záření pro aktivaci barevné fotochromní změny na flexibilních textilních senzorech. Jinými slovy světelné zdroje používané pro standardní měření fotochromních materiálů by měly být simulátory denního světla ve smyslu normy CIE 15.3 Colorimetry [105]. V současné době podmínkám této normy nejlépe vyhovují kontinuální xenonové výbojky opatřené příslušnými filtry. Dalším parametrem souvisejícím s použitým osvětlením je ozářenost měřeného vzorku. V příloze této práce je uveden obvyklý postup výpočtu ozářenosti s ohledem na technickou znalost parametrů světelného zdroje a konstrukce měřícího přístroje. Vzhledem k tomu, že sluneční ozářenost v UV-A oblasti odpovídá 44,91 $W.m^{-2}$ je nutno adekvátně nastavovat i světelné zdroje měřících přístrojů – v případě měřícího systému Photochrom byla používána ozářenost 42,28 W.m⁻². Autorka v této práci dokumentuje, že v případě použití vyšších ozářeností dochází k signifikantní změně kolorimetrických parametrů.

Spolu s vlivem ozářenosti na měřená data u fotochromních pigmentů bylo v práci ukázáno, že dva s testovaných pigmentů během reverzní fáze vykazují bi-exponenciální charakteristiku poklesu, což je v souladu s analýzou mechanizmu fotochromního jevu u spiroindolinooxazinů. Křížová analýza literárních odkazů potvrdila, preferenční výskyt dvou transoidních forem vzniklých fotoproduktů (fotomerocyaniny a chinoidní formy), které mají rozdílné rychlostní konstanty a to vede na dvě fáze poklesu během reverzní reakce fotochromního systému. V případě třetího testovaného pigmentu (Photopia Purple) je pravděpodobné, že i zde může docházet k dvoufázovému poklesu, nicméně tento nebyl indikován s ohledem na možnosti použité měřící techniky. Pravděpodobnou příčinou je vliv elektron donorového auxochromu na pozici 5 indolinové části chromogenního systému fotochromního pigmentu a z toho vyplývající nižší aktivační energie nutné k zpětné cyklické reakci, jak ukázala autorka ve své publikaci [108]. Lze proto konstatovat, že autorčin přístup a provedený rozbor naměřených kinetických dat testovaných pigmentů přispěl k objasnění mechanizmů probíhajících u fotochromních systémů jak ve fázi expozice, tak i během fáze reverze.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Vik, M., Viková, M., Equipment for monitoring of dynamism of irradiation and decay phase photochromic substances (in Czech) Czech Patent no.: PV 2007- 858 PS3546CZ
- (2) Viková, M.: Photochromic Textiles, Thesis 2011, Heriot-Watt University Edinburg, Galashiels
- (3) Crano, J. C. & Guglielmetti, R. J., editors, Organic Photochromic and Thermochromic compounds, Vol 1: Main photochromic families, Plenum Press, New York (1999).
- (4) Crano, J. C. & Guglielmetti, R. J., editors, Organic Photochromic and Thermochromic compounds, Vol 2: Physicochemical studies, Biological Aplication and Thermochromism, Plenum Press, New York (1999).
- (5) Bouas-Laurent, H., Dürr, H., Organic Photochromism, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 4, pp. 639–665, (2001)
- (6) Smets, G., Braeken, J., Irie, M., *Photochemical Effects in Photochromic Systems*, Pure & Appi. Chem., Vol.50, pp. 845–856, (1978)
- (7) Alfimov, M.V., O.A. Fedorova, and S.P. Gromov, *Photoswitchable molecular receptors*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158(2-3): p. 183-198, (2003)
- (8) Kelly, T.R., H. De Silva, and R.A. Silva, Unidirectional rotary motion in a molecular system, Nature, 401(6749): p. 150-152, (1999)
- (9) Ahmed, S.A., *Photochromism of dihydroindolizines Part VI: synthesis and photochromic behavior of a novel type of IR-absorbing photochromic compounds based on highly conjugated dihydroindolizines*, J. of Phys. Org. Chem., 19: p. 402-414, (2006)
- Li, J., G. Speyer, and O.F. Sankey, *Conduction Switching of Photochromic Molecules*.
 Physical Review Letters, 93: p. 248302, (2004)
- (11) Janus, K., Koshets, I.A., S Sworakowski, J., Nespurek, S., An approximate non-isothermal method to study kinetic processes controlled by a distribution of rate constants: the case of a photochromic azobenzene derivative dissolved in a polymer matrix, J. Mater. Chem., 12, 1657, (2002)
- (12) Nespurek, S., Toman, P. Sworakowski, J., Charge carrier transport on molecular wire controlled by dipolar species: Towards light-driven molecular switch, Thin Solid Films, 438-439: p. 268-278, (2003)
- (13) Christie, R.M., Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry (2001)
- (14) Nassau, K., The Physics and chemistry of color, J. Wiley and Sons, Inc., 2nd ed, New York(2001)

- (15) Bordo, V.G., Rubahn, H.G., Optics and spectroscopy at surfaces and interfaces, Wiley VCH, Weinheim, (2005)
- (16) Dürr, H., Bouas-Laurent, H., Photochromism, Molecules and systems, Elsevier, New York, (1990)
- (17) Gerhardt, G.E., Township, W.: Single and Double Energy Transfer in Triplet-Triplet Photochromic Composition, United States patent nu. 3,725, 292 (1973)
- (18) Mancheva, I., Zhivkov, I., Nešpůrek, S., *Kinetics of the Photochromic Reaction in a Polymer Containing Azobenzene Groups*, J. Opt. Adv. Materials, Vol. 7, 253-256, (2005)
- (19) Kühn, D., Balli, H., Steiner, U.E., *Kinetic study of the photodecoloration mechanism of an inversely photochromic class of compounds forming spiropyran analogues*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 61, 1, 99-112, (1991)
- (20) Coelho, P.J., Salvador, M.A., Heron, B. M., Carvalho, L.M., *Spectrokinetic studies on new bi-photochromic molecules containing two naphthopyran entities*, Tetrahedron 61, 11730–11743, (2005)
- (21) Bamfield, P., Chromic phenomena, Technological Applications of Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2001)
- (22) Liu, R.S.H., Hammond, G.S., Photochemical Reactivity of Polyenes. From Dienes to Rhodopsin; from Microseconds to Femtoseconds, Photochem. Photobiol. Sci., 2, 835 844, (2003)
- (23) Ostrovskii, M. A., Fedorovich, I.B., *Photochemical transformations of the visual pigment rhodopsin*, J. Quantum Electron. 8 1274-1278, (1978)
- (24) Suzuki, T., Callender, R.H., Primary Photochemistry and Photoisomerization of Retinal at 77⁰K in Cattle and Squid Rhodopsins, Biophys. J. 34, 5, pp. 261-270, (1981)
- (25) Nishioku, Y., Hirota, N., Nakagawa, M., Tsuda, M., Erazima, M., The energy and dynamics of photoreaction intermediates of Octopus rhodopsin studied by the transient grating method, Anal. Sci, 17, 323-325, (2001)
- (26) Kandori, H., Shichida, Y., Yoshizawa, T., *Photoisomerization in Rhodopsin*, Biochemistry, Vol. 66, 11, 1197-1209, (2001)
- (27) Yan, M., Manor, D., Weng, G., Chao, H., Rothberg, L., Jedju, T. M., Alfano, R. R., Callender, R.H., Ultrafast spectroscopy of the visual pigment rhodopsin, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 88, 9809-9812, (1991)
- (28) Liu, R.S.H., Colmenares, L.U., The molecular basis for the high photosensitivity of rhodopsin, PNAS 9, vol. 100, 25, 14639–14644, (2003)
- (29) Han, M., Groesbeek, M., Sakmar, T.P., Smith, S.O., *The C9 methyl group of retinal interacts with glycine-121 in rhodopsin*, Proc. Natl. Acad. Sci. Vol. 94, 13442–13447, (1997)

- (30) Nakanishi, K., Photochemical studies of visual pigments, Pure & Appl. Chem., Vol. 49, 333-339, (1977)
- (31) Birge,R.R., Gillespie, N.B., Izaguirre, E.W., Kusnetzow, A., Lawrence, A.F., Singh, D., Song, Q.W., Schmidt, E., Stuart, J.A., Seetharaman, S., Wise, K.J., *Biomolecular Electronics: Protein-based associative processors and volumetric memories*, J. Phys. Chem. *B*, 103, pp. 10746-10766, (1999)
- (32) Lovrien, R., Waddington, J. C. B., *Photoresponsive Systems I. Photochromic Macromolecules*, J. Amer. Chem. Soc. 86, pp. 2315-2322, (1964)
- (33) Cojocariu, C., Rochon, P., *Light-induced motions in azobenzenecontainingpolymers*, Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 7–8, pp. 1479–1497, (2004)
- (34) Maafi, M., Useful Spectrokinetic Methods for the Investigation of Photochromic and Thermo-Photochromic Spiropyrans, Molecules 13, pp. 2260-2302, (2008)
- (35) Tatewaki, H., Baden, N., Momotake, A., Arai, T., Erazima, M., *Dynamics of Water-Soluble Stilbene Dendrimers upon Photoisomerization*, J. Phys. Chem. B 108, 12784-12789, (2004)
- (36) Wehrle, B., Limbach H.H., *NMR study of Environment Modulated Proton Tautomerism in Crystalline and Amourphous Phatlocyanine*, Chem. Physics 136, pp.223-247 (1989)
- (37) Dürr, H., *A new photochromic system potential limitatir and perspectives*, Pure & Appl. Chem., 62, 8, pp. 1477-1482, (1990)
- (38) Cicogna, F., Ingrosso, G., Lodato, F., Marchetti, F., Zandomeneghi, M., *9-anthroylacetone and its photodimer*, Tetrahedron 60, pp. 11959–11968, (2004)
- (39) Thornton, W. A.: Toward a more accurate and extensible colorimetry. Part II. Discussion. Color Res. Appl. 17, 162–186 (1992).
- (40) Thornton, W. A.: Toward a more accurate and extensible colorimetry. Part III. Discussion (continued). Color Res. Appl. 17, 240–262 (1992).
- (41) Thornton, W. A.: Toward a more accurate and extensible colorimetry. Part IV. Visual experiments with bright fields and both 10O and 1.3O field sizes. Color Res. Appl. 22, 189–198 (1997).
- (42) Thornton, W. A. and Fairman, H.S.: Toward a more accurate and extensible colorimetry. Part V. Testing visually matching pairs of lights for possible rod participation on the Aguilar–Stiles model. Color Res Appl. 23, 92–103 (1998).
- (43) Thornton, W. A.: Toward a more accurate and extensible colorimetry. Part VI. Improved Weightingn Functions. Preliminary Results. Color Res Appl. 23, 226–233 (1998).
- (44) Křížek, F.: Od černobílé k barevné televizi, NADAS, Praha (1977).
- (45) McLaren, K.: Tex. Chem. Col. 5 (1973), 8, 31-37
- (46) Coates, E., Rigg, B. : J. Soc. D. Col. 89 (1973), 8, 297-299

- (47) Morton, T.H.: J. Soc. D. Col. 90 (1974), 4, 136-137
- (48) Terstiege, H. : Die Farbe 39 (1993), 1-6, 253-276
- (49) McLaren, K., Rigg, B.: J. Soc. D. Col. 93 (1977), 11, 428-429
- (50) McLaren, K. . Color Res. Appl. 5 (1980), 139-143
- (51) Séve, R. : Die Farbe 39 (1993), 1-6, 277-284
- (52) McLaren, K.: Rev. of Prog. in Coloration 3 (1972), 3-9
- (53) McLaren, K.: J. Soc. D. Col. 97 (1981), 12, 498-503
- (54) McLaren, K., Rigg, B. : J. Soc. D. Col. 92 (1976), 9, 337-338
- (55) McLaren, K. : J. Soc. D. Col. 92 (1976), 9, 338-341
- (56) Huntsman, J.R. : Color Res. Appl. 14 (1989), 1, 41-43
- (57) Séve, R.: Color Res. Appl. 16 (1991), 3, 217-218
- (58) Stokes, M. ,Brill, M.H. : Color Res. Appl. 17 (1992), 6, 410-411
- (59) Vik,. M.: Výpočty barevných rozdílů, Skriptum TU Liberec, 2003/
- (60) Schanda, J.:Colorimetry: Understanding the CIE System, CIE Central Bureau, CIE 2006
- (61) Ohta, N., Robertson A.R.,: Colorimetry, Fundamental Aplikatons, Wiley 2006
- (62) Technical report a review of chromatic adaptation transforms, CIE2004-12-29
- (63) Kubelka, P., Munk, F., *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Zeits. F. techn. Physik, (12):593-601, (1931)
- (64) Judd, D.B., Wyszecki, G., Color in Bussiness, Science, and Industry, Third edition, John Wiley and Sons, New York, (1975)
- (65) Green, P., MacDonald, L., Colour Enginering, John Wiley and Sons, (2002)
- (66) Kubelka, B., New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, J.Opt.Soc.Am. 38, 448-457, (1948)
- (67) Kubelka, B., New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part II, J.Opt.Soc.Am. 44, 330-335, (1954)
- (68) Viková, M., Visual Assessment UV Radiation by Colour Changeable Textile Sensors, AIC 2004, Color and Paints, the Interim Meeting of the International Color Association, Porto Alegre 1-5. November 2004, Brasil
- (69) Viková, M., Vik, M., Accurate measurement photochromic materials, 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec, 2007
- (70) Viková, M., Vik, M., Measurement of photochromic textiles, ISOP07, Vancouver, Canada 7-10 Oct., 2007
- (71) Viková, M., Selected problems of measurement of photochromic colorants, Book of papers AIC Colour 05 - 10th Congress of the International Colour Association, Granada, p.1135-1138, 2005

- (72) Viková, M.:, Methodology of measurement of photochromic materials, chapter 15. in book: Somani, P.R., editor, *Chromic Materials, Phenomena and their Technological Applications*, 509 - 536, Applied Science Innovations, New Delhi 2010, ISBN 978-81-906027-1-6
- (73) Viková, M., Vik, M.: Colorimetric Properties of Photochromic Textiles, Applied Mechanics and Materials Vol. 440 (2014) pp 260-265, Switzerland, ISSN: 1662-7482
- (74) Ramamurthy, V. ; Schanze, K.S.: *Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media*, January 29, 2003 by CRC Press, pp. 352-404
- (75) Sallenave, X., Delbaere, S., Ahmed, S., Vermeersch, G., Pozzo, J.L.: 5-Ureido-3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyrans: Photoswitchable self-assembling architectures, *International Journal of Photoenergy*, vol. 6, 2004, pp. 169-173
- (76) Oliveira, M.M., Salvador, M.A. Coelho, P.J., Carvalho, L.M.: New benzopyranocarbazoles: synthesis and photochromic behavior, *Tetrahedron*, Vol 61, Issue 7, 14 February 2005, Pages 1681–1691
- (77) Kosa T, Sukhomlinova L, Su L, Taheri B, White TJ, Bunning TJ.: Light-induced liquid crystallinity, *Nature* 2012 May 16;485(7398):347-9. doi: 10.1038/nature11122
- (78) Delbaere, S., Micheaub, J-C., Teralc, Y., Bochu, C., Campredonc, M., Vermeersch, G.: NMR Structural and Kinetic Assignment of Fluoro-3H-naphthopyran Photomerocyanines, *Photochemistry and Photobiology* 74(5):694-699. 2001
- (79) Delbaere, S., Luccioni-Houze, B., Bochu, C., Teralc, Y., Campredonc, M., Vermeersch, G.: Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3H-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 1153-1158
- (80) Jockusch, S., Turro, N.J., Blackburn, F.R.: Photochromism of 2*H*-Naphtho[1,2-b]pyrans: A Spectroscopic Investigation, J. Phys. Chem. A 2002, 106, 9236-9241
- (81) Pan, G., Wei, J., Zhu, A., Ming, Y., Fan, M., Yao, S.: Photochromic properties and reaction mechanism of naphthopyran, Science in China (series B), Vol. 44, no. 3, 276-282
- (82) Salvador, M.A., Coelho, P.J., Burrows, H., Oliveira, M.M, Carvalho, L.M.: Studies under Continuous Irradiation of Photochromic Spiro[fluorenopyran-thioxanthenes], *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 87 (2004), 1400-1410
- (83) Pardo, R., Zayat, M., Levy, D.: Photochromic organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 672–687
- (84) Kamada, M., Suno, H., Maeda, T., Hosikawa, R.: Reversibly variable color patterning composition for synthetic resin articles, Patent US5431697 A, č. žádosti US 08/255,999, datum priority 14. červen 1993, stav poplatků: nezaplaceno
- (85) Kamada, M., Suefuku, S.: Photochromic materials, Patent US5208132, č. žádosti US 07/828,951, datum priority 2. říjen 1992, stav poplatků: zaplaceno

- (86) Aoto M, Nakamura S, Meada S, Tomotake Y, Matsuzaki T, Murayama T. MRS. International Meeting on Advanced Materials 1989; 12:219.
- (87) Aldoshin SM, Chuev II, Filipenko OS, Utenyshev AN, Lokshin V, Laregenie P, Samat A, Guglielmetti R. Russian Chemical Bulletin, 1998; 47:1089
- (88) Chamontin K, Lokshin V, Guglielmetti R, Samat A, Pepe G.: 4-Methylspiro[4-azahomoadamantane-5,3'-[3'H]naphth[2,1-b][1,4]oxazine], a New Photochromic Spirooxazine Acta Crystallographica Section C 1998:670
- (89) Christie R.M, Agyako CK, Mitchell K.: An Investigation of the Electronic Spectral Properties of the Merocyanines Derived from Photochromic Spiroindolinonaphth[2,1-b][1,4]oxazines, *Dyes and Pigments* 1995; 29:241
- (90) Schneider S, Mindi A, Elfinger G, Melzig M. Ber. Bunsen-Ges. Physical Chemistry, 1987;91:1222
- (91) Schneider S. Zeitschrift für Physical Chemie 1987;154:91.
- (92) Tamai N, Masuhara H. Chemical Physics Letters 1992;191:189
- (93) Pottier E, Dubest R, Guglielmetti R, Tardieu P, Kellmann A, Tfibel F, Levoir P, Aubard J. Helvetica Chemica Acta 1990;73:303.
- (94) Kellmann A, Tfibel F, Dubest R, Levoir P, Aubard J, Pottier E, Guglielmetti R.: Journal of Photochemistry and Photobiology A 1989;49:63.
- (95) Maeda, S. In: Crano, J. C. & Guglielmetti, R. J., editors, Organic Photochromic and Thermochromic compounds, Vol 1: Main photochromic families, Plenum Press, New York (1999), pp. 85-109
- (96) Maeda S, Mitsuhashi K, Osano YT, Nakamura S, Ito M. Molecular Crystals and Liquid Crystals 1994;246:223.
- (97) Nakamura S, Uchida K, Murakami A, Irie M. Journal of Organic Chemistry 1993;58:5543
- (98) Asiri, A.M., Bahajaj, A.A., Al-Sehemi, A.G., Alsoliemy, A.M.: Photochromic Properties of 1,3,3-Trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b][1,4]oxazine] Doped in PMMA and Epoxy resin Thin Films, *Arabian J. Chem.* Vol. 2, No. 1, 21-30 (2009)
- (99) Van Gemert, B., Knowles, D., *Photochromism of Diarylnaphthopyrans*, PPG informations, Vol. 1, No. 1; p. 11-17, (1995)
- (100) Crano, J.C.; Flood, T.; Knowles, D., Kumar, A.; van Gemert, B.: Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 7; p. 1395-1398, (1996)
- (101) H.G. Heller, C.C. Elliott, K. Koh, S. Al-Shihry and J. Whittall, in *Photochemistry* and *Polymer Systems*, Spec. Publ., R. Soc. Chem., 1993, no. 125, 156–8.

