

Ярослав Никитич КОВАЛЕВ,
доктор технических наук,
профессор кафедры
"Строительство
и эксплуатация дорог"
Белорусского национального
технического университета

Валерий Николаевич ЯГЛОВ,
доктор химических наук,
профессор,
заведующий кафедрой "Химия"
Белорусского национального
технического университета

**Наталья Александровна
КРЕЧКО,**
старший преподаватель
кафедры "Химия"
Белорусского национального
технического университета

**Юлия Владимировна
ШАГОЙКО,**
ассистент кафедры "Химия"
Белорусского национального
технического университета

СВЕТЯЩИЕСЯ КРАСКИ

LUMINOUS PAINTS

В статье представлены сравнительные данные люминофоров — основных компонентов светящихся красок. Предложены составы светящихся красок.

This article presents the comparative data on inorganic luminophores being the basic components of luminous paints. The luminous paint compositions have been proposed.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивность движения на автомобильных дорогах с каждым годом увеличивается. В этих условиях роль всех элементов регулирования и обеспечения безопасности дорожного движения значительно возрастает. Разметка всегда находится в поле зрения водителей. Она является одним из важнейших элементов регулирования и обеспечения безопасности дорожного движения. Поэтому применяемые материалы и технологии нанесения разметки должны обеспечивать ее постоянное наличие и хорошую видимость на дороге, т. е. функциональную долговечность. Функциональная долговечность разметки может достигаться путем использования широкого ассортимента различных разметочных материалов и правильного выбора их в зависимости от условий эксплуатации.

Анализ публикаций показывает, что основными направлениями исследований в области разметки дорог по-прежнему являются работы по созданию новых материалов и технологий нанесения разметки. Особый интерес в этой связи приобретают светящиеся краски.

Свечение веществ, не подчиняющееся законам температурного излучения, возбуждаемое другими видами энергии помимо тепловой, называется люминесценцией или холодным свечением. Холодное свечение может возникать, например, под действием лучистой энергии — тогда оно называется фотолюминесценцией. По длительности процессов свечения различают: флуоресценцию — свечение, прекращающееся вместе с возбуждением; фосфоресценцию — свечение, длящееся в течение некоторого времени по окончании возбуждения. Флуоресцирующие вещества и краски обычно применяют со специальными источниками невидимого ультрафиолетового света, под действием которых светятся в темноте. При выключении этих источников свечение

мгновенно прекращается. Фосфоресцирующие вещества обладают, напротив, более или менее длительным остаточным свечением после того, как возбуждение прекратилось. Под действием ультрафиолетовых источников они светятся подобно флуоресцирующим веществам, однако их можно возбуждать к послесвечению и другими источниками энергии.

Техника применения светящихся красок включает не только рецепты их приготовления и нанесения, но также светотехнические характеристики возбуждающих свечение источников видимого и ультрафиолетового света, учет свойств окрашенных поверхностей, конструкцию и эксплуатацию вспомогательной аппаратуры.

За последние годы светящиеся краски нашли применение в различных областях народного хозяйства. По своим свойствам составы этих красок обладают большим разнообразием. В зависимости от поставленных задач и эксплуатационных условий они требуют различных приемов использования, иногда более или менее сложных дополнительных устройств.

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ (ЛЮМИНОФОРЫ)

Люминофоры — вещества, способные преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение (люминесцировать). Различают неорганические и органические люминофоры. Люминесцирующие вещества называют кристаллофосфорами (или фосфорами). Те кристаллофосфоры, которые обладают большой яркостью и удовлетворяют по своим свойствам требованиям практики, называют люминофорами. Этим же термином обозначают подобные органические люминесцентные вещества.

По типу возбуждения свечения различают:

фотолюминофоры — трансформирующие ультрафиолетовое излучение в видимый свет;

катодолуминофоры — преобразующие в световое излучение энергию бомбардирующих их электронов; **рентгенолуминофоры** — светящиеся под действием рентгеновских лучей;

радиолуминофоры — светящиеся под действием радиоактивного излучения;

электролуминофоры — свечение которых возбуждается наложением электрического поля.

Основными характеристиками люминофоров являются:

цвет свечения, определяемый спектром излучения, максимум которого может быть как в видимой области, так и в невидимой части спектра (инфракрасной или ультрафиолетовой);

выход — коэффициент трансформации поглощенной энергии в излучение;

инерционность — длительность свечения после прекращения возбуждения; она может колебаться от 10^{-9} секунд до многих часов.

Неорганические люминофоры получили в настоящее время широкое применение:

1) в люминесцентных лампах — например, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F)_2 \cdot Sb, Mn$, нанесенные тонким слоем на внутренние стенки ламп, трансформируют ультрафиолетовое излучение ртутного разряда в видимое, благодаря чему энергетическая эффективность таких ламп в 5 и более раз выше ламп накаливания;

2) в электроннолучевых трубках — например, $ZnS \cdot CdS \cdot Ag, Zn_2SiO_4 \cdot Mn$, изготавливают экраны для осциллографов, телевизоров, радиолокаторов и др.;

3) люминофоры, например, $ZnS \cdot CdS \cdot Ag, CaWO_4$, применяют для изготовления разнообразных рентгеновских экранов;

4) люминофоры типа ZnS служат индикаторами высокоэнергетической радиации;

5) для покрытия циферблатов часов, шкал авиационных приборов, специальных указателей и т. п. применяют светящиеся составы постоянного действия, представляющие собой люминофор с незначительной добавкой β -, а иногда α -излучателя, благодаря этому их свечение практически постоянно в течение многих лет.