- (102) Vik, M., Viková, M. : Způsob únavového testování fotochromního, fluorescenčního nebo fosforescenčního barviva/barviv, nebo jejich směsi, a zařízení k jeho provádění, PV2013-959
- (103) Wiersma, D.A., Niewpoort, W.C.c: Electron spin resonance of photochromic β-tetrachloro-αketonaphthalene, Chemical Physics Letters, Vol. 2, No 8 1968, pp. 637-639
- (104) Viková, M., Vik, M. : UV dosimetr, zejména textilní UV dosimetr, a způsob jeho výroby, NP2013-62
- (105) CIE 15-2004 Colorimetry, 3rd Edition
- (106) Viková, M.: IN 43-501-01/01 Měření barvoměnných materiálů, I. Fotochromní textilie
- (107) Viková, M.: IN 43-501-02/01 Měření barvoměnných materiálů, II. Termochromní textilie
- (108) Viková, M., Vik, M.: The Photochromic textiles and measurement of their temperature sensitivity, *Res. J. Tex. Apparel*, accepted 2012
- (109) Vašíček, A.: Optika tenkých vrstev, Nakladatelství ČSAV, Praha 1956
- (110) Klein, G.A.: Industrial color physics, Springer New York Dordrecht Heidelberg London 2010
- (111) Bass, M.: Handbook of optics, sec. edition, McGRAW-HILL, INC. New York 1995
- (112) Kortűm, G.: Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1969
- (113) Gordon, S., Hsieh, Y-L.: Cotton: Science and technology, Woodhead Publishing, Ltd. Cambridge, England 2007
- (114) McDonald, R.: Colour Physics for Industry, sec. ed., SDC Bradford, England 1997
- (115) Ioffe, B.V.: Refraktometrické metody v chemii, SNTL Praha 1983
- (116) Heyn, A.N.J.: Observations of the Birefringence and Refractive Index of Synthetic Fibers with Special Reference to Their Identification, *Textile Research Journal*, August 1, 1952 22: 513-522
- (117) Norwick, B.: The Rapid Identification of Fibers by the Christiansen Effect, *Textile Research Journal*, April 1, 1953 23: 259-261
- (118) Fox, K.R.: Refractive Indices of Textile Fibres: Double Variation Method for the Determination of, *Textile Research Journal*, December 1939 vol. 10 no. 2 79-93
- (119) Tabulky indexů lomů dostupné na http://refractiveindex.info, staženo dne 23. 10. 2013

7. PUBLIKACE AUTORKY SE VZTAHEM K PROBLEMATICE

(1) Viková, M.: , Methodology of measurement of photochromic materials, chapter 15. in book: Somani, P.R., editor, *Chromic Materials, Phenomena and their Technological Applications*, 509
- 536, Applied Science Innovations, New Delhi 2010, ISBN 978-81-906027-1-6

(2) Viková, M., Vik, M.: Alternative UV sensors based on Color-Changeable Pigments, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, 1, pp. 224-230, ISSN Online: 2160-0406, ISSN Print: 2160-0392

(3) Vik, M., Viková, M.: *The influence of measured spectral band-pass width on calculation of colorimetric parameters of color objects*, International Conference LIGHT SVĚTLO 2011, 21. – 23. September 2011, Praha

(4) Melgosa, M., Gómez-Robledo, L., García-Romera, M., Vik, M., Viková, M. Okajima, K.: *Colour Differences for a Farnsworth-Muunsell 100-Hue Test Illuminated by a D65 source*, AIC 2011 Midterm Meeting, Zurich – Interaction of Colour & Light in the Arts and Sciences – Proceedings, 7–10 June 2011, pp. 130-133, ISBN 978-3-033-02929-3

(5) Vik, M., Viková, M. : Colour Appearance Phenomena - Metamerism, *Fibres and textiles* 7(2000), 2, 126-127, ISSN 1335-0617

(6) Viková, M. : Textile photochromic sensors for protective textile, *Fibres and textiles* 10 (2), 82-85 (2003)

(7) Viková, M.: SMART Textile Based Senzore - Theory and their Application, *Textile Processing: State of the Art & Future Developments*, 2 (7) (2005) 507 – 511

(8) Viková, M., Vik, M.: Colour shift photochromic pigments in colour space CIE L*a*b*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 431(2005), 103-116 [403-417]

(9) Viková, M.: Textile photochromic sensors for protective textile, on: http://www.fibre2fashion.com/industry-article/4/326/textile-photo-chromic-sensors-forprotective-textile1.asp

(10) Viková, M., Vik, M.: Accurate measurement photochromic materiále, on: http://www.fibre2fashion.com/industry-article/4/307/accurate-measurement-photochromic-materials1.asp

(11) Vik, M., Viková, M. : *The use of Colour-difference Formulae in the Textile Industry*, 30th International symposium on novelties in textiles, Ljubljana 12. - 14. 6. 1996

(12) Vik, M., Viková, M. : *Relationship between colour-appearance models and visual judgements of textile dichroic ladders*, The 5th Asian Textile Conference, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, September 30-October 2, 1999, s. 302

(13) Viková, M., Vik, M. : *Microspectrophotometry of fibres*, Second Czech-Chinese Seminar, "QUICK RESPONSE SYSTEM FOR FABRIC FORMATION", 2.-3. 9. 2002 Shanghai, China

(14) Vik, M., Viková, M. *Relationship between subjective and objective judgements of colour differences*, Second Czech-Chinese Seminar "QUICK RESPONSE SYSTEM FOR FABRIC FORMATION", 2.-3. 9. 2002 Shanghai, China

(15) Viková, M., Vik, M.: *Some Problems in Measurement of UV Protective Textiles*, The 3rd China International Wool Textile Conference, Xi'AN CHINA 26-28 Sep. 2002

(16) Viková, M., Vik, M. : *Smart textile based senzore*, SUMMER SCHOOL Intelligent Textile Structures - Application, Production and Testing, Center of Excellence ITSAPT, Liberec Czech Republic, June 9 th 13 th 2003

(17) Viková, M.: *Textile photo chromic sensors for protective textile*, TEXSCI 03, 16.- 18. 6. 2003, Liberec, Czech Republic

(18) Viková, M.: *UV sensible sensors based on textile fibres*, International Lighting and Colour Conference, 02 to 05 November 2003, CapeTown, South Africa

(19) Viková, M.: Contribution to development of textile based senzors – UV senzors, 7th Asian textile konference, New Delhi, India, Dec.1st – 3rd 2003, 6p. on CD ROM

(20) Viková, M., Vik, M. : *Textile sensors based on color differences*, 1 st Czech-German Textile Workshop on Performance and Smart Fabrics, September 20th and 21th 2004, Dresden Germany

(21) Viková, M.: *Visual Assessment UV Radiation by Colour Changeable Textile Sensors*, AIC 2004, Color and Paints, the Interim Meeting of the International Color Association, Porto Alegre 1-5. November 2004, Brasil

(22) Viková, M.: *Visual assesment UV radiation by colour changeable textile sensors*, 2nd International Conference of Textile Research Division NRC, Cairo, Egypt, April 11-13, 2005

(23) Vik, M., Viková, M.: *Visual judgements of metameric samples*, Book of papers AIC Colour 05 - 10th Congress of the International Colour Association, p.1135-1138, 2005

(24) Viková, M.: *Selected problems of measurement of photochromic colorants*, Book of papers AIC Colour 05 - 10th Congress of the International Colour Association, Granada, p.1135-1138, 2005

(25) Viková, M.: *Photochromic pigments for SMART Textiles*, ITSAPT project seminar, Guimares 16. 11. 2005, Portugal

(26) Viková, M., Vik, M.: *Smart textile senzors for indication of UV radiation*, AUTEX 2006 World Textile Conference, 11-14 June Raleigh, USA

(27) Vik, M., Viková, M.: *Colorimetry of Color Changeable Materials*, Micro-symposium on Colour Research and Application, 8. September Kyoto, Japan

(28) Viková, M., Vik, M.: *Measurement of photochromic materials*, BOLcolor 2006 - II CONGRESO BOLIVIANO DEL COLOR - 25 al 27 de septiembre de 2006 La Paz, Bolivia

(29) Viková, M., Vik, M.: Accurate measurement photochromic materials, 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec

(30) Viková, M.: Senzorické textilie, Textilie v novém tisíciletí V, TU Liberec 12. 4. 2007

(31) Viková,M.: *UV sensible sensors based on textile fibres*. Seminář: Textilie v novém tisíciletí II. 15.4 2004 Výzkumné centrum textil, Technická Universita v Liberci ISBN 55-022-03

(32) Viková, M.: *Možnosti využití pigmentů a barviv pro textilní senzory*. Seminář: Textilie v novém tisíciletí I. 24. 4. 2003 Výzkumné centrum textil, Technická Universita v Liberci ISBN 55-022-03

(33) Vik, M., Viková, M.: *Colorimetric Characterisation of color changeable materials*, 6th BAM-DIN-Workshop on Image Technology, 3. December, Berlin, 2007

(34) Viková, M., Tokošová, D., Vik, M.: *Application of thermochromic pigments on textile substrate*, 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec

(35) Viková, M. : *Colour of changeable materials*, invited paper on TU Granada – Scientific Seminary, 6th February, 2008

(36) Viková, M. : *Chameleonic textiles*, Colour Emotion Research and Aplication, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan, 22-24th July 2008

(37) Viková, M., Vik, M. : *Accurate measurement of photochromic materials*, Colour Emotion Research and Aplication, National Yunlin University of Science and Technology, Taiwan, 22-24th July 2008

(38) Viková, M.: *Colorimetric Measurement of Photochromic Materials*, 11th Congress of the International Colour Association 2009, Sydney 27. 9-2.10. 2009, Australia

(39) Viková, M.: *Chromic materials, Phenomena and Their Technological Applications,* Chapter 15: Methodology of measurement of photochromic materials, Aplied Science Innovation 2010, ISBN 978-81-906027-1-6

(40) Viková, M.: Photochromic Textiles, Thesis 2011, Heriot-Watt University Edinburg, Galashiels

(42) Viková, M.: IN 43-501-01/01 Měření barvoměnných materiálů, I. Fotochromní textilie

(43) Viková, M.: IN 43-501-02/01 Měření barvoměnných materiálů, II. Termochromní textilie

(44) Vik, M., Viková, M, Vik, L.: *Rozlišování barev při nízkých osvětlenostech, aneb Purkyňův jev z hlediska současné kolorimetrie*, XXX. Kurz osvětlovací techniky, 30. září – 2. října 2013 HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ Loučná nad Desnou, ISBN 978-80-248-3174-9

(45) Viková, M., Vik, M.: Colorimetric Properties of Photochromic Textiles, *Applied Mechanics and Materials* Vol. 440 (2014) pp 260-265

(46) Vik, M., Viková, M. : Způsob únavového testování fotochromního, fluorescenčního nebo fosforescenčního barviva/barviv, nebo jejich směsi, a zařízení k jeho provádění, PV2013-959
(47) Viková, M., Vik, M. : UV dosimetr, zejména textilní UV dosimetr, a způsob jeho výroby, NP2013-62

(48) Viková, M., Vik, M.: FOTOCHROM - zařízení pro sledování dynamiky excitační a reverzní fáze fotochromní barevné změny funkčních barviv, *Jemná Mechanika a Optika* 2014, Vol. 59, No. 4, pp. 107-110, ISSN: 0447-6441

(50) Abbasi, A.M.R., Vik, M., Vikova, M.: Color difference formulae evaluation by method of adjustment, *World Journal of Engineering* 2014, 11 (1), pp. 89-94, ISSN 1708-5284

(51) Viková, M., Christie, R.M., Vik, M.: A Unique Device for Measurement of Photochromic Textiles, *Research Journal of Textile and Apparel* 2014, Vol. 18 No. 1, pp. 6-14, ISSN: 1560-6074

(52) Viková, M., Vik, M.: Photochromic Textiles and Measurement of Their Temperature Sensitivity, *Research Journal of Textile and Apparel* 2014, Vol. 18 No. 3, pp. 15-21, ISSN: 1560-6074

(53) Viková, M., Vik, M.: Description of photochromic textile properties in selected color spaces, *Textile Research Journal*, ISSN: 0040–5175, published online 29 September 2014 DOI: 10.1177/0040517514549988

(54) Hricová, M., Petková, M., Ujhelyiová, A., Viková, M.: *Polypropylene fibres with content of photochromic pigments*, Book of Proceedings 4th International Conference on Textile and Material Science TEXCO 2014, 27-28 September, 2014, pp. 169-170

(55) Vik, M., Viková, M.: *Color changeable materials and advanced colorimetry*, Mezinárodní výstava obranných a bezpečnostních technologií FUTURE FORCES 2014, seminář Future Soldier, Praha, 15. - 17.10.2014

(56) Vik, M., Viková, M., Maltseva, A., Čejka, V.: Complex color non-uniformity and surface texture, STRUTEX2014, Liberec, December 1 - 2, 2014

Příloha A

Výpočet teoretické ozářenosti u fotochromních vzorků v měřícím systému LCAM Photochrom

Ozářenost je definována jako měrná veličina zářivého toku $d\Phi_e$ vzhledem k ozářené ploše. Značí se $E_e(S)$. Její jednotkou je watt na metr čtvereční [W·m⁻²].

$$E_e(S) = \frac{d\Phi_e}{dS}$$

Při výpočtech ozářenosti u konkrétní soustavy musíme brát v úvahu nejen samotný zářivý tok použitého světelného zdroje $\Phi_{e\lambda}$ definovaný jako $\Phi_{e\lambda} = \frac{d\Phi_e}{d\lambda}$, ale i ztrátu tohoto toku na jednotlivých optických komponentách daného zařízení. Ztráta je počítána pomocí konverzních faktorů podle následujícího vzorce:

$$\Phi_{e\lambda \, opt.path} = \Phi_{e\lambda}.cf_i$$

kde *cf_i* je konverzní faktor i-té komponenty použití v optické cestě.

Celkový zářivý tok je pak definován rovnicí:

$$\Phi_e = \int_0^\infty \Phi_{e\lambda} d\lambda$$

Jako příklad výše uvedených výpočtů zde uvádím případ měřícího systému LCAM Fotochrom, kde optická cesta je tvořena následujícími komponentami:

- Xenonová kontinuální výbojka 450W
- Křemičitanové krycí sklo cf = 0,92
- Monochromátor cf = 0,038
- Zrcadlo cf = 0,9

Při nastavení vlnové délky 350 nm na monochromátoru musíme brát v úvahu i zářivý tok použité Xenonové výbojky na dané vlnové délce:

$$\Phi_{e\lambda Xe v y b o j k y} = 55 \text{ mW.m}^{-1}.\text{nm}^{-1}$$

Výsledný zářivý tok pro sestavenou optickou cestu je následující:

$$\Phi_{e\lambda \ opt.path} = 55.0,92.0,038.0,9 = 1,73 \text{ mW. m}^{-2}. \text{ nm}^{-1}$$

Při použití štěrbiny, která propustí pásmo o šířce 50 nm je to pak:

$$\Phi_e = 1,73.50 = 86,5 \text{ mW}.\text{m}^{-2}$$

Příloha B

Parametry modelu pro iniciační a reverzní fázi fotochromní změny

Exposure				
	Blue	Yellow	Purple	
Io	-0.0002923	-0.001282	0.0003987	
l∞	0.02241	0.05871	0.08326	
k	0.1726	0.04533	0.09585	
t _{1/2}	4.016	15.29	7.232	
τ	5.795	22.06	10.43	
Span *	-0.0227	-0.05999	-0.08286	
	Std. Er	ror		
Io	0.0002351	0.0003415	0.0004167	
I∞	0.00005348	0.0003664	0.0001492	
k	0.003102	0.0008416	0.0009384	
Span	0.0002326	0.0003593	0.0004016	
	95% Confidence	e Intervals		
1.	-0.0007631 to	-0.001965 to -	-0.0004347 to	
10	0.0001785	0.0005992	0.001232	
I	0.02230 to 0.02252	0.05798 to 0.05944	0.08296 to 0.08356	
k	0.1664 to 0.1788	0.04365 to 0.04701	0.09397 to 0.09773	
t _{1/2}	3.877 to 4.166	14.74 to 15.88	7.093 to 7.376	
τ	5.593 to 6.011	21.27 to 22.91	10.23 to 10.64	
Span *	-0.02317 to -0.02224	-0.06071 to -0.05927	-0.08366 to -0.08205	
	Goodness	of Fit		
Degrees of Freedom	58	60	60	
R square	0.9956	0.998	0.9989	
Absolute Sum of				
Squares	0.000006266	0.00003096	0.00003017	
Sy.x	0.0003287	0.0007183	0.0007091	
	Number of poin	ts analyzed		
	61	63	63	

Span (rozpětí) je definováno jako rozdíl $Span_e = I_{\infty} - I_0$ pro expozici, resp. $Span_r = I_0 - I_{\infty}$ pro reverzi.