В отличие от органических люминофоров, свечение неорганических люминофоров обуславливается в большинстве случаев присутствием посторонних катионов, содержащихся в малых количествах (от 0,001 % до 1,000 %). Эти примеси называют активаторами, а кристаллическое вещество, в котором они содержатся, — основанием. Например, в фосфорах $ZnS \cdot Cu, Zn_2SiO_4 \cdot Mn, 4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot Eu, Dy, 4SrO \cdot 7Al_2O_3 \cdot Eu, Dy$ активаторы — медь, марганец, европий и диспрозий; основания — $ZnS, Zn_2SiO_4, 4SrO \cdot 7Al_2O_3$. На люминесценцию активатора в значительной степени влияет его непосредственное окружение, поэтому представляется целесообразным ввести понятие центров люминесценции, подразумевая под этим термином те образования в кристаллофосфоре, которые ответственны за его свечение. В некоторых фосфорах таковыми являются дефекты в решетках (например, F-центры в $NaCl$). Особую группу представляют фосфоры типа вольфрамов, в которых до сих пор не удалось обнаружить примесных активаторов, и свойство люминесцировать принадлежит, по-видимому, самому веществу.

По кристаллохимической структуре неорганические фосфоры делятся на гомодесмические, в которых ионы (атомы) удерживаются связями одного характера (как,

например, $NaCl, ZnS$), и гетеродесмические — со сложными анионами, например, с тетраэдрическими SiO_4 в силикатах, или AlO_4 в алюминатах [1].

Органические люминофоры или, как их чаще называют, **люмогены**, — ярко люминесцирующие органические соединения. Установлены некоторые закономерные связи химической структуры молекул с их люминесценцией; в молекулах всех люмогенов имеются "цепочки" сопряженных связей, нередко образующие замкнутую цепь. Их молекулы имеют плоскостную структуру.

Основные свойства люмогенов, обеспечивающие их практическую ценность, заключаются в следующем: как и неорганические люминофоры, они обладают большой яркостью свечения; для них характерна малая инерционность (порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ с; они отличаются малой плотностью (1,0–1,5 г/см³), вследствие чего для изготовления люминесцентных изделий их требуется в 3–4 раза меньше, чем фосфоров; по сравнению с фосфорами они легче измельчаются и, кроме того, при этом не изменяются и не ослабевают их люминесцентные свойства.

Органические люминесцентные вещества находят разнообразные применения в практике: из люмогенов изготавливают дневные (т. е. возбуждаемые видимым светом) очень яркие флуоресцентные краски различных типов (полиграфические, художественные, эмалевые и т. д.), а также люминесцентные материалы (ткани, бумаги, пластмассы и т. п.). Их используют для разных целей: для достижения зрительных эффектов, для создания ярких уличных и иных реклам, для изготовления карт, шкал и т. д. Некоторые специальные люмогены применяют для "оптического отбеливания" различных материалов, тканей, волокон, бумаги, фотобумаги и т. д. В ряде случаев люмогены используют для защиты материалов от старения: люмоген поглощает ультрафиолетовый свет и тем самым предупреждает его вредное действие на ткань [2].

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Энергетическим выходом люминесценции $V_{эн}$ называется отношение энергии люминесценции $E_{л}$ к поглощенной энергии возбуждения $E_{н}$:

$$V_{эн} = \frac{E_{л}}{E_{н}}. \quad (1)$$

Часть поглощаемой люминофором энергии превращается в тепло или переходит в другие формы энергии, поэтому величина энергетического выхода характеризует полноту преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции.

Кроме энергетического выхода для характеристики эффективности трансформации поглощенной люминофором энергии возбуждения вводится понятие о квантовом выходе.

Квантовым выходом $V_{кв}$ называется отношение числа квантов $N_{л}$, излучаемых люминофором, к числу поглощенных квантов возбуждающего света $N_{н}$:

$$V_{кв} = \frac{N_{л}}{N_{н}}. \quad (2)$$

Если обозначить частоту в максимуме спектра излучения $\nu_{л}$, а частоту в максимуме спектра поглощения $\nu_{н}$, то:

$$B_{\text{эн}} = \frac{E_n}{E_n} = \frac{h\nu_n \cdot N_n}{h\nu_n \cdot N_n} = \frac{\nu_n}{\nu_n} \cdot B_{\text{кв}} \quad (3)$$

Величина выхода в большей степени зависит от состава люминофора и технологии его приготовления. Значительное влияние на выход оказывает присутствие посторонних примесей и концентрация активатора. Кроме того, выход люминесценции может зависеть от условий возбуждения и температуры.

Обычно на практике для технической характеристики люминофоров определяется не выход люминесценции, а ее интенсивность.

Интенсивность свечения исследуемого люминофора определяется в целом ряде случаев в относительных единицах. При этом может проводиться сравнение интенсивности исследуемого люминофора с интенсивностью люминесценции эталона при одних и тех же условиях возбуждения. В том случае, если люминофор излучает в видимой части спектра, термин "интенсивность излучения" может быть заменен термином "яркость излучения".

У характеристических люминофоров интенсивность люминесценции возрастает пропорционально увеличению интенсивности возбуждающего света. У люминофоров рекомбинационного типа зависимость между интенсивностью излучения и интенсивностью возбуждения является более сложной.

Интенсивность свечения люминофоров зависит от температуры. Характер этой зависимости определяется составом основы люминофора, химической природой активатора и присутствием так называемых гасителей люминесценции. В определенном температурном интервале при повышении температуры происходит уменьшение интенсивности свечения (так называемое температурное тушение люминесценции) [3].

РАЗГОРАНИЕ И ЗАТУХАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Законы разгорания и затухания люминесценции различны для двух люминофоров разных классов.

У характеристических люминофоров разгорание свечения может происходить постепенно и через некоторое время достигать стационарного значения (рис. 1). Затухание свечения этих люминофоров в большинстве случаев происходит по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

где I_0 — интенсивность свечения в начальный момент после прекращения возбуждения;

I_t — интенсивность свечения в момент времени t ;

τ — время жизни атома активатора в возбужденном состоянии.

Время затухания у характеристических люминофоров не зависит от интенсивности возбуждения и температуры. По экспоненциальному закону затухают люминофоры на основе фосфатов, силикатов, арсенатов и германатов. В тех случаях, когда характеристические люминофоры имеют два активатора (например, галофосфат кальция, активированный Sb и Mn), свечение каждого из них затухает по экспоненциальному закону. Следует отметить, что для люминофоров указанного типа не всегда точно соблюдается экспоненциальный характер затухания. В некоторых случаях (например, у си-

ликата цинка, активированного Mn) на начальных стадиях затухание происходит по экспоненциальному закону, а на дальних стадиях — по закону, описываемому гиперболой; в этой области интенсивность свечения зависит от температуры [3].

На рис. 2 представлена типичная кривая разгорания свечения для люминофоров рекомбинационного типа: свечение достигает стационарного состояния через некоторое время, тем более длительное, чем меньше интенсивность возбуждающего света. Следует отметить, что время, в течение которого интенсивность люминесценции достигает стационарного состояния, в этом случае намного больше, чем в случае характеристических люминофоров. Исследование разгорания люминофоров ZnS-Cu и ZnS-Ag показало, что на начальных стадиях оно протекает по закону, близкому к экспоненциальному:

$$I \approx \varepsilon(I_0 e^{-t/\tau}). \quad (4)$$

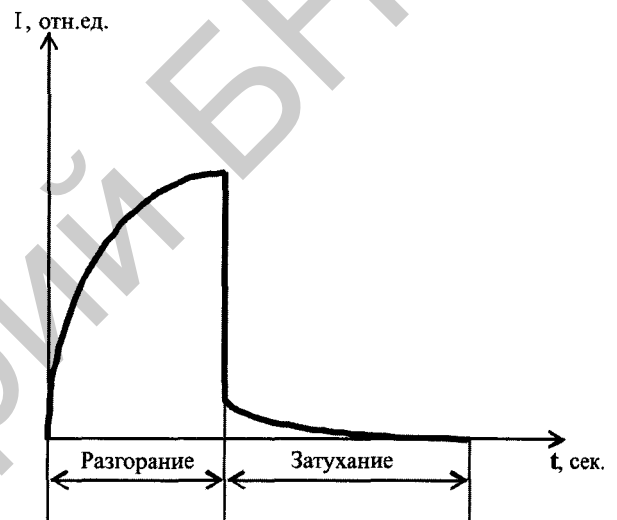


Рис. 1. Кривые разгорания и затухания свечения характеристических люминофоров

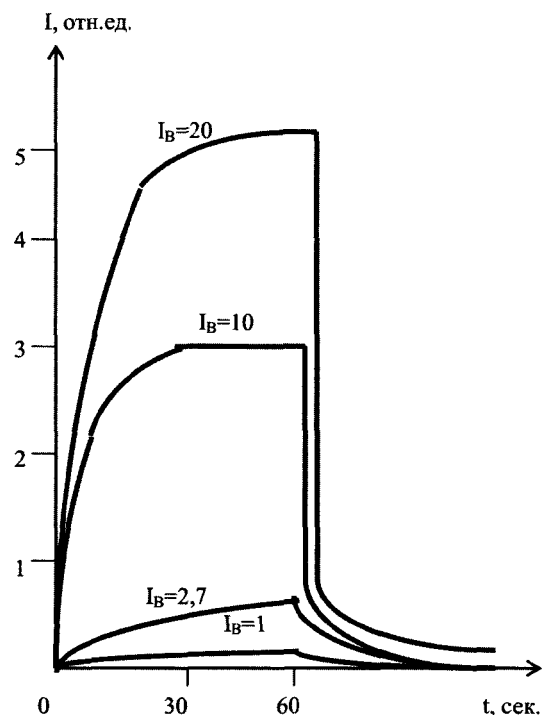


Рис. 2. Кривые разгорания и затухания свечения люминофоров рекомбинационного типа

Причем величина τ зависит от интенсивности возбуждения ϵ , значительно уменьшаясь при ее увеличении.

Закон затухания свечения люминофоров рекомбинационного типа имеет сложный характер. При возбуждении таких люминофоров освобожденные электроны могут перемещаться по кристаллу и рекомбинировать с любым ионизованным центром или локализоваться на ловушках. Теоретически в этом случае закон затухания определяется выражением:

$$I_t = \frac{I_0}{(1+at)^2}, \quad (5)$$

которое соответствует гиперболе второго порядка. У реальных люминофоров закон затухания обычно отклоняется от указанной зависимости. Затухание свечения отдельных кристаллов ZnS–Cu в течение определенного промежутка времени происходит точно по гиперболе второго порядка. В общем случае кривые затухания свечения могут иметь начальный экспоненциальный участок и участок, на котором интенсивность люминесценции уменьшается согласно эмпирической формуле

$$I_t = \frac{I_0}{(1+at)^n}, \quad (6)$$

где $1 \leq n \leq 2$.

Исследование затухания люминофоров ZnS–Cu, ZnS–Ag показало, что на начальных стадиях закон затухания отличается от приведенной закономерности, причем время, в течение которого наблюдаются отклонения, уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего света. На дальних стадиях закон затухания переходит в гиперболический. Отклонение закона затухания от простого гиперболического объясняется тем, что в люминофорах существуют уровни захвата (ловушки) различной глубины, и кинетика свечения зависит от распределения электронов между центрами люминесценции и ловушками. Из расчетов следует, что когда большая часть электронов в зоне проводимости не попадает на ловушки, а рекомбинирует с ионизованными центрами, закон затухания будет экспоненциальным (это соответствует начальному участку на кривой затухания). По мере затухания люминесценции число ионизованных центров уменьшается, и вероятность локализации электронов на ловушках становится больше вероятности рекомбинации их с ионизованными центрами.

Ход кривой затухания свечения люминофора зависит от интенсивности возбуждающего света и температуры. Чем больше интенсивность возбуждающего света, тем быстрее происходит затухание. Особенно резко эта зависимость проявляется на начальных стадиях. С понижением температуры затухание становится более медленным. Зная законы разгорания и затухания свечения, можно определить так называемые светосуммы по разгоранию и затуханию люминесценции.