Reversion				
	Blue	Yellow	Purple	
I ₀	0.02139	0.05608	0.08359	
I∞	-0.00002989	0.002306	-0.0002546	
k	0.2953	0.07001	0.1217	
t _{1/2}	2.347	9.9	5.695	
τ	3.387	14.28	8.216	
Span *	0.02142	0.05377	0.08385	
	Std. Er	ror		
Io	0.0000865	0.0002081	0.0004266	
l∞	0.00001503	0.0001126	0.0001216	
k	0.002066	0.0006242	0.001123	
Span	0.00008636	0.0001963	0.000417	
	95% Confiden	ce Intervals		
Io	0.02122 to 0.02157	0.05566 to 0.05650	0.08274 to 0.08444	
1	-5.997e-005 to	0.002080 to	-0.0004979 to -	
I∞	2.023e-007	0.002531	1.134e-005	
k	0.2911 to 0.2994	0.06876 to 0.07126	0.1195 to 0.1240	
t _{1/2}	2.315 to 2.381	9.727 to 10.08	5.591 to 5.802	
τ	3.340 to 3.435	14.03 to 14.54	8.067 to 8.370	
Span *	0.02125 to 0.02160	0.05338 to 0.05417	0.08301 to 0.08468	
	Goodnes	s of Fit		
Degrees of Freedom	58	59	60	
R square	0.9993	0.9993	0.9989	
Absolute Sum of				
Squares	6.203E-07	0.000008965	0.00002695	
Sy.x	0.0001034	0.0003898	0.0006702	
	Number of poin	nts analyzed		
	61	62	63	

Příloha C

Parametry modelů jedno a dvoufázové reverze při vyšších ozářenostech

Photopia Yellow

	Yellow low	Yellow mid	Yellow high
Comparison of Fits			
Simpler model	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Probability it is correct	<0.01%	<0.01%	<0.01%
Alternative model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
Probability it is correct	>99.99%	>99.99%	>99.99%
Ratio of probabilities			
Preferred model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
Difference in AICc	664.4	577.9	566.1
Comparison of Fits			
Null hypothesis	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Alternative hypothesis	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
P value	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Conclusion ($alpha = 0.05$)	Reject null	Reject null	Reject null
	hypothesis	hypothesis	hypothesis
Preferred model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
F (DFn, DFd)	29143 (2,100)	50424 (2,76)	10933 (2,101)
One phase decay			
Best-fit values			
Y0	2.912	3.812	4.343
Plateau	0.3479	0.5892	0.6693
K	0.01699	0.01703	0.01511
Half Life	40.79	40.71	45.88
Tau	58.84	58.73	66.2
Span	2.565	3.223	3.673
Std. Error			
Y0	0.05615	0.06107	0.09438
Plateau	0.01345	0.01867	0.02467
K	0.0006369	0.000593	0.0006783
Span	0.05505	0.05922	0.09209
95% Confidence Intervals			
Y0	2.801 to 3.024	3.690 to 3.934	4.155 to 4.530
Plateau	0.3211 to 0.3746	0.5520 to 0.6265	0.6203 to 0.7183
K	0.01573 to 0.01826	0.01585 to 0.01821	0.01376 to 0.01645
Half Life	37.96 to 44.07	38.06 to 43.74	42.13 to 50.38
Tau	54.77 to 63.57	54.91 to 63.11	60.78 to 72.68
Span	2.455 to 2.674	3.105 to 3.341	3.490 to 3.856
Hougaard's Measure of			
Skewness	0.0007	0.00/55	0.00.405
YO	0.02862	0.02473	0.03432
Plateau	-0.02386	-0.0396	-0.03651
K	0.1006	0.08367	0.1159

Goodness of Fit			
Degrees of Freedom	102	78	103
R square	0.9682	0.9803	0.9557
Absolute Sum of Squares	1.071	0.9447	3.344
Sy.x	0.1025	0.1101	0.1802
AICc	-473.1	-352	-358
Normality of Residuals			
D'Agostino & Pearson omnibus K2	6.832	0.9921	2.488
P value	0.0328	0.6089	0.2882
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	Yes	Yes
P value summary	*	ns	ns
Shapiro-Wilk W	0.9478	0.9422	0.9532
P value	0.0004	0.0012	0.0009
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	No	No
P value summary	***	**	***
Kolmogorov-Smirnov distance	0.08634	0.09535	0.09963
P value	0.0519	0.0659	0.0115
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	No
P value summary	ns	ns	*
Runs test			
Points above curve	52	41	54
Points below curve	53	40	52
Number of runs	4	4	4
P value (runs test)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Deviation from Model	Significant	Significant	Significant
Covariance Matrix			
Y0 & Plateau	0.2011	0.2505	0.2223
Y0 & K	0.6671	0.6665	0.6705
Plateau & K	0.5364	0.6296	0.5739
Dependency			
Y0	0.4796	0.4916	0.4889
Plateau	0.3319	0.4479	0.3773
K	0.6137	0.6726	0.6394
Constraints			
K	K > 0.0	K > 0.0	K > 0.0
Two phase decay			
Best-fit values			
Y0	3.307	4.171	5.046
Plateau	0.1471	0.2062	0.1476
PercentFast	64.15	61.04	62.19
KFast	0.04094	0.03639	0.04033

KSlow	0.005146	0.004785	0.003558
Half Life (Slow)	134.7	144.8	194.8
Half Life (Fast)	16.93	19.05	17.19
Tau (slow)	194.3	209	281.1
Tau (fast)	24.43	27.48	24.8
Rate constant ratio	7.955	7.605	11.34
Std. Error			
Y0	0.00339	0.002382	0.009666
Plateau	0.002892	0.005498	0.01601
PercentFast	0.161	0.1136	0.1671
KFast	0.0002224	0.0001463	0.0003778
KSlow	0.00005453	0.00005419	0.00008631
Rate constant ratio	0.05939	0.06359	0.2119
95% Confidence Intervals			
Y0	3.300 to 3.314	4.166 to 4.176	5.027 to 5.065
Plateau	0.1414 to 0.1529	0.1952 to 0.2172	0.1158 to 0.1794
PercentFast	63.83 to 64.47	60.82 to 61.27	61.86 to 62.53
KFast	0.04050 to 0.04138	0.03610 to 0.03668	0.03958 to 0.04108
KSlow	0.005038 to	0.004677 to	0.003386 to
	0.005255	0.004893	0.003729
Half Life (Slow)	131.9 to 137.6	141.6 to 148.2	185.9 to 204.7
Half Life (Fast)	16.75 to 17.12	18.90 to 19.20	16.87 to 17.51
Tau (slow)	190.3 to 198.5	204.4 to 213.8	268.2 to 295.3
Tau (fast)	24.17 to 24.69	27.26 to 27.70	24.34 to 25.27
Rate constant ratio	7.837 to 8.073	7.478 to 7.732	10.91 to 11.76
Hougaard's Measure	e of Skewness		
Y0	0.002313	0.001661	0.004171
Plateau	-0.05783	-0.07018	-0.1432
PercentFast	-0.02497	-0.04411	-0.03607
KFast	0.02368	0.01952	0.03794
KSlow	-0.003778	-0.007858	-0.007326
Goodness of Fit			
Degrees of Freedom	100	76	101
R square	0.9999	1	0.9998
Absolute Sum of Squares	0.001834	0.0007114	0.01538
Sy.x	0.004283	0.003059	0.01234
AICc	-1137	-929.9	-924
Normality of Residuals			
D'Agostino & Pearson	0.333	7.172	80.05
omnibus K2			
P value	0.8466	0.0277	< 0.0001
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	No	No
P value summary	ns	*	****
Shapiro-Wilk W	0.9788	0.9673	0.5719
P value	0.0912	0.0364	< 0.0001
Passed normality test	Yes	No	No

(alpha=0.05)?			
P value summary	ns	*	****
Kolmogorov-Smirnov	0.09517	0.1136	0.2465
distance			
P value	0.0203	0.0115	< 0.0001
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	No	No
P value summary	*	*	****
Runs test			
Points above curve	54	41	50
Points below curve	51	40	56
Number of runs	8	18	13
P value (runs test)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Deviation from Model	Significant	Significant	Significant
Covariance Matrix		88	
Y0 & Plateau	0.1795	0.2318	0.189
Y0 & PercentFast	-0.089	-0.1814	0.1478
Y0 & KFast	0.5568	0.5521	0.5675
Y0 & KSlow	0 2322	0.2724	0.2242
Plateau & PercentFast	-0.667	-0.6972	-0.257
Plateau & KEast	0.6153	0.7358	0.6319
Plateau & KSlow	0.9516	0.981	0.978
PercentFast & KFast	-0 7919	-0.8611	-0 5304
PercentFast & KSlow	-0.8365	-0.8112	-0.418
KFast & KSlow	0.0505	0.818	0 7194
Dependency	0.7171	0.010	0.7171
Y0	0 7345	0 763	0 7841
Plateau	0.9718	0 9941	0.9916
PercentFast	0.946	0.9658	0.8909
KFast	0.8762	0.928	0.8492
KSlow	0.9855	0.926	0.9926
Constraints	0.9022	0.370	0.3720
PercentFast	0 < PercentFast <	0 < PercentFast <	0 < PercentFast <
	100.0	100.0	100.0
KFast	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow
KSlow	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0
Number of points			
Analyzed	105	81	106
Outliers (not excluded, Q=1.0%)	25	17	27
	0 < PercentFast <	0 < PercentFast < 100.0	0 < PercentFast < 100.0
	KFast >	KFast >	KFast >
	1.000*KSlow	1.000*KSlow	1.000*KSlow
	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0
	17	20	29
	0	1	3

Photopia Blue

	Blue low	Blue mid	Blue high
Comparison of Fits			-
Simpler model	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Probability it is correct	<0.01%	<0.01%	< 0.01%
Alternative model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
Probability it is correct	>99.99%	>99.99%	>99.99%
Ratio of probabilities			
Preferred model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
Difference in AICc	73.5	99.59	82.91
Comparison of Fits			
Null hypothesis	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Alternative hypothesis	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
P value	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Conclusion ($alpha = 0.05$)	Reject null	Reject null	Reject null
	hypothesis	hypothesis	hypothesis
Preferred model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
F (DFn, DFd)	765.9 (2,12)	1602 (2,15)	246.8 (2,24)
One phase decay			
Best-fit values			
Y0	0.9544	2.578	4.414
Plateau	0.1203	0.1537	0.1679
K	0.1942	0.1083	0.1071
Half Life	3.57	6.399	6.473
Tau	5.15	9.232	9.338
Span	0.834	2.424	4.246
Std. Error			
YO	0.00442	0.007492	0.02546
Plateau	0.001259	0.002246	0.005846
K	0.002429	0.00069	0.001258
Span	0.004546	0.0076	0.02567
95% Confidence Intervals			
Y0	0.9449 to 0.9638	2.562 to 2.593	4.361 to 4.466
Plateau	0.1176 to 0.1230	0.1489 to 0.1584	0.1559 to 0.1799
K	0.1890 to 0.1994	0.1069 to 0.1098	0.1045 to 0.1097
Half Life	3.477 to 3.668	6.314 to 6.486	6.320 to 6.633
Tau	5.016 to 5.292	9.110 to 9.358	9.118 to 9.569
Span	0.8243 to 0.8438	2.408 to 2.440	4.193 to 4.299
Hougaard's Measure of			
Skewness			
Y0	0.0004781	0.001162	0.002334
Plateau	-0.002206	-0.002658	-0.002345
K	0.04779	0.01968	0.03763
Goodness of Fit			
Degrees of Freedom	14	17	26

R square	0.9996	0.9999	0.9992
Absolute Sum of Squares	0.0002787	0.001067	0.01897
Sy.x	0.004462	0.007921	0.02701
AICc	-176	-186.1	-203
Normality of Residuals			
D'Agostino & Pearson omnibus K2	0.7438	6.54	8.833
P value	0.6894	0.038	0.0121
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	No	No
P value summary	ns	*	*
Shapiro-Wilk W	0.9585	0.9171	0.8698
P value	0.6035	0.087	0.002
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	No
P value summary	ns	ns	**
Kolmogorov-Smirnov distance	0.1143	0.1229	0.2121
P value	> 0.1000	> 0.1000	0.0018
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	No
P value summary	ns	ns	**
Runs test			
Points above curve	8	9	12
Points below curve	9	11	17
Number of runs	4	4	4
P value (runs test)	0.0053	0.0011	< 0.0001
Deviation from Model	Significant	Significant	Significant
Covariance Matrix			
Y0 & Plateau	0.04087	0.1014	0.0787
Y0 & K	0.3421	0.4871	0.4945
Plateau & K	0.3875	0.4827	0.3897
Dependency			
YO	0.1269	0.2606	0.2598
Plateau	0.1597	0.2565	0.1691
K	0.2568	0.427	0.3684
Constraints			
K	K > 0.0	K > 0.0	K > 0.0
Two phase decay			
Best-fit values			
Y0	0.9561	2.584	4.455
Plateau	0.1163	0.1395	0.1568
PercentFast	91.11	94.56	27.66
KFast	0.2155	0.1147	0.2096
V Slow			
KSIOW	0.07029	0.03619	0.08802

Half Life (Fast)	3.217	6.045	3.307
Tau (slow)	14.23	27.63	11.36
Tau (fast)	4.641	8.721	4.771
Rate constant ratio	3.065	3.169	2.381
Std. Error			
Y0	0.0004244	0.0005661	0.006047
Plateau	0.000258	0.0008749	0.001532
PercentFast	0.8708	0.4085	4.304
KFast	0.001484	0.0003335	0.01769
KSlow	0.004198	0.002222	0.002147
Rate constant ratio	0.1643	0.1861	0.1487
95% Confidence Intervals			
Y0	0.9552 to 0.9570	2.583 to 2.585	4.442 to 4.467
Plateau	0.1157 to 0.1168	0.1376 to 0.1414	0.1536 to 0.1599
PercentFast	89.21 to 93.01	93.69 to 95.43	18.78 to 36.54
KFast	0.2122 to 0.2187	0.1140 to 0.1154	0.1731 to 0.2461
KSlow	0.06114 to 0.07944	0.03146 to 0.04093	0.08359 to 0.09245
Half Life (Slow)	8.726 to 11.34	16.94 to 22.04	7.497 to 8.292
Half Life (Fast)	3.169 to 3.266	6.007 to 6.082	2.816 to 4.005
Tau (slow)	12.59 to 16.36	24.43 to 31.79	10.82 to 11.96
Tau (fast)	4.573 to 4.712	8.667 to 8.775	4.063 to 5.778
Rate constant ratio	2.707 to 3.423	2.772 to 3.565	2.074 to 2.688
Hougaard's Measure of			
Skewness			
Y0	0.00003086	0.0003475	0.0001801
Plateau	-0.1577	-0.299	-0.01963
PercentFast	-0.3911	-0.3747	0.4861
KFast	0.2504	0.1949	0.4829
KSlow	0.08059	0.03102	-0.3777
Goodness of Fit			
Degrees of Freedom	12	15	24
R square	1	1	1
Absolute Sum of Squares	0.000002166	0.000004969	0.0008797
Sy.x	0.0004249	0.0005755	0.006054
AICc	-249.5	-285.7	-285.9
Normality of Residuals			
D'Agostino & Pearson	2.264	2.736	1.131
omnibus K2			
P value	0.3224	0.2546	0.5681
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	Yes
P value summary	ns	ns	ns
Shapiro-Wilk W	0.9408	0.9645	0.9566
P value	0.3278	0.6365	0.2707
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	Yes
P value summary	ns	ns	ns

Kolmogorov-Smirnov	0.1255	0.1472	0.1063
distance	> 0.1000	> 0.1000	> 0.1000
P value	> 0.1000	> 0.1000	> 0.1000
(alpha=0.05)?	Yes	Yes	Yes
P value summary	ns	ns	ns
Runs test			
Points above curve	8	10	14
Points below curve	9	10	15
Number of runs	6	7	6
P value (runs test)	0.0687	0.0513	0.0002
Deviation from Model	Not Significant	Not Significant	Significant
Covariance Matrix			
Y0 & Plateau	0.02759	0.116	0.01291
Y0 & PercentFast	-0.07009	-0.1979	-0.0526
Y0 & KFast	0.1439	0.2929	0.1325
Y0 & KSlow	0.05735	0.1626	0.05945
Plateau & PercentFast	-0.6748	-0.8552	-0.4006
Plateau & KFast	0.595	0.7884	0.3427
Plateau & KSlow	0.7932	0.9415	0.4776
PercentFast & KFast	-0.9677	-0.9772	-0.9751
PercentFast & KSlow	-0.971	-0.975	-0.9817
KFast & KSlow	0.9024	0.9246	0.9275
Dependency			
Y0	0.1414	0.3174	0.3309
Plateau	0.8169	0.9738	0.3898
PercentFast	0.993	0.9966	0.996
KFast	0.9701	0.9831	0.9838
KSlow	0.9872	0.9963	0.9888
Constraints			
PercentFast	0 < PercentFast < 100.0	0 < PercentFast < 100.0	0 < PercentFast < 100.0
KFast	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow
KSlow	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0
Number of points			
Analyzed	17	20	29
Outliers (not excluded, Q=1.0%)	0	1	3