Как уже отмечалось, при включении возбуждения интенсивность свечения не сразу достигает стационарного значения (рис. 3). За время возбуждения люминофор высвечивает энергию, пропорциональную площади F . Площадь F меньше площади прямоугольника OABC на площадь E , которая пропорциональна энергии, запасаемой люминофором. Энергия, пропорциональная площади E , не высвеченная люминофором при его возбуждении, на-

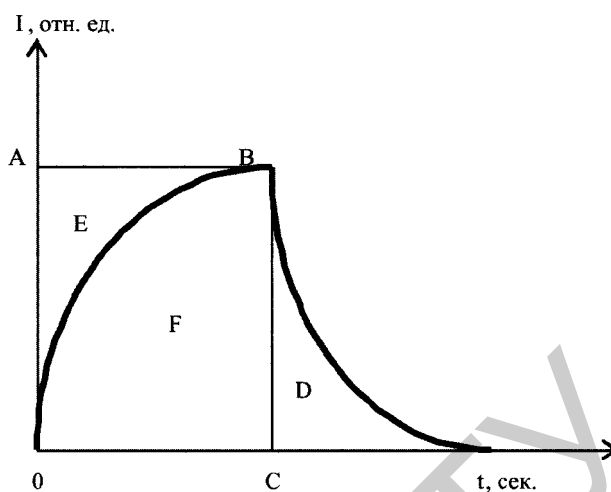


Рис. 3. Кривые разгорания и затухания люминесценции

зывается светосуммой люминофора по разгоранию. Эта энергия может быть высвечена люминофором после прекращения возбуждения. Энергия, пропорциональная площади D , высвечиваемая люминофором после прекращения возбуждения, называется светосуммой люминофора по затуханию. Опыт показывает, что светосумма по затуханию обычно меньше светосуммы по разгоранию. Это свидетельствует о существовании безизлучательных переходов, т. е. о неполном превращении запасенной люминофором энергии в его излучение [3].

СРАВНЕНИЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦЕВОГО ЛЮМИНОФОРА С ОБЫЧНЫМИ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫМИ ПИГМЕНТАМИ

В проводимых исследованиях использовался неорганический люминофор последнего поколения состава $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu, Dy}$ (марка TAT 33).

Некоторые преимущества и отличия люминофора TAT 33

К преимуществам предлагаемого люминофора TAT 33 относятся:

- период послесвечения в 50 раз больше, чем у обычного фосфора;
- активация волнами разной длины (200–450 нм), но лучший результат получается с энергией активации выше 350 нм;
- начальная яркость послесвечения как минимум в 10 раз выше, чем у радиолюминесцентных и фотолюминесцентных пигментов;
- увеличение люминесценции и послесвечения с увеличением времени активации;
- превосходная погодная и световая устойчивость;
- отсутствие опасных для здоровья и радиоактивных веществ;
- не загрязняет окружающую среду и обладает высокой химической стабильностью.

Сравнительные свойства люминофоров приведены в таблице 1.

При активации наиболее действенное энергетическое насыщение может быть получено, когда незащищенный люминофор подвергается действию направленного ультрафиолетового луча солнца, галогеновой лампы, газоразрядной лампы и других световых источников, богатых ультрафиолетом. Вольфрамовые лампы

Таблица 1. Сравнительные свойства люминофоров

Свойство люминофора	Люминофор ТАТ 33 с длительным послесвечением	Обычные фосфоресцентные пигменты с коротким послесвечением
Химический состав	$Sr_4Al_{14}O_{25}-Eu, Dy$	ZnS-Cu
Цвет	Светлый желто-зеленый	Желто-зеленый
Цвет послесвечения, нм	Зеленый	Зеленый, голубой, красный, фиолетовый и т. д.
Размер частиц, мкм	60–80	20–40
Длина волны света возбуждения, нм	200–450	200–450
Длина волны излучаемого света (пик)	580	530
Яркость послесвечения, мкд/мг	Около 340	20–30
Время угасания послесвечения, мин	Более 3000	После 200
Время активации, мин	Около 20	Около 4
Светостойкость, ч	Более 1000	10–24
Плотность, г/см ³	3,6	4,1

Таблица 2. Источники активирующей энергии

Источник света	Интенсивность свечения, Люкс	Время активации, мин
Солнечный свет при яркой погоде	Более 50 000	5
Солнечный свет при пасмурной погоде	3000–50 000	5
Сумерки	1000	10
Флуоресцентная лампа (офис)	500	15
Флуоресцентная лампа (дом)	200	30
Вольфрамовая лампа (60W)	30–50 в удалении 1 м	40

Таблица 3. Относительное послесвечение фосфоресцентных пигментов после световоздействия

Фосфоресцентный пигмент	Относительное послесвечение, %, после воздействия света в течение времени, ч				
	Без воздействия	10	100	300	1000
ТАТ 33	100	98	98	96	97
ZnS-Cu	100	86	35	0	0

не очень эффективные активаторы, т. к. выделяют слабый свет в области дальнего ультрафиолетового излучения. С другой стороны, т. к. обычные флуоресцентные лампы богаты ультрафиолетовым светом, возможна быстрая активация, если поместить люминофор рядом с ними. Яркость послесвечения также пропорциональна интенсивности ультрафиолета, содержащегося в активирующем свете, и времени активации (таблица 2).

Алюминат-стронциевый люминофор ТАТ 33 и пигменты, основанные на сульфиде цинка-меди (ZnS-Cu), были протестированы на светостойкость. Результаты приведены в таблице 3.

Тестовые образцы были облучены стандартным источником света (300W ртутная лампа) в течение 1000 ч при температуре 38 °С–40 °С и влажности 80 %.

Скорость зарядки люминофора показывает, как быстро ТАТ 33 заряжается от солнечного света в канделах (кд) на 1 м² (рис. 4.)

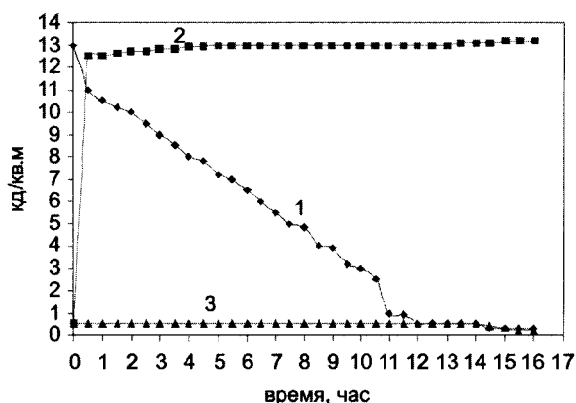
Из графика рис. 4 (кривая 2) видно, что максимальный уровень яркости достигается достаточно быстро. Нахождение ТАТ 33 под солнечным светом не приводит к значительному увеличению яркости послесвечения, но время зарядки ТАТ 33 напрямую связано с временем послесвечения.

Уровень послесвечения ТАТ 33 показывает, как быстро ТАТ 33 теряет яркость свечения, которая выражается в канделах (кд) на 1 м².

Кривая 1 послесвечения на рис. 4 — выпуклая, что является предпочтительным, т. к. яркость свечения ТАТ 33 в этом случае уменьшается со временем более плавно.

Люминофор перестает светиться, если уровень освещения, которое он создает, не превышает некоторую наперед заданную величину (зависит от типа люминофора, размера частицы, составляющих люминофора). Для ТАТ 33 этот показатель равен 11,2 ч (см. рис. 4).

Когда кривая 1 послесвечения опускается ниже прямой эффективного свечения 3, то технически яркость



1 — уровень послесвечения ТАТ 33;
2 — скорость зарядки ТАТ 33; 3 — эффективное свечение
Рис. 4. График зарядки и послесвечения люминофора ТАТ 33

Таблица 4. Сравнение различных источников света

Источник	Мощность, Вт	Примерная сила света, кд
Современная лампа накаливания	100	100
Обычный светодиод	0,015	0,001
Современная люминесцентная лампа	20	100
Солнце	$3,9 \cdot 10^{26}$	$3 \cdot 10^{27}$
Люминесцентный порошок ТАТ 33 ¹	12	13

¹ Яркость свечения ТАТ 33 сразу после заряда солнечным светом.

Таблица 5. Флуоресцирующие лаки

Цвет флуоресценции	Флуоресцирующее соединение
Красный	Родамин В extra
Оранжевый	Родамин В extra + аурамин основной
Желтый	Родамин 6G extra + аурамин основной
Зеленовато-желтый — желтовато-зеленый	Аурамин + примулин
Зеленый — зеленовато-голубой	Тиофлавин S + примулин
Голубой	Карбазол, хризен или антрапиловая кислота
Сине-фиолетовый	Антрацен

свечения ТАТ 33 сравнительно невысока (см. рис. 4). В темноте этот показатель все же имеет некоторое значение, поскольку полное затухание ТАТ 33 происходит за 40 ч. То есть в полной темноте, например, на 20-м часу работы, можно будет определить силуэт окрашенного предмета за счет остаточного свечения ТАТ 33.

Так как понятие силы света — кандела — трудно для восприятия, то целесообразно привести сравнительные данные разных источников света с указанием силы света, которую они обеспечивают (таблица 4).

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КРАСКИ

Существуют три типа люминесцирующих красок, применяемых в технике: флуоресцирующие, фосфоресцирующие и самосветящиеся.

Далее каждый тип люминесценции будет рассмотрен по отдельности.

Зачастую поверхность материала можно сделать люминесцирующей без использования краски, путем адсорбции флуоресцирующего раствора.

Хотя за последние 15 лет люминесцирующие материалы получили огромное развитие, все же, по-видимому, это только начало. Делались неоднократные попытки стандартизировать краски по их яркости, не давшие до сих пор определенных результатов.

Флуоресцирующие краски. Обычный метод приготовления флуоресцирующей краски заключается в том, что флуоресцирующее органическое соединение смешивается с каким-нибудь связующим веществом (лаком или маслом). Растворитель не должен реагировать с флуоресцирующим соединением даже под действием возбуждающего света. Каждому флуоресцирующему веществу отвечают определенные значения оптимальной концентрации и величины pH, соответствующей максимальному выходу в жидком растворе. Он должен быть определен экспериментально таким образом, чтобы не жидкий раствор, а сухая твердая пленка, образующаяся после нанесения краски, имела максимальный выход флуоресценции. Обычно флуоресценция сухой пленки значительно ярче, чем флуоресценция жидкой краски.

Если применяется прозрачный растворитель, то большое значение имеет выбор подложки: это должна быть белая краска с высокой отражательной способностью в близком ультрафиолете. Лучшие результаты получаются с MgO, MgB₂O₃ и Al₂O₃. Для большинства целей однако вполне пригодна более дешевая смесь цинковых белил (ZnO) и окиси титана (TiO₂). Лучшей прозрачной средой являются нитроцеллюлозные лаки. Непрозрачные краски готовятся смешиванием лака с порошкообразным ZnS. Флуоресцирующие краски наносятся на поверхность так же, как обычные краски. По высыхании они должны быть защищены слоем прозрачного лака.