Photopia Purple

	Purple low	Purple mid	Purple high
Comparison of Fits	Can't calculate	Can't calculate	Can't calculate
Simpler model	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Probability it is correct			
Alternative model	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
Probability it is correct	Ambiguous	Ambiguous	Ambiguous
Ratio of probabilities			
Preferred model	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Difference in AICc			
Comparison of Fits	Can't calculate	Can't calculate	Can't calculate
Null hypothesis	One phase decay	One phase decay	One phase decay
Alternative hypothesis	Two phase decay	Two phase decay	Two phase decay
P value			
Conclusion ($alpha = 0.05$)	Other fit is	Other fit is	Other fit is
	ambiguous	ambiguous	ambiguous
Preferred model	One phase decay	One phase decay	One phase decay
F (DFn, DFd)			
One phase decay			
Best-fit values			
Y0	6.044	8.46	13.32
Plateau	0.07401	0.06414	-0.09909
K	0.07138	0.06721	0.02955
Half Life	9.71	10.31	23.46
Tau	14.01	14.88	33.85
Span	5.97	8.396	13.42
Std. Error			
Y0	0.03108	0.06951	0.2988
Plateau	0.009202	0.01887	0.08807
K	0.0007241	0.001055	0.00114
Span	0.03112	0.06946	0.2898
95% Confidence Intervals			
YO	5.979 to 6.108	8.318 to 8.603	12.72 to 13.93
Plateau	0.05497 to 0.09305	0.02542 to 0.1029	-0.2770 to 0.07881
K	0.06988 to 0.07288	0.06505 to 0.06938	0.02724 to 0.03185
Half Life	9.511 to 9.919	9.991 to 10.66	21.76 to 25.44
Tau	13.72 to 14.31	14.41 to 15.37	31.40 to 36.71
Span	5.905 to 6.034	8.253 to 8.539	12.84 to 14.01
Hougaard's Measure of			
Skewness	0.002275	0.00571(0.02275
<u>IU</u> Distant	0.005025	0.007/10	0.02373
Plateau	-0.005935	-0.00/630	-0.04828
	0.02872	0.04513	0.08062
Goodness of Fit	22	27	4.1
Degrees of Freedom	23	27	41

R square	0.9995	0.9985	0.9857
Absolute Sum of Squares	0.02862	0.1731	5.818
Sy.x	0.03528	0.08006	0.3767
AICc	-167.2	-145.1	-80
Normality of Residuals			
D'Agostino & Pearson omnibus K2	3.006	3.569	11.98
P value	0.2225	0.1679	0.0025
Passed normality test (alpha=0.05)?	Yes	Yes	No
P value summary	ns	ns	**
Shapiro-Wilk W	0.8889	0.8806	0.9107
P value	0.0089	0.0029	0.0024
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	No	No
P value summary	**	**	**
Kolmogorov-Smirnov distance	0.2398	0.2628	0.1879
P value	0.0005	< 0.0001	0.0005
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	No	No
P value summary	***	****	***
Runs test			
Points above curve	16	19	25
Points below curve	10	11	19
Number of runs	4	4	4
P value (runs test)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Deviation from Model	Significant	Significant	Significant
Covariance Matrix			
Y0 & Plateau	0.1444	0.1384	0.2487
Y0 & K	0.5583	0.5679	0.6664
Plateau & K	0.5267	0.4999	0.6405
Dependency			
YO	0.3428	0.3507	0.4979
Plateau	0.31	0.2812	0.4674
K	0.515	0.5035	0.6844
Constraints			
K	K > 0.0	K > 0.0	K > 0.0
Two phase decay	Ambiguous	Ambiguous	Ambiguous
Best-fit values			
YO	6.044	8.46	13.3
Plateau	0.074	0.06414	-0.1035
PercentFast	~ 3.403	~ 1.292e-016	2.856E-07
KFast	~ 0.07140	~ 0.1202	~ 0.02951
KSlow	~ 0.07138	0.06721	~ 0.02949
TT 10T (01)	0 711	10.31	~ 23.51

Half Life (Fast)	~ 9.709	~ 5.768	~ 23.49	
Tau (slow)	~ 14.01	14.88	~ 33.91	
Tau (fast)	~ 14.01	~ 8.321	~ 33.89	
Rate constant ratio	~ 1.000	~ 1.788	~ 1.001	
Std. Error				
Y0	0.03493	0.08011	0.334	
Plateau	0.01216	0.02178	0.1428	
PercentFast	~ 2.741e+010		8556	
KFast	~ 58444	~	~ 7.506e+008	
KSlow	~ 2059	0.004124	~ 2.142	
Rate constant ratio	~ 789916	~	~ 2.545e+010	
95% Confidence Intervals				
Y0	5.971 to 6.116	8.295 to 8.625	12.63 to 13.98	
Plateau	0.04871 to 0.09930	0.01927 to 0.1090	-0.3924 to 0.1854	
PercentFast	(Verv wide)		0.0 to 100.0	
KFast	(Very wide)	(Very wide)	(Very wide)	
KSlow	(Verv wide)	0.05872 to 0.07571	(Verv wide)	
Half Life (Slow)	(Verv wide)	9.155 to 11.80	(Verv wide)	
Half Life (Fast)	(Verv wide)		(Verv wide)	
Tau (slow)	(Verv wide)	13.21 to 17.03	(Verv wide)	
Tau (fast)	(Very wide)		(Very wide)	
Rate constant ratio	(Very wide)	(Verv wide)	(Very wide)	
Hougaard's Measure of		(very wrac)		
Skewness				
Y0	-2.083E+11		1.643E+11	
Plateau	-18160000000		1.095E+13	
PercentFast	~ -1.235e+014		-3.183E+14	
KFast	~ 1.239e+014	~	~ -7.887e+013	
KSlow	~ 1.231e+014		~ 7.879e+013	
Goodness of Fit				
Degrees of Freedom	21	25	39	
R square	0.9995	0.9985	0.9857	
Absolute Sum of Squares	0.02862	0.1731	5.818	
Sy.x	0.03692	0.0832	0.3862	
AICc	-160.7	-139	-74.75	
Normality of Residuals				
D'Agostino & Pearson	3.004	3.569	11.17	
omnibus K2				
P value	0.2227	0.1679	0.0037	
Passed normality test	Yes	Yes	No	
P value summarv	ns	ns	**	
Shapiro-Wilk W	0.8889	0 8806	0.914	
P value	0.0009	0.0029	0.003	
Passed normality test	No	No	No	
(alpha=0.05)?				
P value summary	**	**	**	

Kolmogorov-Smirnov distance	0.2397	0.2628	0.1863	
P value	0.0005	< 0.0001	0.0006	
Passed normality test (alpha=0.05)?	No	No	No	
P value summary	***	****	***	
Runs test				
Points above curve	16	19	25	
Points below curve	10	11	19	
Number of runs	4	4	4	
P value (runs test)	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	
Deviation from Model	Significant	Significant	Significant	
Covariance Matrix				
Y0 & Plateau	-0.1148	-0.07566	-0.1571	
Y0 & PercentFast	-0.031	0.4323	0.1854	
Y0 & KFast	0.03175	1	0.3964	
Y0 & KSlow	0.03026	-0.2806	-0.3961	
Plateau & PercentFast	-0.01309	-0.4349	-0.2056	
Plateau & KFast	0.01183	1	-0.7702	
Plateau & KSlow	0.01434	0.5389	0.7704	
PercentFast & KFast	-1	1	0.36	
PercentFast & KSlow	-1	-0.964	-0.3606	
KFast & KSlow	1	1	-1	
Dependency				
Y0	0.4301	0.472	0.5782	
Plateau	0.5671	0.4171	0.7869	
PercentFast	1	0.965	0.8403	
KFast	1	1	1	
KSlow	1	0.9649	1	
Constraints				
PercentFast	0 < PercentFast < 100.0	0 < PercentFast < 100.0	0 < PercentFast < 100.0	
KFast	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow	KFast > 1.000*KSlow	
KSlow	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0	KSlow > 0.0	
Number of points				
Analyzed	26	30	44	
Outliers (not excluded, Q=1.0%)	5	6	12	

Příloha D

Vybrané publikace se vztahem ke sledované problematice

Original article

Description of photochromic textile properties in selected color spaces

Martina Viková and Michal Vik



Textile Research Journal 0(00) 1–12 © The Author(s) 2014 Reprints and permissions: sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav DOI: 10.1177/0040517514549988 trj.sagepub.com

(\$)SAGE

Abstract

Research in color science includes studies on the spectral properties of light and the perception of color by the human eye and the brain. Color spaces allow the description of the position of a color by using three basic attributes, namely lightness, chroma and hue. Photochromic pigments used as a component of ultraviolet sensors can help to define color changes in time through the measurement of color differences in exposition and decay phases. The change of color can be evaluated in terms of the light source employed, reversion and the kinetics of photochromic effects.

Commercial spectrometers are not suitable for this type of measurement. These instruments cannot measure the kinetics of exposure and the decay phase of photochromic materials. A unique spectrophotometer and a methodology for measuring colorimetric and spectral data of photochromic pigments in selected color spaces are presented. This work is the first step towards standardization of the measurement of color-changing materials containing functional dyestuffs, such as photochromic pigments.

Keywords

photochromic pigments, color space, spectrophotometer, smart textiles

Photochromic pigments and other functional dyestuffs are used nowadays as a component of smart materials (textiles), which are able to indicate environmental variations by color changes. In the case of photochromic sensors the color change indicates the amount of ultraviolet (UV) irradiation.^{1,2} Many of them are based on pair comparison. There are mainly two types, namely color stable and color changeable. Color changes are evaluated using various standard spaces. These color spaces are developed for presenting color relationships, calculating color differences and understand color appearance phenomena. These spaces include CIE XYZ, CIE $L^*a^*b^*$, CIE $L^*c^*h^*$ and CIECAM02. In the case of photochromic sensors such as smart materials, there is a need to design a stable material that exhibits high-fatigue resistance against UV irradiation.

In the creation of sensorial system, it is necessary to use not only one comparative segment defining a UV level, but also to use at least three comparative segments with a constant level of color perception. If at least three standards are used causing no detectable color change during variations of UV intensity, then color evaluation and visual evaluation of change in intensity of UV irradiation is correct and sufficiently accurate. In this case color matching can be used as demonstrated in Figure 1.

From the scheme in Figure 1 it is evident that the left part of the sensorial system has a light tint or the left part is white. In the case of low-level UV irradiation, a color match is found between the changeable part of the sensor and reference standard A. For a medium level of UV irradiation a color match is observed after comparing the changeable part of the sensor and reference standard B and, finally, for a high level of UV irradiation, a color match between the changeable part of the sensor and reference standard C is found.

Laboratory of Color and Appearance Measurement, Technical University in Liberec, Czech Republic

Corresponding author:

Martina Viková, Technical University in Liberec, Laboratory of Color and Appearance Measurement, Studentská 2, CZ-461 17 Liberec, Czech Republic. Email: martina.vikova@tul.cz



Figure 1. Scheme of the sensorial photochromic system. UV: ultraviolet.

The stable parts are graded according to the intensity of pigment coloration. The first level (low) corresponds to UV index 2, meaning that the person can stay under direct sun without limitation. The second level (middle) corresponds to UV index 4, indicating that when the sensorial (changeable) part is colored in this shade intensity, the person can remain under direct sunlight for a limited time. The third level is designed to give an UV index of 6 and higher. Under these conditions the exposure to sunlight should be limited to as short a time as possible.

The stable section is used as reference scale to which the changeable photochromic part can be compared. The sensorial part is divided into four segments; three segments are stable comparative parts and the fourth is a photochromic changeable segment. However, not all photochromic pigments are colored in the same shade or hue and for various reasons the shade or the hue is shifted in tint. This is visible in Figure 2, wherein an evident shift from a greenish to intensive blue tint is observed. In Figure 11, curves of photochromic color change are visible during the decay phase. Curves for individual pigments appear similarly as a set of concentration of standard dyestuffs, where it is possible to recognize change of hue angle with increasing concentration. In the data presented, pigment P2 with a purple shade is more reddish in the beginning than in the halftime of decay. The consequent effect is connected to



Figure 2. (a) Smart sensor before irradiation. (b) Smart sensor after irradiation. (Color online only).

chroma, where the increase and subsequent decrease of chroma is visible. The tint in Figure 2(a) is shown as a trend of pigment P1 data in a graph in Figures 5 and 11, which is out of the achromatic point. That means the color changeable part of the sensor has its own shade in the inactive form of pigment P1 in comparison to the solution of pigment P1, which is without shade for the inactive form of pigment P1. Light scattering on the particles of pigment P1 probably causes this effect in a state of weak opalescence, which brings a green yellowish tint.

Due to the problems of measuring kinetic photochromic color change during the exposure phase, a special device named PHOTOCHROM was developed at LCAM (Laboratory of Color and Appearance Measurement, Technical University of Liberec, Czech Republic). The PHOTOCHROM spectrophotometer allows the measuring of the colorimetric and the spectral characteristics of photochromic textiles as photochromic sensors and also the fatigue test for the control of color change stability.^{3,4} This concept of colorimetric and spectral parameters also allows one to find the dependence of color change on intensity of UV irradiation and temperature. This article presents the advantages of this measuring device when obtaining colorimetric data and their kinetic behavior in basic color spaces.

Material and methods

For the experiment, three commercial photochromic pigments, P1–P3, with the following chemical structures were used:

pigment P1: 1,3,3-trimethylspiro[indolino-2,3'-(3H)naphtho (2,1-b)(1,4)-oxazine] CAS: 27333-47-7, Figure 3(a);

pigment P2: 5-chloro-1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-(3H) naphtho(2,1-b) (1,4)-oxazine], CAS: 27333-50-2, Figure 3(b);

pigment P3: 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran, CAS: 4222-20-2, Figure 3(c).

Such pigments were applied on a polyethylene terephthalate (PET) substrate by the method of screenprinting. A PET substrate was used according to standard ISO 105-F04:2001 in the form of plain weave. Pigment concentration was 100 g per 1 kg of printing paste. After printing, all samples were dried for 10 minutes at 105° C and then cured for 2 minutes at a temperature of 150° C.

Measurement of the colorimetric and spectral parameters of photochromic textiles was conducted on an original measuring device, LCAM Photochrom, for two reasons. Without hardware adaptation of standard reflectance spectrophotometers, it is impossible to measure the growth phase of photochromic color change. As a result, a second problem was found. Measured data is influenced by a delay between the activation of photochromic materials by the external light source and the initial series of measurements with a constant time interval. This problem affects the validity of the measured data. Standard reflectance spectrophotometers in "time measurement" mode are limited by a time delay of 5s. That means if the decay part of the photochromic color change is faster than this interval, it is impossible to measure kinetic data correctly. The above-mentioned original LCAM



Figure 3. (a) 1,3,3-trimethylspiro[indolino-2,3'-(3H)naphtho (2,1-b)(1,4)-oxazine] – pigment P1. (b) 5-chloro-1,3,3-trimethylspiro [indoline-2,3'-(3H) naphtho(2,1-b) (1,4)-oxazine] – pigment P2. (c) 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran – pigment P3.

Photochrom measuring system solves these problems via complex construction.3 This device allows the studying of color photochromic kinetics, the influence of exposure time and the thermal sensitivity if the spectral sensitivity of the excitation monochromator is included, as shown in Figures 4 and 5.4 The dual light source construction of the spectrophotometer with a shutter over the exciting light source makes the continuous measurement of photochromic color change possible during reversion after switching off the exciting light source. A Xenon discharge lamp with continuous discharge is used. The pulsed discharge lamp allows using such a system as a fatigue tester for photochromic systems with a halftime of photochromic color change around 500 ms. For textile samples, which are frequently slower, it is recommended to use an electric shutter and a continuous discharge lamp for the fatigue tests.

Results

Photochromism in the CIE chromacity diagram

The color in the CIE chromaticity diagram is defined by coordinates x and y, but Helmholtz numbers can also be used. These values inform us about the percentage of



Figure 4. Simplified optical scheme of Laboratory of Color and Appearance Measurement Photochrom.



Figure 5. Prototype of the Photochrom measuring system, which was developed at the Laboratory of Color and Appearance Measurement, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec.

clear spectral color corresponding to the relevant wavelength. This description is near to coloristic practice where expressions such as the color is lighter, darker, more pure, more cloudy or the hue is reddish, yellowish are used. The dominant wavelength λ_D (in the case of a purple shade λ_{DK} – the complementary dominant wavelength) and excitation purity p_E for study of behavior in CIE chromacity diagram was used.^{5–8}

It was found that for pigment P1 the dominant wavelength λ_D and excitation purity p_E were 479 nm and 0.3798, respectively. These values correspond to 38% of pure spectral color shade at a wavelength of

486 nm. Figure 6 shows the change in shade for the pigment P1 in the CIE chromacity diagram and the line of blue shade generation does not point to W, as in the case of pigments P2 and P3 (in this situation for light source D65). However, the shade is shifted in its line to a shade with a green yellowish tint.

This is because the inactivated form of the photochromic pigment P1 shows distinct shade coloration (to green yellowish) compared to the other pigments P2 and P3. This situation is shown in Figure 7, where minimum reflectance is documented at 400 nm, which is independent of the activation of pigment P1.

After comparing the spectral curves for the discoloration of pigments P1 and P2 (Figures 7 and 8) the time of pigment P2 is two times slower than for pigment P1. There is also a hypsochromic shift of the reflectance minima for the pigment P2 relative to its blue counterpart P1. The behavior is the effect of the chlorine atom at the fifth position in an indoline molecule. In the case of pigment P2, chlorine acts as auxochrome and results in a deepening of shade, as shown in Figure 8. Since the chlorine is at the para-position relative to the indoline nitrogen, the chlorine shifts the maximum of absorbency in a hypsochromic way about 37 nm. The first reflectance minimum is shifted towards the UV area and exerts influence on the total color perception only to 420 nm. When studying the discoloration time, different decreasing curves of the exciting purity are observed (Figures 9-11).

Figures 9–11 show that all investigated pigments have a longer time of discoloration for a higher



Figure 6. CIE *xy* diagram showing the discoloration of the tested photochromic pigments: time of exposure 120 s, irradiation 89.06 W.m^{-2} and D65 illuminant (the arrows show the change of colorimetric parameters during testing – deflection from achromatic point W is visible). (Color online only).



Figure 7. Dependence of total reflectance on the time of discoloration [s] for pigment P1: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m^{-2} .

intensity of irradiation. This is well described in the case of the pigment P1, where the exciting purity comes nearest to the achromatic point W in its minimum. Also, the fixation constant value at a different time

can be observed and it can be predicted that a higher exciting purity during exposition means a longer reaction time. The pigment P3 has a time of discoloration of hours. The trend of discoloration for pigment P3 to the



Figure 8. Dependence of total reflectance on the time of discoloration [s] for pigment P2: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m⁻².



Figure 9. Dependency of excitation purity p_E on the discoloration time and on intensity of irradiation, pigment P2.

achromatic point is shown as a broken yellow line (Figure 6). It is also evident that the inactivated forms of pigment P3 and P2 end in achromatic point W. Other significant differences include the curve of excitation purity for the pigment P1 for the highest

value of irradiation, where differences are visible (Figure 10). This is caused by the effect of dependence of shade intensity on concentration from classical dyestuff. The characteristic curvature is visible showing a butterfly effect for pigment P2 (Figure 6).



Figure 10. Dependency of excitation purity p_E on the discoloration time and on intensity of irradiation, pigment PI.



Figure 11. Dependency of excitation purity p_E on the discoloration time and on intensity of irradiation, pigment P3.

Photochromism in the CIELAB color space

The CIELAB space can be used to describe photochromism. This system uses an orthogonal three- axis system for describing colors. The shift in hue is described using the chromatic plane a^*b^* , while the shift in lightness can be recorded using the L^* axis. In Figure 12, the color shift of photochromic pigments on the chromatic plane a^*b^* is presented. This shift does not give information about the change in lightness. However, there is a visible achromatic white shade in the central position "0" corresponding to the area of



Figure 12. Projection of discoloration on the photochromic plane a^*b^* : time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m⁻².

white color in Figure 12. The level of lightness decreases, while the intensity of shade increases with exposure time.

The change in lightness records for the three pigments under investigation is shown in Figure 13. The difference in kinetics of discoloration for every tested pigment to colorless shade is observed when the lightness reaches a maximum value. The speed of coloration and discoloration are different and the half-life of discoloration depends on the structure of the photochromic molecule and the additives used in the final stages of photochromic dye production. This is also the reason why different commercial photochromic compositions exhibit different light fastness properties.

Another important parameter for the evaluation of color constancy in colorimetry is the shift in hue expressed by the color difference dE^* . The color difference dE^* is also suitable for defining the hue shift of a photochromic reaction in the CIELAB space. As a complex parameter, the color difference dE^* includes information about the change in shade intensity and the change of lightness. The color difference dE^* can explain the visibility of color change dependent on the physiology of human vision. This parameter is suitable for evaluation of the stability of the photochromic effect by individual subjective evaluation and assessment of photochromic reaction by human eyes.⁸



Figure 13. Dependence of lightness on the discoloration time: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m⁻².

system for evaluation of UV radiation and its harmful effects. Therefore, an important requirement is the ability to recognize specific color differences during visual evaluation; in other words, how the shade intensity changes during the photochromic reaction on a textile substrate that undergoes a transition from colorless to colored shade. The color difference for individual assessment could be higher than 0.4 DE^* . This is the limit for color differences discernible by human eyes. In Figure 14 it can be observed that the color difference for the tested pigment was higher than 40 DE^* units. Also, the speed of discoloration is different for the tested pigment, as can be seen from the dependency on the lightness parameter (Figure 13).

The CIELAB color space is very well established for the evaluation of color changes by the use of the colorimetric parameters $L^*a^*b^*$. However, if the photochromic effect shows a color or tint shift, expressions such as more yellowish, reddish or greenish are used. Therefore, for this type of evaluation the cylindrical system CIELCH could be used. The cylindrical system CIELCH uses the parameter *h* (hue angle) to describe a color shift.

Photochromism in the CIELCH color space

The main disadvantage of mathematical description employed by CIELAB space is the definition of tint and coloration shift. In colorimetry, the cylindrical 9

system CIELCH is employed since it is analogous to the Munsell system. The color shift can be described as the hue angle. The description of the hue angle is used when working in the design of smart photochromic sensors as shown in Figure 1.

In the case of a photochromism study and a photochromism description of differential chromatic planes DC^*DH^* (Figure 15), the differences between the various pigments tested can be evaluated by comparing hue and chroma differences. The pigment P1 exhibits large hue versus chroma differences relative to other pigments. This is in agreement with the assumption that photochromic pigments mainly experience changes associated with their chroma values.

The reason behind these differences could be the opalescence caused by the particles fixed on the textile substrate due to the presence of pigment P1. A slight coloration can be observed in the inactivated form, which is usually colorless.

When designing sensorial systems on textile substrates it is necessary to take into consideration the change in hue as a complex factor describing change in hue angle as well. This situation is described in Figure 16, where it is evident that all tested pigments exhibit different curves of DH^* in time comparable to the DE^* values shown in Figure 14. Figure 14 also shows that pigment P3 was not fully stabilized to a constant value of DE^* , while the pigments P1 and P2 are fully changed to the leuco form of the photochromic dyestuff.



Figure 14. Dependence of color difference on the discoloration time: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m⁻².



Figure 15. Change of chroma and hue of photochromic pigments in decay: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m⁻².



Figure 16. Dependency of hue difference on the time of decay: time of activation 120 s, irradiation 89.06 W.m^{-2} .

Photochromism in the CIECAM 02 color space

The reactions of photochromic substances were studied under different light sources showing various spectral power distributions. The experiments were aimed at studying the chromatic adaptation of visual differences and the shift in colorimetric parameters in caused by the use of different illuminants, such as D50, D65, D75



Figure 17. Shift of colorimetric parameters on plane *ab* of CIECAM02 after using different illuminants: pigment PI, time of activation 300 s, irradiation $86.5 \text{ mV}.\text{m}^{-2}$.

and D90. These sources describe and simulate the spectral power distribution of natural daylight. This simulation corresponds with the effect of using photochromic sensors during an entire day and the shift in colorimetric parameters together with the chromatic adaptation can be evaluated. These differences are caused by changes in spectral power distribution taking place over the day.

The construction of photochromic sensors must include a reference hue and a color changeable part. That will vary depending on the intensity of the exciting radiation.

Since colorimetric parameters depend on the light source employed, it is necessary to take into consideration these influences together with the chromatic adaptation, meaning the change of perception and adaptation of human vision to changes in types of illumination.

Complex models for evaluating color appearance, such as CIECAM02,^{9–12} allow predicting colorimetric changes under different light sources. Figure 17 shows the shift of colorimetric parameters for pigment P1 under D50, D65, D75 and D90 illumination. Figure 15 shows the shift observed when comparing two data sets corresponding to sunlight and cloudy skies. The shift is approximately 3 DE units, being approximately 10 times higher than the resolution of the human eye to color differences.¹³ The advantage is the constant shift of colorimetric data for the stable part of the sensorial system and will not cause significant measurement error. Table 1 documents the influence of the light source on color differences of samples corresponding

Table 1. Influence of the illuminant on the level of color difference between the stable and changeable part of the sensor – for medium level

dE	D50	D65	D75	D90
Blue	0.32	0.17	0.26	0.34
Purple	0.39	0.24	0.31	0.42
Yellow	0.35	0.29	0.22	0.28

to agreement between the stable and changeable parts of the sensorial system.

The sensitivity of human eyes to color differences is approximately 0.4 DE units in the CIEDE2000 color difference formula; due to non-uniformity of CIELAB color space the first noticeable threshold varies from 0.4 to 1.6^{14,15} consequently in CIECAM02. Therefore, light source changes may induce color differences, which are higher than the limit of human vision.

It can be discussed that color differences for D65 were not the ideal 0. However, color differences were near the sensitivity limit of human vision. If this value is used for normalizing the measurements conducted using different light sources, then the color differences also remain under the threshold value. This result indicates that in the case of photochromic sensors, the change of illuminant in the temperature range from 5000 to 9000 K has no influence on the evaluation of UV irradiation by the method of color match between two sensor parts (stable and changeable).

Conclusion

The speed of color change is a complex parameter that can be described by the change from achromatic to chromatic hue, when all three colorimetric coordinates are evaluated. In this article, a complex description of photochromic colorants in selected color spaces is provided. Parameters such as excitation purity, color and hue difference and also the shift in lightness provide the main description of photochromic coloration of samples from a visual point of view. The observation and evaluation of photochromic effects together with the stable part of a sensorial photochromic system is carried out. The precise measurement of the colorimetric parameters allows computer match prediction of the stable part of smart UV sensors based on the relevant intensity of UV irradiation. It is also possible to develop specific sensors especially for different skin types using the Minimum Erythemal Dose (MED) scale factor. MED is the Minimum Erythemal Dose, the amount of sun exposure which causes barely perceptible skin sunburn redness (erythema). The base MED is equal to 21 mJ.cm-2 of weighted UV energy.

The specific sensors for different skin types will have the photochromic part of a sensor containing different amounts of sensitivity modulator (UV absorbers, etc.). That means the color changeable part of the photochromic sensor should be more sensitive for skin type 1 compared to skin type 4. The results show different kinetics of photochromic color change for the tested pigments and the possible modulation speed of UV sensor reaction. The evaluated standardized color spaces show that the pigment P1 is affected by colored residuals, which affect its colorimetric and photochromic properties.

Funding

The paper was supported in part by the project OP VaVpI "Innovative products and environmental technologies", registration number CZ.1.05/3.1.00/14.0306.

References

- Viková M and Vik M. Alternative UV sensors based on color-changeable pigments. *Adv Chem Eng Sci* 2011; 1: 224–230.
- 2. Viková M. *Photochromic textiles*. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, 2011.
- Viková M, Christie RM and Vik M. A unique device for measurement of photochromic textiles. *Res J Text Apparel* 2014; 18: 6–14.
- Vik M and Viková M. Fatigue test method of photochromic, fluorescent dyestuffs or its mixture and testing instrument. Patent PV 2013-959, Czech Republic, 2013.

- 5. Green P and MacDonald L. *Colour Enginering*. John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
- 6. Schanda J. *Colorimetry: understanding the CIE system.* CIE Central Bureau, CIE, 2006.
- 7. Ohta N and Robertson AR. Colorimetry, fundamental applications. Wiley, 2006.
- 8. Kuehni RG. Color, an introduction to practice and principles. Wiley, 1997.
- 9. Hunt RWG and Pointer MR. *Measuring color*. Wiley, 2011.
- Luo MR and Hunt RWG. The structure of the CIE 1997 color appearance model (CIECAM97s). *Color Res Appl* 1998; 23: 138–146.
- Moroney N. The CIECAM02 color appearance model. In: Proceedings of the tenth color imaging conference: Color science, system and applications. 2002, pp.23–27.
- Fairchild M. CIECAM02 model: the standardized CIECAM02 model as described in Fairchild MD. Color Appearance Models, 2nd edition. Chichester, UK: Wiley, 2005.
- Wen S. A color difference metric based on the chromaticity discrimination ellipses. *Opt Express* 2012; 20: 26441–26447.
- Johnston-Feller R. Color science in the examination of museum objects: Nondestructive procedures. Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute, 2001, pp.33–39.
- Xin JH. Total colour management in textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006.

Advances in Chemical Engineering and Science, 2011, 1, 224-230 doi:10.4236/aces.2011.14032 Published Online October 2011 (http://www.SciRP.org/journal/aces)



Alternative UV Sensors Based on Color-Changeable Pigments

Martina Vikova, Michal Vik

Departmentof Textile Chemistry, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic E-mail: martina.vikova@tul.cz, michal.vik@tul.cz Recieved August 16, 2011; revised September 7, 2011; accepted September 20, 2011

Abstract

Photochromism is a chemical process in which a compound undergoes a reversible change between two states having separate absorption spectra, *i.e.* different color [1]. In our previous work we have published some solutions of problems of measuring photochromic textile sample by standard commercial spectrophotometric systems [2]. Main problem with measurement of kinetic behavior of photochromic pigments by standard spectrophotometer is relatively long time period between individual measurements (5 s) and impossibility of measuring whole color change during exposure without interruption of illumination of sample during measurement. It means, standard commercial spectrophotometers enable off-line measurement of kinetic behavior during exposure period and quasi on-line measurement during reversion period. Based on this problem, it is only possible to obtain precise data during reversion—decay process and growth process (exposure) is affected by high variability of data. Following this knowledge, we developed original experiment-tal system with short time scanning of color change of photochromic samples during growth and decay period of color change. In this study it is presented new view on the relationship between intensity of UV-A radiation and color change half-life $t_{1/2}$. Via this relation, it is demonstrated the possibility of the flexible tex-tile-based sensors construction in the area of the radiation intensity identification.

Keywords: UV Radiation, Photochromism, Spectrophotometer, Textile, Sensor

1. Introduction

It is well known, that ozone depletion in the earth's atmosphere has made the headlines on many occasions and most people would be aware of the significant problem that exists. Sunburn, skin cancer, premature aging, and suppression of the immune system are some of the harmful effects of acute and cumulative exposure to ultraviolet radiation (UVR). A decrease of 1% in ozone would lead to increases in the solar UVR at the earth's surface and may eventually lead to a 2.3% increase in skin cancer. Preventing the damages of UV-rays caused by exposure to sunlight is difficult. Most of the health problems due to UV-rays are not visible on a short issue, and so, there is a feeling that there is no risk, except sunburns by staying for a long time in the sun [3-5]. An easy to understand and use UV-sensor would help people know what exact protection they need according to the amount of UV they are exposed to.

The idea of this work is to create a two part flexible UV-sensitive measurement device. One part would be

Copyright © 2011 SciRes.

the UV-sensitive area, changing color when exposed to sunlight, which contains in its spectrum the wavelengths of UV-rays, and a colored scale (4 or 5 steps scale), corresponding to different amounts of UV-intensity. When exposed to the sunlight, the UV-sensitive part would change color. By comparison with the stable part—the scale—it would indicate the user the amount of UV-radiations he is exposed to in the form of health protection advices, letting him know when some extra protection is required (wearing a t-shirt, put sunscreen on...) or if the sun exposure should simply be stopped after a certain time in the sun.

Color-changeable part of UV textile sensor is based on application of the photochromic pigments. "Photochromism is a reversible transformation of a chemical species induced in one or both directions by absorption of electromagnetic radiation between two forms, A and B, having different absorption spectra" [6-8].

Figure 1 shows that the thermodynamically stable form A is transformed by irradiation into form B. The back reaction can occur thermally (*Photochromism of type T*) or

ACES



Figure 1. Difference in absorption spectra between two forms of photochromic specie.

photo chemically (*Photochromism of type P*). The most prevalent organic photochromic systems involve unimolecular reactions: the most common photochromic molecules have a colorless or pale yellow form **A** and a colored form **B** (e.g., yellow, red, violet, green or blue). This phenomenon is referred to as positive photochromism [9]. Other systems are bimolecular, such as those involving photocycloaddition reactions. When $\lambda_{max}(\mathbf{A}) > \lambda_{max}(\mathbf{B})$, photochromism is negative or inverse.

The unimolecular processes are encountered, for example, with spiropyrans, a family of molecules that has been studied extensively [10-22]. Solid photochromic spiropyrans or solutions (in ethanol, toluene, ether, ketone, esters, etc.) are colorless or weakly colored. Upon UV irradiation, they become colored. The colored solutions fade thermally to their original state; in many cases, they can also be decolorized (*bleached*) by visible light.

In general, the photochromic processes involve a onephoton mechanism [23,24]. **B** is formed from the singlet $(1A^*)$ or triplet $(3A^*)$ excited states or both. **B**, the photoproduct, may also be formed from an upper excited state populated by absorption of two photons.

Figure 2 describes two-photon photochromism [25-27]. The transition probability to populate the final state (hence to obtain the photoproduct) depends on the product of the photon irradiances Ep(1) and Ep(2) of the two excit



Figure 2. Stepwise two-photon photochromic reaction.

Copyright © 2011 SciRes.

ing beams. It is, therefore, advantageous to utilize lasers emitting high photon irradiance, such as those generating picoseconds or sub-picoseconds pulses. Two absorption processes may be distinguished:

- Simultaneous absorption of two photons via a virtual level.
- Stepwise (or sequential) two-photon absorption where the second photon absorption takes place from a real level.

The determination of the photochromic parameters, such as the number, nature, and kinetic and spectral properties of the transient species formed under irradiation is not a trivial task because the photoproducts are too labile to be isolated in many cases [28]. As an illustration, the kinetic behavior of the unimolecular systems is considered (e.g., spiropyrans, spiroxazines, dihydroindolizines, which are of major importance for applications to ophthalmic lenses) [29].

Under continuous monochromatic irradiation, a photochromic system can be considered to be at no equilibrium and open. The evolution of the concentrations of the reacting species (starting compounds, photo isomers, and degradation products) can be described by an appropriate set of differential equations. The only simplifying hypothesis that is used for their establishment is that the well-stirred mixture obeys Beer's law; nevertheless in color science is obviously used Kubelka-Munk function, because measured media are turbid [30,31]. Kubelka-Munk function, as well as Beer's law, is monochromatic. For description of kinetic behavior of photochromic samples we used first order kinetic model as is shown in following equations [32]:

$$K/S_{(t)} = (K/S_{(0)} - K/S_{(\infty)}) \exp(-kt) + K/S_{(\infty)}$$
(1)

where:

K is the Absorption Coefficient \equiv the limiting fraction of absorption of light energy per unit thickness, as thickness becomes very small.

S is the Scattering Coefficient \equiv the limiting fraction of light energy scattered backwards, subscript defines time relationship: (t) - actual time, (0) - time on the beginningand (∞) - time in infinity.

k is rate constant and t time.

In **Figure 3**, the main levels of shade intensity $(I_0, I_{\infty}, I_{1/2})$ are shown. Shade intensity *I* is calculated from Equation (2):

$$I = \int_{360}^{780} (K/S)_{\lambda} d\lambda$$
 (2)

Special attention is given to the half shade intensity $I_{1/2}$, because this value is related to the half-life of the photochromic reaction, the half-life of photochromic color change $t_{1/2}$. The half-life of photochromic color change $t_{1/2}$ is a measured of the rate of the color change and is calculated based on Equation (3):

ACES

300 exposure K/S) 250 Shade Intensity / (integ 200 UV = ON UV = OFI15 10 reversion 50 0_{t11} $10_{t_{12E}}12$ 14 16 18 20 2 4 6 8 Time [min] a rever n-data 🔹 exp odel - reversion-n

Figure 3. Evolution of reflectance under continuous irradiation and decay of reflectance when irradiance is stopped.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} [s]$$
 (3)

2. Materials and Methods

Main task of our research work is to develop a simple textile sensor, which is sensitive to UV light and kinetic study of behaviour and main attention was given to possibility use the technology of textile printing by screen printing-**PTP**. For experiment were used five commercial photochromic pigments P1-P5. Examples of chemical structure are given in **Figures 4-8**.