В таблице 5 приведены смеси красителей и ароматические углеводороды, наиболее пригодные для изготовления флуоресцирующих лаков. Концентрация во всех случаях порядка 1,5 г красителя на 1,0 кг лака. Такие вещества, как антрацен или хризен, недостаточно растворимы и поэтому должны тщательно растираться с лаком. Технический продажный антрацен, загрязненный нафтаценом, дает лак с яркой зеленой флуоресценцией. Из смеси чистого антрацена и родамина Vextra получается розовая флуоресцирующая краска. Флуоресцентные смеси родамина, аурамина и примулина дают цвет флуоресценции органических красок, точно совпадающий с цветом, который они имеют при дневном свете. В некоторых случаях это является достоинством краски. Длина волны полосы флуоресценции несколько больше длины волны полосы поглощения, а свет, проходящий через краситель и тем самым определяющий его цвет, также имеет иные длины волн, часто более длинные, чем полоса поглощения. Если максимум поглощения находится в синей части спектра, то цвет вещества и цвет флуоресценции будут зелеными. Красный краситель родамин Vextra имеет красную флуоресценцию.

Родаминовые красители, растворенные в нитрате или ацетате целлюлозы или в расплавленной алкидной смоле (например, паралаке), образуют красиво флуоресцирующие гибкие листы, из которых можно вырезать разнообразные узоры.

Ткани делаются флуоресцирующими путем погружения их в жидкий раствор, содержащий от 0,5 % до 1,0 %

флуоресцирующего состава. Здесь опять-таки родамины флуоресцируют очень ярко почти во всех случаях, когда ими окрашены натуральный и искусственный шелк, шерстяные или бумажные ткани. Однако флуоресценция одного и того же красителя имеет разные оттенки в зависимости от характера ткани. Флуоресценция родамина BG на бумажной ткани розовато-желтая, на шелке — желто-золотая, на шерсти — красновато-золотая, на небеленой сульфитной целлюлозе — темно-красная и на отбеленной целлюлозе — желто-зеленая. Другие красители ведут себя подобным же образом. В некоторых случаях оттенок изменялся флуоресценцией самого материала: шерсть, например, часто имеет собственную сильную голубоватую флуоресценцию. Некоторые красители сильно флуоресцируют на натуральном или вискозном шелке и очень мало или совсем не флуоресцируют на шерсти или бумажной ткани.

Органические флуоресцирующие краски не должны слишком долго подвергаться действию дневного света, так как все они более или менее неустойчивы и склонны выцветать с последующей потерей способности к люминесценции. Выцветание также сильно зависит от среды, в которой находится краситель: например, выцветание значительно медленнее в ацетате целлюлозы, чем в глипале. Светостойкость несколько улучшается, если красители употребляются с неорганическим основанием, образуя лаковый пигмент. Проблема светостойкости не так важна, если флуоресцирующие объекты находятся в темном помещении, как это часто имеет место.

Если же флуоресцирующая поверхность должна постоянно подвергаться действию дневного света, то лучше использовать краски, изготовленные из какого-нибудь неорганического материала (например, путем замешивания в какой-либо лак тонко измельченного порошка вольфрамата кальция, фторида кальция, сульфида цинка, алюмината стронция). Такие краски гораздо более устойчивы к свету и влаге. Правда, их яркость сравнительно мала. В то время как яркость органических флуоресцирующих красок колеблется в зависимости от интенсивности первичного источника света в пределах от 500 до 3000 микроламберт, яркость неорганических красок, при тех же условиях, не превосходит 5–40 микроламберт. Однако это не является серьезным недостатком, если флуоресцирующей шкалой пользуются в полной темноте при хорошей адаптации глаз.

Фосфоресцирующие краски. Фосфоры, применяемые для изготовления фосфоресцирующих красок, должны иметь длительное послесвечение и возбуждаться дневным светом или, лучше, светом обычных электрических ламп, которые очень бедны ультрафиолетовыми и даже фиолетовыми лучами. Поэтому применяются почти исключительно фосфоры из щелочноземельных сульфидов и сульфида цинка: первые — если нужно длительное послесвечение, вторые — если более важна высокая начальная яркость. Время, необходимое для полного возбуждения, обычно пренебрежимо мало. Если в качестве источника света пользоваться 500-ваттной лампой с вольфрамовой нитью накала, то этого достаточно, чтобы насытить светом фосфор из сульфида кальция в течение одной минуты, а фосфор из сульфида цинка даже в течение 15 с. Разработка рецептуры приготовления и нанесение фосфоресцирующих красок требуют большого опыта. В особенности это касается выбора вещества для разведения краски.

Растворители для красок обычного типа — сырое и вареное льняное и древесное масла и лаки, приготовляемые из этих масел, не годятся для фосфоресцирующих красок. Эти вещества вступают в реакцию с фосфорами, вызывая загустевание краски и выделение H_2S , что ведет к исчезновению люминесценции. Рафинированные перилловые масла смешиваются без всяких проблем, однако обычно работник, разрабатывающий рецептуру, ограничен в своем выборе неокисляющимися или синтетическими смолами. Впрочем, даже последние склонны реагировать с сульфидами; для устранения этого рекомендуется прибавлять 0,01 %–1,00 % оксидов или нитратов Zn, Cd или Mg, или серных, или сульфамидных производных какого-нибудь ароматического углеводорода. Устойчивость к влаге обеспечивается прибавлением от 0,1 % до 5,0 % воска, парафина, пальмитата цетила и т. д.

Особое внимание следует обращать на то, чтобы кислотное число раствора смолы было возможно более низким или, по крайней мере, чтобы водопроницаемость была очень низкой. Кислотность смол может быть понижена прибавлением нескольких процентов ZnO , MgO или силиката натрия.

Даммаровый лак широко применялся и до сих пор еще применяется в некоторых красках. Однако медленное высыхание даммаровой смолы и ее тенденция к размягчению в теплую погоду делают ее малоприменяемой. С успехом могут применяться виниловые смолы, хотя при этом возникают новые проблемы, поскольку для их растворения требуются довольно сильные растворители, а также вследствие особенной вязкости и своеобразного характера высыхания этой группы. Кумаронинденовые смолы, вполне удовлетворительные в других отношениях, желтеют с течением времени. Самые хорошие результаты получаются при смешении TAT 33 с полистироном и с полимеризованными эфирами метил- и этилметакрилата, которые свободны от вышеупомянутых недостатков. Хлорированный каучук (торнезит) также может быть использован в рецептуре светящихся красок.

Обычными растворителями являются углеводороды с низкой точкой кипения (толуол, ксилол и т. д.), если краска наносится распылением, и соединения с высокой точкой кипения (бутилацетат, целлосольв и т. п.), если краска наносится кистью.

Один литр готовой краски содержит около 0,5 кг фосфоресцирующего вещества и 0,5 кг смолы, растворенной в ксилоле, толуоле и т. д. Для получения гибких пленок часто требуется прибавление пластификатора. Дибутилфталат, который иногда рекомендуется, не вполне пригоден, и ему следует предпочесть хлордифенил, триэтанолламин или касторовое масло.

Задача составителя рецептуры светящейся краски не заканчивается выбором растворителя. Слишком сильное измельчение фосфора, особенно сульфидов, понижает выход люминесценции. В противоположность обычной практике, когда пигмент стараются измельчить возможно тоньше, зерна люминесцирующих красок не должны быть менее 0,1 мм в диаметре. Это несколько затрудняет суспендирование фосфоресцирующего порошка в растворе. Прибавление суспендирующего вещества, например, бентонита, стеарата алюминия или диатомовой земли, может предупредить оседание фосфора в сосуде при хранении, однако часто приносит больше вреда, чем пользы, т. к. может превратить весь раствор в гель.

Поверхность (бетон, асфальтобетон, пластмасса или металл), на которую наносится краска, прежде всего должна быть загрунтована слоем прозрачного лака или белой краски, не содержащей свинца, сурьмы и никеля. Чистый TiO_2 или ZnO в вареном перилловом масле образует хорошую подложку. Люминесцирующая краска наносится распылением или тонкими последовательными слоями кистью, пока не получится ровная поверхность. Одного литра краски достаточно, чтобы покрыть площадь от 5 до 8 м². Как только окрашенная поверхность высохла, она должна быть покрыта прозрачным защитным слоем для предохранения фосфора от окисляющего действия атмосферы и влаги. Поскольку светящийся состав состоит из относительно крупных частиц, защитный слой легко разрушается и должен часто возобновляться.

Фосфоресцирующие краски не требуют постоянного облучения. Будучи раз облучены, они продолжают светиться в течение нескольких часов. Фосфоресценция фосфоров из сульфида цинка и кадмия ярче, но менее продолжительна, чем у фосфоров из сульфида кальция или стронция, или алюмината кальция или стронция. Полезное послесвечение первых сохраняется не более часа, в то время как щелочноземельные фосфоры продолжают светиться от 3 до 10 ч. Через час после прекращения возбуждения яркость самого хорошего фосфора понижается до 1,0 микроламберта (0,1 микроламберта (около 1,0 мкд) является нижним пределом для практического применения). Поэтому выбор фосфора зависит от цели, для которой он предназначается.

Фосфоресцирующие краски используются в аварийных случаях, когда по какой-нибудь причине прекращается подача электроэнергии или во время затемнения.

Как правило, фосфоресцирующие краски должны применяться в полной темноте, т. к. их собственная яркость относительно низка (см. таблицу 4). При этих условиях свет воспринимается в глазу не колбочками сетчатки, как обычно (колбочковое зрение), а палочками (палочковое зрение), которые не в состоянии различать цвета и наиболее чувствительны к излучению с длиной волны 5160 Å⁰ (рис. 5). В этом случае голубовато-зеленый цвет будет более эффективным чем желто-зеленый, который лучше заметен при нормальном освещении. Это преимущество, однако, часто уменьшается тем обстоятельством, что палочковое зрение ограничено почти исключительно периферическими частями сетчатки, где изображение получается нерезким. Поэтому для того чтобы буквы или другие знаки можно было легко прочесть, они должны быть большого размера. С другой стороны, человеческий глаз в большей степени способен к темновой адаптации, которая достигается в полной мере только через час после выключения яркого света. Отсюда следует, что человеку, перешедшему из ярко освещенной комнаты в темную, кажется, что фосфоресцирующая краска, интенсивность которой в действительности убывает, становится все ярче в течение первых нескольких минут, а затем в течение некоторого времени кажется, что затухание идет медленнее, чем на самом деле (см. рис 5).

Широкое применение фосфоресцирующих красок в настоящее время может быть только для специальных целей.

Радиоактивные самосветящиеся краски. Идеальная люминесцирующая краска должна быть источником непрерывного излучения света, без какого бы то ни было внешнего источника энергии.

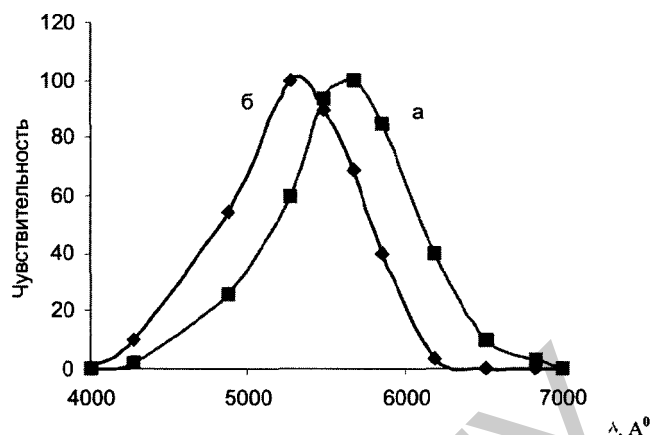


Рис. 5. Спектральная чувствительность человеческого глаза: а — колбочковое зрение; б — палочковое зрение

Обычные фосфоресцирующие краски, приготовляемые из сульфидов Ca , Sr или Zn , имеют послесвечение, продолжающееся не более четырех часов, краски на основе алюмината стронция — 10–12 ч. После этого периода их люминесценция настолько затухает, что фосфор должен быть вновь подвергнут возбуждению каким-нибудь внешним источником света.