Figure 4. 3,3,5,6-tetramethyl-1-propylspiro [indoline-2,3'[3H] pyrido [3,2-f][1,4]benzoxazine] (P1).



Figure 5. methyl 2,2,6-tris(4-methoxyphenyl)-9-methoxy-2H-naphtho-[1,2-b]pyran-5-carboxylate (P2).

Copyright © 2011 SciRes.



Figure 6. methyl 2,2-bis(4-methoxyphenyl)-6-acetoxy-2H-naphtho-[1,2-b]pyran-5-carboxylate (P3).



Figure 7. 1,3,3,5,6-pentamethyl(indoline-2,3'-[3H] naphtho [2,1-b] [1,4] oxazine) (P4).



Figure 8. 3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran(P5).

In our previous work we have published some solutions of problems of measuring photochromic textile sample by standard spectrophotometer system [33]. Main problem with the measurement of kinetic behavior of photochromic pigments by standard spectrophotometer is relative long time period between individual measurements (5s) and impossibility of the measurement whole color change during exposure without interruption of illumination of sample during measurement. A method where the sample is exposed in one place and after exposure moved to another place for measurement of actual color, causes a time delay that is dependent on movement velocity between the place of exposure and the place of measurement. In such methodology, the results show poor reproducibility of measurement of the exposure phase of the photochromic color change. That means, the standard commercial spectrophotometers enable off-line measurement of kinetic behavior during exposure period and quasi on-line measurement during

ACES

226
reversion period. Result is the exposure phase data variation in comparison to small variation of decay phase data, as is shown on Figure 9. Following this knowledge was developed the original on-line experimental system with short time scanning of color change of photochromic samples during growth and decay period of color change. The basic difference between the "LCAM-Photochrom 3" system and a standard spectrophotometer is in the continuous illumination of the sample against a flash source that is used as standard. In such a measuring system, it is possible to use a flash discharge lamp. The reflectance values obtained are independent of whether it is Xenon, Mercury or other strobe source. This construction allows measurement of the color change of the sample in fast scans without disturbing the drift of the light source. The system developed allows 5 ms intervals between each measuring scan. Nevertheless, it was found that 5 seconds was a sufficient interval for the tested samples.

3. Results and Discussion

We have described in previous paragraphs differences between commercial and our experimental measuring system. Figure 9 shows our best results for pigment P1, which we obtained from commercial system when we used special conditions for minimizing of time delay between excitation illumination and measurement. We have obtained individual experimental points during exposition period-growth process of color change intensity via individual exposure of each point. You can see differences between experimental points and model of exposure. As we mentioned, this graph documents best results for adjusted commercial system, the discrepancies was obviously between model and experimental points 3 - 5 times higher, except for time consumption of whole experiment and pure reproducibility (variation 23% -44%) - mainly in dynamic phase of kinetic curve.



Figure 9. Off-line measurement of growth and decay processes of colour change intensity for pigment P1, intensity of illumination = $714.6 \,\mu W \cdot cm^{-2}$.

Copyright © 2011 SciRes.

227

On the other hand **Figure 10** shows results from our experimental system for same condition of illumination intensity and pigment P1. It is evident that model of experimental points fits better than from standard system, aside from shorter time consumption (20 min against 200 min).

Differences between absolute levels of Shade Intensity I (integK/S) from each measuring system are occurring by differences between spectral ranges of used systems and calculation. For standard spectrophotometer (SF300UV, Datacolor Int.) previous method of color change intensity calculation based on integration of K/S values per whole visual spectrum range of wavelengths was used.

Main reason for which we made this experiment, it is to design of simple UV textile based sensor. When the relationship between the half-life of color change $t_{1/2}$ and the effect of pigment concentration is tested, the result is a practically independent linear relation for the exposure period of photochromic color change as shown in **Figure 11**. This means that the time of color change during exposure is not influenced by increased concentration of the pigments (a virtually constant value of $t_{1/2}$).

It can be seen from **Figure 12** that the rate of the color change during the reversion phase is slightly dependent on pigment concentration, mainly for the two pigments with a slow rate of color change. Thus, it is possible to conclude that the half-life of color change is, for the exposure period of color change, practically independent of concentration. On the other hand, for the reversion period it can see that there is a decrease of t_{i2} with increasing concentration.

We can see on Figure 12 that speed of color change during reversion phase is slightly dependent on pig-



Figure 10. On-line measurement of growth and decay processes of colour change intensity for pigment P1, intensity of illumination = $714.6 \,\mu W \cdot cm^{-2}$.

ACES



Figure 11. Dependence of Half-life of CCI on concentration of pigments, Intensity of illumination = 714.6 μ W.cm⁻²—growth.



Figure 12. Dependence of Half-life of CCI on concentration of pigments, Intensity of illumination = 714.6 μ W.cm⁻²—decay.

ment concentration, mainly for two pigments with slow speed of color change. It is possible to say that half-life of color change is for exposure period practically independent on concentration; on the other side for reversion period we can see decreasing of $t_{1/2}$ with increasing of concentration. One explanation, which may be proposed, is that this relationship is based on a faster reconversion to the original chemical structure of the photochromic pigment at higher concentration (likewise light fastness of dyestuff).

A strong negative linear relationship was found between half-life and irradiance for all photochromic pigments. On the **Figure 13** is shown, that linear increasing of irradiation intensity affect linear decreasing half-life of color change $t_{1/2}$, aside from that have higher illuminetion intensity also on shade intensity alone. That means higher illumination intensity is observed as deeper shade of sensor.

The kinetic study and experimental data sets obtained clearly verify the first order kinetic model for the all

Copyright © 2011 SciRes.



Figure 13. Half-life of color change $t_{1/2}$ relation on intensity of UV-A radiation.

tested photochromic pigments. Based on this kinetic model the construction of an optical yield *Oy* formula for the reaction of photochromic textile was proposed:

$$Oy = \int_{0}^{t_{1}} I_{\infty} + (I_{0} - I_{\infty}) e^{-k_{E}t} dt - \int_{t_{1}}^{t_{2}} I_{0} + (I_{\infty} - I_{0}) e^{-k_{E}t} dt$$

As a result of experimental observation and the calculation of the dependence of optical yield Oy on UV radiation intensity, it was found that the optical yield of the photochromic reaction Oy depends linearly on the UV radiation intensity, as is documented in **Figure 14**. This correlation could be used for calibration of potential Smart textile sensors with photochromic pigments applied as indicators of UV radiation intensity.

4. Conclusions

In our study we showed new aspects of the relationship between UV radiation intensity, color change half-life of exposition and half-life of relaxation, reversion respecttively. These relations demonstrate the possibility of flexible textile-based sensors construction in the area of



Figure 14. Dependence of Oy on UV-A irradiance PPT- P1.

ACES

radiation intensity identification. We demonstrate also differences between photochromic pigments behavior concerning to spectral sensitivity. First order exponential functions, which are used in kinetic model calculation, fit well the kinetics of color change intensity of photochromic pigments. They give good fits to the growth curves as well as to the relaxation one's. Based on this result, the possibility has been demonstrated in principle that photochromic textiles can be usable for the preparation of a sensorial system, which allows simple visual assessment of the amount of UV radiation. This system can be designed for example as a simple rule scale, where for comparison there is a constant colored part made from UV stable pigments or dyestuffs. Individual parts of the constant scale can be judged on having the same color as the photochromic part at a specific intensity of UV radiation. The observer will be able to estimate the amount of UV radiation corresponding to a color match between the photochromic color changeable part and visual stable part of the textile UV sensor.

5. Acknowledgements

We acknowledge support of the Technical University of Liberec.

6. References

- P. Bamfield, "Chromic Phenomena, Technological Applications of Colour Chemistry," RSC, Cambridge, 2001.
- [2] M. Viková and M. Vik, "Colour Shift Photochromic Pigments in Colour Space CIE L*a*b*," Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 431, No., 2005, pp. 103-116.
- [3] K. Vanicek, T. Frei, Z. Litynska and A. Schmalwieser, "UV-Index for the Public," COST-713 Action, Brussels, 1999, pp. 6-18.
- [4] J. Groebner, M. Blumthaler, S. Kazadzis, A. Bais, A. Webb, J. Schreder, G. Seckmeyer and D. Rembges, "Quality Assurance of Spectral Solar UV Measurements: Results from 25 UV Monitoring Sites in Europe, 2002 to 2004," *Metrologia*, Vol. 43, No. 2, 2006, pp. 66-71. doi:10.1088/0026-1394/43/2/S14
- [5] R. T. Watson, M. C. Zinyowera, R. H. Moss and D. J. Dokken, "Climate Change 1995, Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses," Cambridge University Press, Cambridge, 1996, pp. 562-584.
- [6] H. Bouas-Laurent and H. Dürr, "Organic Photochromism," *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 4, 2001, pp. 639-665.
- [7] J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 1: Main Photochromic Families," Plenum Press, New York, 1999,

Copyright © 2011 SciRes.

pp. 1-9.

- [8] B. L. Feringa, "Molecular switches," Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, pp. 1-36. doi:10.1002/3527600329
- [9] H. Bouas-Laurent and H. Dürr, "Organic Photochromism," *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 4, 2001, pp. 639-665.
- [10] R. S. Becker and J. Michl, "Photochromism of Synthetic and Naturally Occurring 2H-Chromenes and 2H-Pyrans," *Journal of the Amrican Chemical Society*, Vol. 88, No. 24, 1966, pp. 5931-5933. doi:10.1021/ja00976a044
- [11] J. Kolc and R. S. Becker, "Proof of Structure of the Colored Photoproducts of Chromenes and Spiropyrans," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 71, No. 12, 1967, pp. 4045-4047. doi:10.1021/j100871a048
- [12] J. Kolc and R. S. Becker, "The Spectroscopy and Photochemistry of Naturally Occurring and Synthetic Chromenes,"*Photochemistry and Photobiology*, Vol. 12, No. 5, 1970, pp. 383-393. doi:10.1111/j.1751-1097.1970.tb06069.x
- [13] C. Lenoble and R. S. Becker, "Photophysics, Photochemistry and Kinetics of Photochromic 2H-Pyrans and Chromenes," *Journal of Photochemistry*, Vol. 33, No. 2, 1986, pp. 187-197. doi:10.1016/0047-2670(86)87033-2
- [14] D. Kühn, H. Balli and U. E. Steiner, "Kinetic Study of the Photodecoloration Mechanism of an Inversely Photochromic Class of Compounds Forming Spiropyran Analogues," *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: *Chemistry*, Vol. 61, No. 1, 1991, pp. 99-112.
- [15] B. Van Gemert and D. Knowles, "Photochromism of Diarylnaphthopyrans," *PPG Informations*, Vol. 1, 1995, pp. 11-17.
- [16] J. C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar and B. van Gemert, "Photochromic Compounds: Chemistry and Application in Ophthalmic Lenses," *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 68, No. 7, 1996, pp. 1395-1398. doi:/10.1351/pac199668071395
- [17] G. Favaro, U. Mazzucato, G. Ottavi and R. S. Becker, "Kinetic Analysis of the Photochromic Behavior of a Naturally Occurring Chromene (Lapachenole) Under Steady Irradiation," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 298, No. 1, 1997, pp. 137-144. doi:10.1080/10587259708036153
- [18] G. Ottavi, G. Favaro and V. Malatesta, "Spectrokinetic Study of 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H) Chromene: A Thermoreversible and Photoreversible Photochromic System," *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, Vol. 115, 1998, pp. 123-128.
- [19] J. K. Hurst, K. Giertz, R. F. Khairutdinov, E. N. Voloshina and V. I. Minkin, "Photochromism of Spirooxazines in Homogeneous Solution and Phospholipid Liposomes," *Journal of American Chemical Society*, Vol. 120, No. 49, 1998, pp. 12707-12713. doi:10.1021/ja9825985
- [20] S. Delbaere, B. Luccioni-Houze, Ch. Bochu, Y. Teral, M. Campredon and G. Vermeersch, "Kinetic and Structural Studies of the Photochromic Process of 3H-Naphtho-

ACES

pyrans by UV and NMR Spectroscopy," Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, No. 5, 1998, pp. 1153-1157. doi:10.1039/a800906f

- [21] M. Zayat and D. Levy, "Photochromic Naphthopyrans in Sol-Gel Ormosil Coatings," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, No. 4, 2003, pp. 727-730. doi:10.1039/b211759b
- [22] P. J. Coelho, M. A. Salvador, B. M. HeronL and M. Carvalho, "Spectrokinetic Studies on New Bi-Photochromic Molecules Containing Two Naphthopyran Entities," *Tetrahedron*, Vol. 61, No. 49, 2005, 11730-11743. doi:10.1016/j.tet.2005.09.035
- [23] G. H. Brown, (Ed.), "Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism," John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [24] A. V. El'tsov, Ed., "Organic Photochromes," Plenum Publishing Corporation, New York, 1990.
- [25] M. Hua, S. Kawauchi, M. Satoha, J. Komiyamaa, J. Watanabea, S. Kobatake and M. Irie, "Two-Photon Photochromism of Two Simple Chromene Derivatives," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 150, No. 1-3, 2002, pp. 131-141. doi:10.1016/S1010-6030(02)00136-3
- [26] S. Pu, H. Tang, B. Chen, J. Xu and W. Huang, "Photochromic Diarylethene for Two-Photon 3D Optical Storage," *Materials Letters*, Vol. 60, No. 29-30, 2006, pp. 3553-3557. doi:10.1016/j.matlet.2006.03.050

- [27] Y. Feng, Y. Yan, S. Wang, Z. Zhu, S. Qian and H. Tian, "Photochromic Thiophene Oligomers Based on Bisthienylethene: Syntheses, Photochromic and Two-Photon Properties," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, No. 37, 2006, pp. 3685-3692. doi:10.1039/b608545h
- [28] M. Maafi, "Useful Spectrokinetic Methods for the Investigation of Photochromic and Thermo-Photochromic Spiropyrans," *Molecules*, Vol. 13, No. 9, 2008, pp. 2260-2302. doi:/10.3390/molecules13092260
- [29] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, "Photochromism, Molecules and systems," Elsevier, New York, 1990.
- [30] N. Ohta and A. R. Robertson, "Colorimetry Funamental and Applications," John Wiley & Sons, Chichester, 2005. doi:10.1002/0470094745
- [31] R. McDonald, "Colour Physics for Industry," 2nd edition, SDC, Bradford, 1997
- [32] M. Vikova, "Photochromic Textiles," Ph.D. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, 2011.
- [33] M. Viková and M. Vik, "Smart Textile Sensors for Indication of UV Radiation," AUTEX 2006 World Textile Conference, Raleigh, 11-14 June 2006.
- [34] M. Viková and M. Vik, "Measurement of Photochromic textiles," *International Symposium on Photochromism*, Vancouver, 7-10 October 2007.

230

ACES

Copyright © 2011 SciRes.

A Unique Device for Measurement of Photochromic Textiles

M. Viková^{1*}, R.M. Christie² and M. Vik³

¹Technical University of Liberec, Department of Textile Chemistry, Liberec, Czech Republic, martina.vikova@tul.cz ²Heriot Watt University, Galashiels, UK, r.m.christie@hw.ac.uk ³Technical University of Liberec, Laboratory Color and Appearance Measurement, Liberec, Czech Republic, michal.vik@tul.cz

ABSTRACT

In this article, a unique concept for a device that conducts photochromic measurement in the reflectance mode together with the methodology described has been patented in the Czech Republic in the author's name. This unique device allows measurements of colorimetric and spectral characteristics of photochromic textiles as photochromic sensors and also as a fatigue tester for the control of color change stability. The measurement of colorimetric and spectral parameters in comparison together with the intensity of UV irradiation allows the dependence of color change on intensity of irradiation to determined, and a scale for individual visual observation to be developed, as well as the risks of UV irradiation to be evaluated.

Keywords: Photochromic Textiles, Measurement of Photochromism, Fatigue Resistance

1. Introduction

Solar radiation is an important natural feature because it is a critical factor that determines the Earth's climate and has a significant influence on the environment. The ultraviolet (UV) part of the solar spectrum plays a fundamental role in many processes in the biosphere. UV radiation has several beneficial effects, but may also be very harmful if the UV level exceeds "safe" limits. If the level of UV radiation is sufficiently high enough, the self-protection ability of some biological species is eliminated, and they may suffer from the consequences of exposure.

The need to reach out to the public with simple information about UV and its possible detrimental effects has led scientists to define a parameter that can be used as an indicator of UV exposure (Vanicek at al., 1999).

Commercial, scientific and industrial applications of UV radiation and the consequent need for UV measurements have enormously increased over the last 20 years. UV radiation has found applications in semiconductor photolithography, material curing, non-destructive testing. acceleration of chemical processes, water purification, sterilization, phototherapy and solarium appliances. Concerns over the environmental and health effects of solar UV radiation that penetrates into the biosphere through the depleted ozone layer have also greatly emphasized the urgency for accurate and reliable UV radiometry.

Major attention has been given to the research, development and perfection of protective clothing, especially their barrier features. In terms of these protective barriers, it is important to understand how clothing or textiles protect the wearer against the above-mentioned dangerous conditions associated with UV irradiation and if the protection is only partial or time limited in ambient conditions. Textile structures that produce adequate responses and are able to modulate the degree of protection in accordance to the external stimulus (e.g., change of intensity of UV irradiation, temperature, etc.) are known as active textile structures. A specific example of active intelligent textiles would a textile that reacts by changing color (photochromic textiles) because of its dependence on an external stimulus (light, temperature). Moreover, textile based

^{*} Corresponding author. Tel./Fax: (420) 485353552

E-mail address: martina.vikova@tul.cz (M. Viková)

sensors and active protective textiles have advantages in that the textile structure is easily customizable by sewing, thermal bonding or gluing. Other major advantages are the possible integration of soft type sensors (textile-based sensors) into a protective clothing system and their reasonable price.

There is considerable interest in photochromic materials arising from their many potential applications, which are associated with their ability to undergo reversible, light-induced color change. There are many conformational changes that can take place in the excitation process, which lead to changes in the electronic absorption spectra, resulting in a visible color change. If the changes are thermally reversible, after removal of the irradiation, which activates the changes, the system returns to the state before irradiation and the induced absorption or color spontaneously disappears. This was previously referred to as phototropism (Brown, 1971), and now more correctly as photochromism. Two chemical species that show a reversible transformation differ from one another not only in their absorption spectra, but also in their physical and chemical properties.

Photochromic materials are most widely used in ophthalmic sun-screening applications, and also find applications in security printing, optical recording and switching, solar energy storage, nonlinear optics and biological systems (Crano & Guglielmetti, 1999). The existing ranges of commercial products generally undergo positive photochromism, a light-induced transition from colorless to colored due to a ring-opening reaction. The photochromic processes may be simply described as follows.

$$A \xrightarrow[hv_1]{hv_2 \text{ or } \Delta T} B$$

The determination of photochromic parameters, such as the number, nature, and kinetic and spectral properties of the transient species formed under irradiation is not a trivial task because the photoproducts are too labile to be isolated in many cases.

Shade intensity description

Considering that significant amounts of current

and future research are directed towards the development of smart sensors with photochromic pigments, which can react under UV irradiation, it is necessary to provide an objective description of visual color change for the purposes of their calibration. The Kubelka - Munk function bases one possible solution on the spectrophotometric description of color appearance (McDonald, 1997). In the case of photochromic pigments, we can take into consideration the changes of the spectral characteristics before and after illumination and they may be expressed by an integral equation (1):

$$I = \int_{380}^{760} (K/S)_{\lambda} d\lambda \tag{1}$$

The value I represents the shade intensity. In practice, it is obtained by integration by using Equation (1) expressed by the sum and the equation that forms (2):

$$I = \sum_{i=380}^{760} (K/S)_i \Delta \lambda \tag{2}$$

 $\Delta\lambda$ depends on the band pass of the spectrophotometer.

In the case of photochromic substances, I depends on both time and intensity of illumination.

Kinetic description

The kinetics of many chemical and physical processes are well described by first-order equations, according to which the conversion rate is proportional to the number (concentration) of unreacted species. Thus, the momentary concentration of the reactant $(n_R(t))$ should follow the equation below (Maafi, 2008):

$$n_R(t) = n_R(0)\exp(-kt) \tag{3}$$

where $(n_R(0))$ is the initial concentration and k stands for the rate constant. In principle, the kinetics of a photo induced material to switch from colorless to colored form can be deduced from monitoring one of the absorption band characteristics. To that purpose, the absorbance A=-log(T) is determined from measurements of the transmission $T = I_{(d)}/I_{(0)}$ of sample thickness *d*. Here, $I_{(0)}$ is the light intensity measured at the input

face (z = 0) of the sample and $I_{(d)}$ is the transmitted light intensity measured behind its output face (z = d). For 'standard' first-order kinetics, the following equation is fulfilled:

$$\frac{t}{\tau} = -\ln\left(\frac{n_R(t)}{n_R(0)}\right) = -\ln\left(\frac{A(\infty) - A(t)}{A(\infty) - A(0)}\right) \tag{4}$$

Here, time-constant (τ) is defined as $\tau = k_R^{-1}$, A(0), A(t) and $A(\infty)$ are the initial, momentary and final absorbance values, respectively. Sometimes it is difficult to determine $A(\infty)$, especially in the case of long time relaxation processes where an instability in the measurement could play an essential role, as well as in UV degradation of the material. Equation (4) is frequently written in the following form:

$$A(t) = (A(0) - A(\infty))\exp(-kt) + A(\infty)$$
(5)

For translucent media, it is possible to replace

absorption A by the Kubelka-Munk function K/S. Viková and Vik (2007) also showed that Equations (5), respectively (6) are suitable for calculating some of the kinetic data which means that it is possible to use color intensity I as absorption A or Kubelka-Munk function K/S:

$$I(t) = (I(0) - I(\infty))\exp(-kt) + I(\infty)$$
(6)

From these equations, it is possible to calculate the halftime of color change $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$
(7)

Fig. 1 shows the experimental data that incorporate a first order kinetic model according to Equation (6) for exposure and reversion. It is evident that the proposed model functions fit the experimental data well.



Fig. 1. Typical growth and decay processes of shade intensity for a sample of pigment P1 in a concentration of 3 g/30 g, UV-A irradiance = 714, 6 μ W.cm⁻² power (979,3 lx)

2. Materials and methods

The main task of our research work is to develop a simple textile sensor, which is sensitive to UV light, and kinetically study the behavior. The primary focus is to investigate the possibility of using textile printing technology through screen printing.

For the experiment, five commercial photochromic pigments, P1-P5, were used as

follows:

P1:3,3,5,6-tetramethyl-1-propylspiro[indoline-2,3' [3H]pyrido3,2-f][1,4]benzoxazine]
P2:methyl2,2,6-tris(4-methoxy-phenyl)-9-methox y-2H-naphtho-[1,2-b]pyran-5-carboxylate
P3:methyl2,2-bis(4-methoxyphenyl)-6-acetoxy-2 H-naphtho-[1,2-b]pyran-5-carboxylate)
P4:1,3,3,5,6-pentamethyl(indoline-2,3'-[3H] naphtho [2,1-b][1,4]oxazine])
P5:(3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran)

A typical problem with the measurement of the kinetic behavior of photochromic pigments with a commercial spectrophotometer is the relatively long period of time between individual measurements (cca 5 s) and the difficulty in measuring all of the color change during exposure without interruption from illumination of the sample during measurement. That means commercial spectrophotometers enable off-line measurement of kinetic behavior during exposure period and quasi on-line measurement during the reversion period. The difference in the time delay between exposure and real measurement of photochromic change affects the validity of the measured data. The measurement types are divided according to the use of the device, equipment or measured object and according to the object's interaction with light. Standard measurements are in cuvette, which allows either lateral or axial illumination of samples - see Figures 2a and 2b.

If the sample in cuvette fulfills the condition in which it is not turbid medium, we can adapt the above-mentioned method which uses an analytical spectrophotometer. The speed of the sensor is only one limitation (usually photomultiplier, ccd, cmos or other type of sensors). This system allows the studying of photochromic systems, and the halftime of color change is longer than 50ms. To test faster photochromic changes, it is necessary to use another type of measurement, for example, by a time resolved method via femtosecond laser by using a pumped probe technique (Cojocariu & Rochon, 2004). The light source for exposure can be for example, laser, discharge lamp, LED or other light sources. We can also study the spectral sensitivity of the sample system which includes an irradiation monochromator or system of band pass filters.







Apparatus schematic diagram. The photomultiplier tube (PMT) monitors the intensity of the monochromatic light that passes through the sample (S). A flash from the strobe source is focused by lenses (L) and attenuated by a neutral density filter (F) before it falls onto the sample. The sample is held in an aluminous block, through which water of a given temperature circulates. The temperature of the sample is directly measured with a thermocouple (not shown).

Typical problem of reflectance spectrophotometry of color changeable materials is controlled exposure by the selected irradiance level. By following the CIE description of the basic systems of illumination and observation for colorimetric devices, it is noted that these systems are not usually designed for the addition of other light sources. In the case of an analytical spectrophotometer, it is possible to use a simple adaptation of the Praying-Mantis accessory (Wehrle & Limbach, 1989) which is presented in Figure 3. This system allows the addition of a light source for irradiating the measurement of photochromic surfaces. A disadvantage of this system is really that only a small area is measured and we can only use this configuration for homogenously smooth surfaces.



Fig. 3. Modification of Praying-Mantis optical accessory for measuring photochromic properties

In the case of textured surfaces, it is necessary to use an adaptation of an integrating sphere for hemispherical illumination so that we include other apertures for irradiation (Vik & Vikova, 2007). This system allows for the study of color photochromic kinetics, influence of exposure time, and thermal sensitivity, and in the case where excitation monochromator spectral sensitivity is included (Vikova, 2010) as shown in Figures 4 and 5. Dual light source construction of the spectrophotometer with a shutter over an excitation light source makes possible continuous measurement of photochromic color change during reversion after switching off the excitation light source. Obviously, a continuous arc Xenon discharge lampis used. A pulsed discharge lamp allows the use of such a system as a fatigue tester for photochromic systems with a halftime of photochromic color change around 500 ms. For textile samples, which are frequently the slowest, it is obvious that an electronic shutter and continuous discharge lamp be used for fatigue tests.



Fig. 4. Optical scheme of LCAM Photochrom measuring system

Due to the control of the excitation light source, it is possible to use a shutter to measure photochromic properties by one or multiple cycles.



5. measuring Prototype of system Fig. Photochrom, which was developed at the Laboratory of Color and Appearance Measurement in the Faculty of Textile Engineering, the Technical University of Liberec

3. Results and discussion

For measuring photochromic materials, it was necessary to develop a special measuring system, which allowed the measurement of a textured photochromic color surface. As mentioned, the adaptation of an integrating sphere was used. The adaptation was mainly based on an additional entrance aperture for irradiation. Due to hemispherical illumination, the problem of the texture of the textile samples was eliminated.

As the reversion from colored to colorless form is thermally promoted, the photochromic structure will achieve a lower saturated absorbance at higher than at lower temperatures. This phenomenon is known as temperature dependency; for example, oxazine structures are more sensitive in comparison to naphthopyrans (Van Gemert & Kish, 1999). Figure 6 shows the temperature dependence of three photochromic pigments based on Photopia® AQ Ink systems in which the yellow and blue dyes have naphthopyran based structures (Kamata et al., 1995) and purple (purpur) dyes on the oxazine structure in which the K/S values were calculated at the appropriate absorption maximum.



Fig. 6. Temperature dependence of three photochromic pigments in Photopia® AQ Ink (Matsui International Company Inc, Japan) on textile substrate



Fig. 7a. On/off kinetics of spirooxazines entrapped in four hybrid polymer matrices, where ΔYt – change of luminous transmittance after irradiation for a given time t, $\Delta Y0$ – change of luminous transmittance at maximum coloration (photochromic activity) and LF – local fading effect



Fig. 7b. On/off kinetics of Photopia® AQ Ink Blue (LF – local fading effect)

In recognizing that photochromic color change is affected by temperature, it was necessary to carefully stabilize the temperature of the sample during measurement. If the temperature is not stabilized, it is possible to observe local fading of color during exposure. This phenomenon is illustrated in Figures 7a and 7b (Klukowska et al., 2004; Vikova, 2010). Local fading can be influenced by increasing the temperature of the measured sample or photo bleaching of the photochromic pigment. Nevertheless, in the measured samples after thermal stabilization, this phenomenon was not observed.

The final system, the LCAM Photochrom system, allows the study of photochromism kinetics, influence of exposure time, thermal sensitivity, and in this case, includes a test for the spectral sensitivity of the photochromic samples via an excitation monochromator (Vikova, 2010). The dual light source construction of the spectrophotometer with the shutter over the excitation light source makes continuous measurement of photochromic color change during exposure and reversion possible after the shutdown of the excitation light source. A Xenon discharge lamp with a continuous light was used. Pulsed discharge lamps allow the use of such a system as a fatigue tester for photochromic systems with a half-life of photochromic color change around 500 ms. For textile samples, which are frequently slower, it is advantageous to use an electronic shutter and a continuous discharge lamp for fatigue tests (see Figure 8).



Fig. 8. Selected part of a cyclic fatigue test on a photochromic textile sensor of UV-A radiation with usage of a shutter

All previous results have used polychromatic illumination, i.e., for excitation illumination from 200-400 nm. For spectral sensitivity tests, a special arrangement of the measuring system developed was used, which allowed selection of variable bandwidths and dominant wavelengths. Therefore, the addition of an excitation monochromator as shown in Figure 4 allows the measurement of the spectral sensitivity of photochromic materials.

It is well known that the shade depth of photochromic color change is also dependent on irradiance. This is a major problem, because most light sources are not spectrally equi- energetic. The solution to this problem is based on a diaphragm. The diaphragm is placed in the light path of an excitation beam, and the size of the aperture regulates the amount of light. The center of the diaphragm's aperture coincides with the optical axis of the optical irradiation system of the measured sample. By controlling the intensity of transmitted radiation, it is possible to obtain similar energy for each selected band pass of irradiation. Figure 9 presents the spectral distribution of irradiation, which was used for the spectral sensitivity experiment. The spectral characteristic of irradiance was measured by an Avantes USB2000 spectrometer after calibration by an AvaLight-DH-CAL light source.

For every excitation band pass, the on-off kinetics of the photochromic color change was recorded. The following graphs in Figure 10 present the recorded absolute values of the Kubelka Munk function for the average energy of irradiation 800 μ W.cm-2 for the selected pigment P1(3,3,5,6tetra- methyl -1- propylspiro [indoline-2,3' [3H] pyrido [3,2-f][1,4]benzoxazine]).

Figure 10 illustrates that the highest sensitivity for P1 is found at 375 nm.



Fig. 9. Spectral power distribution in selected band passes of irradiation



Fig.10. Spectral sensitivity during on/off kinetics of P1 pigment – concentration 1g/30g



Fig. 11. Dependence of relative sensitivity on wavelength, average intensity of illumination = 900 μ W.cm-2

Figure 11 documents that except for pigment P5 (3,3 - diphenyl - 3H - naphtha [2,1 - b] pyran), the pigments are primarily sensitive at 375 nm. Both spiroindolinonaphthopyran structures with the same orientation of the naphthopyran system (pigment P2: methyl 2,2,6-tris

(4-methoxyphenyl)-9-methoxy-2H-naphtho-[1,2b] pyran-5-carboxylate and pigment P3: methyl 2,2 - bis (4 - methoxyphenyl) - 6 - acetoxy-2Hnaphtho-[1,2-b]pyran-5-carboxylate) show the narrowest bandwidth in comparison to spironaphthooxazines (pigment P1: 3,3,5,6-[indoline-2,3'[3H] tetramethyl-1-propylspiro pyrido [3,2-f][1,4]benzoxazine] and P4: 1,3,3,5,6 -pentamethyl(indoline-2,3'-[3H] naphtho [2,1-b] [1,4]oxazine])). Only pigment P5: 3,3-diphenyl-3H - naphtho [2,1 - b] pyran, spiroindolinonaphthopyran with the opposite orientation of the naphthopyran structure, has a wavelength of maximum sensitivity that is lower (350 nm) and a flat sensitivity curve.

4. Conclusion

This article introduces a unique measuring system Photochrom, LCAM which allows the measurement of spectrophotometric and colorimetric values. This system is now used as a prototype for the measurement of photochromic and thermochromic behaviors of different materials. Due the control of excitation light sources by using a shutter, it is possible to measure the photochromic properties for one or multiple cycles. This system also allows the measurement of the thermal and spectral sensitivities of photochromic samples and can be used as a fatigue tester.

Based on this research and the development of the LCAM Photochrom, a possibility has been demonstrated in principle in which photochromic textiles can be applied for the preparation of a sensorial system, which allows simple visual assessments of the amount of UV radiation incidents on a sample. This photochromic sensorial system can be designed for example as a simple rule scale, where there is a constant colored part made from UV stable pigments or dyestuffs for comparison. Individual parts of the constant scale can be judged as having the same color as the photochromic part at a specific intensity of UV radiation. The observer will be able to estimate the level of UV radiation that corresponds to a color match between the photochromic color changeable part and visually stable part of the textile UV sensor. From the point of view of future work in the photochromic textile field, optimization of the photochromic pigment used especially in terms of fatigue resistance and spectral sensitivity criteria will be important. In this article, the measured photochromic pigments are sensitive in the UV -A part of the spectrum and the unique measuring system also allows the measurement of photochromic pigments, which is sensitive in the UV - B part of radiation.

The development of a unique measuring system LCAM Photochrom provides a starting point for standardizing the process of measuring the colorimetric parameters of photochromic materials. Today, the situation means that the results of photochromic material properties are incomparable, when different light sources with different spectral power distribution and radiation intensity are used. Therefore, it will be necessary to discuss the question of light source specification, which should be used for the excitation of photochromic materials in the future.

Acknowledgements

The Czech Ministry of Education supported this work as research project 1M4674788501.

REFERENCES

- Brown, G.H. 1971, *Techniques of Chemistry*, vol. III, Photochromism, John Wiley & Sons, New York, First edition, pp. 45-294.
- [2] Crano, J.C. & Guglielmetti, R.J. 1999, Organic Photochromic and Thermochromic compounds, vol 1: Main photochromic families, Plenum Press, New York, pp. 1-9.
- [3] Cojocariu, C. & Rochon, P. 2004, 'Light-induced motions in azobenzene containing polymers', *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 7–8, pp. 1479–1497.
- [4] Dürr, H. 1990, 'A new photochromic system
 potential limitations and perspectives', *Pure & Appl. Chem.*, vol. 62, no. 8, pp. 1477-1482.
- [5] Kamata, M., Suno, H., Maeda, T. & Hosikawa, R. 1995, *Reversible variable* color patterning composition for synthetic resin articles, US Patent 5431697
- [6] Klukowska, A., Posset, U., Schottner, G., Jankowska-Frydel, A. & Malatesta, V. 2004, 'Photochromic sol-gel derived hybrid polymer coatings: the influence of matrix properties on kinetics and photodegradation', *Materials Science-Poland*, vol. 22, no. 3, pp.

187-199.

- [7] Maafi, M. 2008, 'Useful Spectrokinetic Methods for the Investigation of Photochromic and Thermo-Photochromic Spiropyrans', *Molecules*, vol. 13, pp. 2260-2302.
- [8] McDonald, R. 1997, Colour Physics for Industry, sec. ed., SDC, Bradford, pp. 36-40.
- [9] Van Gemert, B. & Kish, D.G. 1999, 'The Intricacies of Color Matching Organic Photochromic Dyes', *PPG informations*, vol. 5, no. 14, pp. 53-61.
- [10] Vanicek, K., Frei, T., Litynska, Z. & Schmalwieser, A. 1999, UV-Index for the public, COST 713 Action, pp. 6-18
- [11] Vik, M. & Viková, M. 2007, Equipment for monitoring of dynamism of irradiation and decay phase photochromic substances (in Czech) Czech Patent no.: PV 2007- 858 PS3546CZ, pp. 2-10

- [12] Viková, M. & Vik, M. 2005, 'Colour shift photochromic pigments in colour space CIE L*a*b*', *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 431, pp. 103-116 [403-417]
- [13] Viková, M. & Vik, M. 2007, Accurate measurement photochromic materials, 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec.
- [14] Viková, M. 2010, in Somani, P.R., editor, *Chromic materials, Phenomena and Their Technological Applications*, chapter 15: Methodology of measurement of photochromic materials, Applied Science Innovation, pp. 137-163
- [15] Wehrle, B. & Limbach, H.H. 1989, 'NMR study of Environment Modulated Proton Tautomerism in Crystalline and Amourphous Phatlocyanine', *Chem. Physics*, vol. 136, pp. 223-247

Photochromic Textiles and Measurement of Their Temperature Sensitivity

Martina Vikova^{1*} and Michal Vik²

 ¹Technical University of Liberec, Laboratory Color and Appearance Measurement, Department of Material Science, Liberec, Czech Republic, martina.vikova@tul.cz
 ²Technical University of Liberec, Laboratory Color and Appearance Measurement, Department of Material Science, Liberec, Czech Republic, michal.vik@tul.cz

ABSTRACT

Our previous papers (Viková & Vik, 2005) described a unique device, now patented in the Czech Republic in the author's name, for photochromic measurement in a reflectance mode together with a methodology. This device allows photochromic sensors to test the colorimetric and spectral characteristics of photochromic textiles, and also fatigue tests for control of colour change stability. This concept of colorimetric and spectral parameters also finds the dependence of colour change on the intensity of UV irradiation and temperature. In this paper, we would like to describe the dependence of colour change on temperature for the photochromic Photopia AQ Ink system (Blue, Purple and Yellow) produced by Matsui Shikiso Chemical Co.Ltd.

It is known that the reversion of photochromic compounds from coloured to colourless is promoted thermally. The photochromic structure can achieve a lower level of saturated absorbance at higher temperatures when thermo reversible photochromic systems, such as spirooxazines and chromenes, increase the rate of thermal bleaching reaction and thus decrease light stimulated coloration.

Keywords: Photochromic Textiles, Measurement of Photochromism, Temperature Dependency

1. Introduction

Nowadays our living conditions have worsened and the number of harmful pollutants has increased, which can damage our health and jeopardize the quality of our life permanently. Much attention has been paid to the research area of development and perfection of protective clothes especially for their barrier features through which clothes can protect wearers from hazardous conditions. Most protective clothes are not designed for long-term durability, while some are equipped with electronic sensors or devices for monitoring and quantifying hazardous substances in the environment. In the meantime, much attention has been given to electronic miniaturization and also flexible connection with computing units (Tao, 2001).

Protective clothes have an intelligent structure. However, this structure does not adequately respond to external stimuli, and only serves to monitor external conditions. Thus, it is a passive intelligent textile structure.

SMART textiles (Jocic, 2008) are equipped with sensors and textile structures, which allow them to adequately, respond to external stimuli (e.g. UV intensity, temperature, pressure and electrical fields) and modulate their protective effects accordingly. One example of passive intelligent textiles is optical fibres, which are sensitive to deformation and concentration of substances, pressure, electric power etc. Some examples of active intelligent textiles can react by changing their own colour dependent on external stimuli (Lopez, 2009; Liu, 2010; Sohrabnezhad, 2007) and are therefore called chameleonic textiles or heat-containing textiles, which are able to gain or lose energy according to external temperature.

^{*} Corresponding author. Tel. / Fax: (420) 485353552; E-mail address: martina.vikova@tul.cz (M. Vikova)

Textile-based sensors and active protective textiles are easily customizable by sewing, thermal bonding or gluing. Also, they are easy to maintain (e.g. washing and chemical drying) and light with good strength, tenacity and elasticity. It is possible to integrate these types of sensors into the system of protective clothes at a reasonable price. This paper is dedicated to research of textile-based sensors with photochromic behaviour for studying the dynamic behaviour and modulation of sensitivity photo chromic sensors.

In this paper, the thermal dependency of used photochromic substances is described by a kinetic model, which defines the speed of colour change initiated by external stimuli (i.e. UV light). A newly proposed kinetic model of thermal sensitivity photochromic substances is discussed.

1.1 Descriptions of Shade Intensity

Considering that the current and future development of Smart sensors with photochromic pigments, which can react under UV irradiation, it is necessary to provide an objective description of visual colour change for calibration purposes. The Kubelka–Munk function bases one possible solution on the spectrophotometric description of colour appearance (McDonald, 1997; Yang, 2010).

$$(K/S)_{\lambda} = \frac{(1-R_{\infty\lambda})^2}{2R_{\infty\lambda}}$$
 (Eq. 1)

Where K/S is the Kubelka-Munk function, R is reflectance and λ is the selected wavelength in nm.

In the case of photochromic pigments, we can take into consideration the changes of spectral characteristics before and after illumination and integration expressed by Equation 2 below:

$$\iota = \int_{380}^{760} (K/S)_{\lambda} d\lambda$$
 (Eq. 2)

The value ι represents shade intensity. In practice, it is obtained by integration using Equation 2 expressed by the sum. The equation goes on to form Equation 3:

$$\iota = \sum_{i=380}^{760} (K/S)_i \Delta \lambda$$
 (Eq. 3)

 $\Delta \lambda$ depends on the band pass of the spectrophotometer.

In the case of photochromic substances, i depends on both time and intensity of illumination.

1.2 Kinetic Description

The chemical and physical kinetics are described by the first-order equations, and the conversion rate is proportional to the concentration of unreacted species. Thus, the momentary concentration of the reactant $(n_R(t))$ should follow Equation 4 (Maafi, 2008):

$$n_R(t) = n_R(0)\exp(-kt)$$
 (Eq. 4)

Where $(n_R(0))$ is the initial concentration and k stands for the constant rate. In principle, the kinetics of a photo induced to a coloured form can be deduced from monitoring one of characteristics of absorption bands. The absorbance $A = -\log(T)$ is determined from measurement of transmission $T = I_{(d)}/I_{(0)}$ of the sample thickness d. Here $I_{(0)}$ is the light intensity measured at input face (z = 0) of the sample and $I_{(d)}$ is the transmitted light intensity measured behind its output face (z = d). For 'standard' first-order kinetics, Equation 5 is fulfilled as follows:

$$\frac{t}{\tau} = -\ln\left(\frac{n_R(t)}{n_R(0)}\right) = -\ln\left(\frac{A(\infty) - A(t)}{A(\infty) - A(0)}\right)$$
(Eq. 5)

Here the time-constant (τ) is defined as $\tau = k_R^{-1}$, A(0), A(t) and $A(\infty)$ are the initial, momentary and final values of absorbance respectively. Sometimes it is difficult to determine $A(\infty)$, especially in long-time relaxation processes where instability in measurement can play an essential role in UV degradation of material. Equation 5 is frequently written in the following form:

$$A(t) = (A(0) - A(\infty)).\exp(-kt) + A(\infty)$$
 (Eq. 6)

In terms of translucent media it is possible to replace Lambertian absorption A by the Kubelka-Munk function K/S. Viková and Vik

(2007) have showed that Equations 5 and 6 are suitable for calculation of kinetic data, which means Shade Intensity i can be used as absorption A or a Kubelka-Munk function K/S:

$$\iota(t) = (\iota(0) - \iota(\infty)) \cdot \exp(-kt) + \iota(\infty) \quad \text{(Eq. 7)}$$

From these equations, it is possible to calculate the half-life time of colour change $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$
 (Eq. 8)

From the previous experiments, it is evident that the experimental data incorporate a first-order kinetic model according to Equation 7 for exposure and reversion. It is evident that the proposed model functions fit the experimental data well.

2. Materials and methods

The main task of our research is to develop a simple textile sensor, which is sensitive to UV light, and to study kinetic behaviour. Our research focus is on textile prints by screen-printing as a simple application.

For the experiments, we used the following commercial photochromic pigments P1, P2 and P3 produced by Matsui Shikiso Chemical Co. Ltd.:

- pigment P1: Photopia® AQ Ink Blue
- pigment P2: Photopia® AQ Ink Purple
- pigment P3: Photopia® AQ Ink Yellow

As described in previous articles, the typical problem with measurement of kinetic behaviour of photochromic pigments by commercial spectrophotometers is the relatively long period between individual measurement (cca 5s) and impossibility of measurement of the whole colour change during exposure without interruption of illumination of samples Therefore, a new unique device was developed in the Laboratory of Color and Appearance Measurement (LCAM). The scheme of this spectrophotometer is shown in Figure 1.

For textured surfaces, it is necessary to adapt the hemispherical illumination in the integrating sphere so other apertures for irradiation can be included (Vik & Vikova, 2007). This system allows the study of colour photochromic kinetics, the influence of exposure time, and the thermal sensitivity in excitation monochromator spectral sensitivity (Vikova, 2010). The dual light source structure of the spectrophotometer with shutters makes possible continuous measurement of photochromic colour change during reversion after switching off the exciting light source.



Fig. 1. Optical scheme of LCAM PHOTOCHROM measuring system

The Xenon discharge lamp with continuous arc is used. The pulsed discharge lamp allows photochromic systems to do fatigue tests half the time for photochromic colour change at around 500 ms. For the textile samples, which are frequently the slowest, it is obvious to use electronic shutters and continuous discharge lamps for fatigue tests. The thermostat, which is connected to the tempered head of the sample holder, tempers the measured sample.

3. Results and Discussion

For measurement of photochromic materials, it is necessary to develop a special measuring system, which allows measurement of a textured photochromic colour surface. As mentioned above, the adaptation of the integrating sphere is used. The main part of this adaptation is based on additional entrance apertures for irradiation. Due to hemispherical illumination, the problem of the texture of the textile samples was eliminated. Considering that photochromic colour change is affected by temperature, it is necessary to stabilize the temperature of the sample during measurement by the thermostatic head of the sample holder (Vik & Viková, 2007). If the temperature is not stabilized, it is possible to observe local colour fading during exposure (Klukowska, 2004; Vikova, 2010). Local fading can be influenced by the increased temperature of the measured sample or by photo bleaching of the photochromic pigment. This fading effect is described by the scheme in Figure 2, which shows the molecular rearrangement of the sample from spirooxazine structures (SO) to the merocyanine form (MC) and their equilibrium shift according to warming up.



Fig. 2. Influence of sample warming up

The repeatability test for concrete measurement produces a graph as shown in Figure 3, in which the thermal stabilization for 20°C is well illustrated. In this figure the error bars show the variability of experimental data about 10-time repetition from 10 different samples. This experimental data set documents the precision and accuracy of the presented measurement. It is evident that the deviation of measurement forming a mean value on the graph (Figure 3) is practically constant despite a minor exception as in the second measured value. The highest deviation at this point is caused by the used time sequence of measurement, in which there are 5 intervals between individual measurements. Slight improvement is obtained by shortening the reading intervals to 1 second.

The most considered and studied factor is temperature. Because the reversion from the coloured to the colourless form is promoted thermally, the photochromic structure achieves a weak shade at higher temperatures than at lower temperatures. This phenomenon is known as *temperature dependency*. For example, oxazine structures are more sensitive in comparison with naphthopyrans (Van Gemert & Kish, 1999). Temperature can influence the kinetic data about photochromic colour change as described in Figure 4, in which the decreasing of the equilibrium level colour shade is visibly evident.

This aspect of thermal sensitivity is well described on the graphs shown in Figure 5. The Kubelka-Munk values in equilibrium K/S_{EQ} were measured for the temperature intervals from 20°C to 30°C. The K/S values were calculated at the appropriate absorption maximum for each pigment.



Fig. 3. Reproducibility of measurement of K/S function for Photopia® AQ Ink Blue



Fig. 4. K/S temperature dependence of kinetic of photochromic color change, Photopia® AQ Ink Purpur



Fig. 5. K/S_{EQ} temperature dependence of three photochromic inks - Photopia® AQ Ink on textile substrate

The linear dependence of measured data shows a relationship with back isomerization and activation energy as described by the Arrhenius idea. The Arrhenius relation (Eq. 9) developed theoretically for chemical and biochemical reaction has been experimentally shown to hold empirically for a number of more complex chemical and physical phenomena (e.g. viscosity, diffusion and sorption).

$$k_{(T)} = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{k_B T}}$$
 (Eq. 9)

with k_B the Boltzmann factor, k_0 (i.e. frequency factor) and *Ea* (i.e. activation energy) are required to overcome the barrier. Linear Arrhenius plots are obtained (Figure 6) when Eq. 9 fits the data at different temperatures:



Fig. 6. Arrhenius plot of thermal ring opening reaction for Photopia® AQ Ink photochromic systems

As shown in Tables 1 and 2, the half-life values of $t_{\frac{1}{2}}$ decrease very rapidly when the temperature increases (e.g. yellow - from 31s at 20°C to 14.43s at 30°C), indicating relatively high activation energy (*Ea*) for thermal back isomerization. In order to eliminate time dependence, all measurements must be performed with the same annealing time *t*.

Table 1A. Half-lives and activation energies of tested Photopia pigments – Growth phase

	F			
Pigment	20°C [s]	22°C [s]	24°C [s]	26°C [s]
Blue	9.25	7.76	6.92	6.08
Purple	14.90	12.81	10.94	10.08
Yellow	30.43	27.97	26.66	23.34

Table 1B. Half-lives and activation energies of tested Photopia pigments – Growth phase

	phase		
Pigment	28°C [s]	30°C [s]	Ea
			[kJMol⁻¹]
Blue	5.25	4.95	46.235
Purple	9.50	8.70	39.787
Yellow	22.04	14.43	55.094

Table	2A.	Half-li	ves	and	ac	tivation	ener	gies	of
		tested	Ph	otopi	a	pigment	s –	Dec	ay
		1							

	phase			
Pigment	20°C [s]	22°C [s]	24°C [s]	26°C [s]
Blue	7.61	6.50	6.02	4.60
Purple	13.25	11.09	9.53	8.36
Yellow	38.56	33.91	29.75	27.62

Table 2B. Half-lives and activation energies of tested Photopia pigments – Decay phase

P1	abe		
Pigment	28°C [s]	30°C	Ea
		[s]	[kJMol ⁻¹]
Blue	4.46	3.57	55.848
Purple	7.38	6.12	57.029
Yellow	25.29	23.17	37.619

5. Conclusion

This paper attempts to continue and introduce the possibility of computing activation energy directly from reflectance measurement. The reaction rate of photo isomerization of each tested photochromic pigment was strongly temperature-dependent. The above results clearly demonstrate that the difference among the tested pigments evokes significant changes in the potential energy surface and particularly in the ground-state energy barrier. Concerning this phenomenon, the thermal sensitivity can be used for calculation during development and construction of textiles based on photochromic sensors, and thermal sensitivity can play an important role in development of UV textile sensors according to the changing temperature in different climatic conditions.

REFERENCES

- [1] Jocic, D. 2008, 'Smart Textile Materials by Surface Modification with Biopolymeric Systems', *Research Journal of Textile and Apparel*, vol. 12 no. 2, pp. 58-65.
- [2] Klukowska, A., Posset, U., Schottner, G., Jankowska-Frydel, A. & Malatesta, V. 2004, 'Photochromic sol-gel derived hybrid polymer coatings: the influence of matrix properties on kinetics and photodegradation', *Materials Science Poland*, vol. 22, no. 3, pp. 187-199.
- [3] Liu, X., Cheng, T., Parhizkar, M., Wang, X. & Lin, T. 2010, 'Photochromic Textiles from Hybrid Silica Coating with Improved Photostability', *Research Journal of Textile* and Apparel, vol. 14 no. 2, pp. 1-8.
- [4] Lopes, F., Neves, J., Campos, A. & Hrdina, R. 2009, 'Weathering of Microencapsulated Thermo-chromic Pigments', *Research Journal of Textile and Apparel*, vol. 13 no. 1, pp. 78-89.
- [5] Maafi, M. 2008, 'Useful Spectrokinetic Methods for the Investigation of Photochromic and Thermo-Photochromic Spiropyrans', *Molecules*, vol. 13, pp.

2260-2302.

- [6] McDonald, R. 1997, *Colour Physics for Industry*, sec. ed., SDC, Bradford, pp.36-40
- [7] Sohrabnezhad, S., Pourahmad, A. & Sadjadi, M. A. 2007, 'New methylene blue incorporated in mordenite zeolite as humidity sensor material', *Materials Letters*, vol. 61, pp. 2311–2314.
- [8] Tao, X. M. 2001, Smart Fibres, Fabrics and Clothing – Fundamentals and Applications, Woodhead Publishing Co., Cambridge.
- [9] Van Gemert, B. & Kish, D.G. 1999, 'The Intricacies of Color Matching Organic Photochromic Dyes', *PPG informations*, vol. 5, no. 14, pp. 53-61.
- [10] Vik, M. & Viková, M. 2007, 'Equipment for monitoring of dynamism of irradiation and decay phase photochromic substances' (in Czech) Czech Patent no.: PV 2007- 858 PS3546CZ, pp. 2-10.
- [11] Viková, M. & Vik, M. 2005, 'Colour shift photochromic pigments in colour space CIE L*a*b*', *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 431, pp. 103-116 [403-417].
- [12] Viková, M. & Vik, M. 2007, 'Accurate measurement photochromic materials', 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec.
- [13] Viková, M. 2010, in Somani, P.R., editor, *Chromic materials, Phenomena and Their Technological Applications*, chapter 15: 'Methodology of measurement of photochromic materials', Aplied Science Innovation, pp. 137-163.
- [14] Yang, H., Zhu, S. & Pan, N. 2010, 'On the Kubelka-Munk Single – Constant / Two -Constant Theories', *Textile Research Journal*, vol. 80, no. 3, pp. 263-270