Следует отметить, что α -лучи в высшей степени способны сообщать энергию различным фосфорам. Если в фосфоре находится радиоактивное вещество, испускающее α -лучи, то люминесценция фосфора непрерывно возбуждается до тех пор, пока длится действие радиоактивного продукта.

Однако такие светосоставы имеют два существенных недостатка: первый — большая биологическая вредность, обусловленная радиоактивным излучением; второй — быстрое снижение яркости свечения радиоактивных светящихся красок с течением времени. Оно объясняется разрушающим действием α -частиц на вещество основы люминофора, в результате которого уже примерно через год яркость свечения радиоактивных красок снижается наполовину.

В связи с этим в последнее время для изготовления светосоставов постоянного действия (СПД) успешно применяют искусственные радиоактивные препараты, в особенности такие чистые β -излучатели, как ^{147}Pm и $^3H(T)$. Преимущество использования β -излучателей заключается в том, что их излучение (электроны с различной энергией) легко задерживается даже тонкими защитными слоями и экранами и в значительно меньшей степени разрушает основу люминофора.

Применяя СПД для изготовления самосветящихся знаков и надписей, используют различные прозрачные лаки, как, например, даммаровый лак (раствор светлой даммаровой смолы в ксилоле), метилметакрилат, полистироловый лак, лак БМК, лаки на основе эпоксидных смол и т. д. Так как с увеличением количества связующего существенно снижается яркость свечения краски, то связующего следует брать как можно меньше, но достаточно для получения прочного покрытия. Так, на 1 г даммарового лака берется 2 г СПД. Интенсивность свечения такого покрытия на 10%–20% меньше чем свечение самого порошка светосостава. Количество СПД, необходимое для изготовления светящихся покрытий, составляет ~ 0,5 г на 1,0 см² поверхности.

Исследования, проведенные в различных странах, показали, что перечисленные изотопы пригодны для изготовления светосоставов постоянного действия. Однако

Таблица 6. Наиболее практически важные β -излучатели

Изотоп	Период полураспада, год	Максимальная энергия β -частиц, МэВ	Толщина необходимой защиты (стекло), мм
$^{90}\text{Sr}; ^{90}\text{Y}$	29	2,6	9,0
^{85}Kr	9,4	0,80	3,0
^{204}Tl	4,0	0,76	3,0
^{147}Pm	2,65	0,22	1,5
^{14}C	5568	0,154	1,5
^3H (тритий)	12,43	0,018	0,24

широкое распространение получили только прометий и тритий (таблица 6).

Изотопы стронция применяют ограниченно из-за сильной биологической вредности. При использовании криптона возникают трудности, связанные с тем, что практически всегда ему сопутствуют примеси, обладающие интенсивным γ -излучением. Соли таллия образуют темноокрашенные сульфиды при контакте с люминофором на основе ZnS , а изотоп ^{14}C пригоден только для источников света низкой интенсивности, т. к. его удельная активность мала из-за большого периода полураспада.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТЯЩИХСЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

При работе с различными поверхностями могут использоваться две различные системы лакокрасочных продуктов. Различие этих систем заключается в природе составляющих компонентов. Одна система обозначается как органическая или нитро, другая система — алкидная. В зависимости от того, какая система применяется, используются определенные типы растворителей. Для удобства, описание первичных компонентов разделено на два блока.

Блок № 1. Рекомендуемые компоненты.

Лаки НЦ-218, НЦ-216 или импортные аналоги. Бесцветные (прозрачные). Однокомпонентные. Глянцевые или матовые (в зависимости от требования). В большинстве случаев вязкость уже оптимизирована — разбавления не требуется.

Лаки полиуретановые или эпоксидные. Бесцветные (прозрачные). Двухкомпонентные. Кислотные. Глянцевые или матовые (в зависимости от требования). В большинстве случаев вязкость уже оптимизирована — разбавления не требуется. В качестве катализатора применяется, как правило, соляная кислота. Компоненты — лак и катализатор (отвердитель) смешиваются в пропорции 10:1. Применяются для получения ГРУНТА, НОСИТЕЛЯ и ГЛЯНЦЕВАТЕЛЯ.

Растворитель № 646. Предназначен для обезжиривания ПОДЛОЖКИ и промывки краскопульты. В случаях, когда требуется понизить вязкость напыляемого материала, можно использовать в качестве разбавителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанкин, О. Н. Неорганические люминофоры / О. Н. Казанкин [и др.]. — Л.: Химия, 1975. — 192 с.
2. Красовицкий, Б. М. Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий [и др.]. — М.: Химия, 1984. — 336 с.
3. Марковский, Л. Я. Люминофоры / Л. Я. Марковский [и др.]. — М.: Химия, 1968. — 317 с.

Статья поступила в редакцию 18.03.2010.

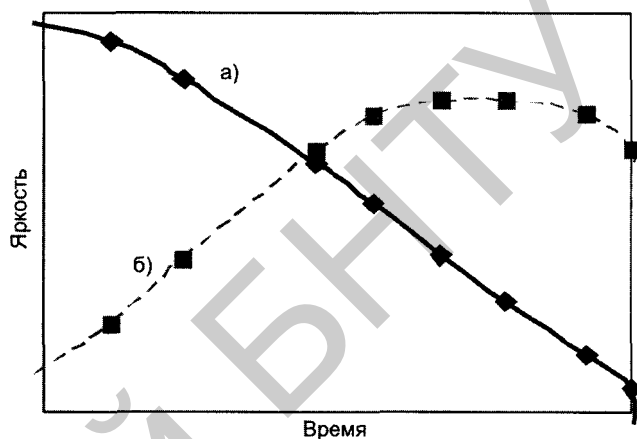


Рис. 6. Убывание действительной и кажущейся яркости люминесцирующей краски как функция времени и темновой адаптации глаза:
а — яркость в произвольных единицах;
б — кажущаяся яркость

Блок № 2. Рекомендуемые компоненты.

Лаки на пентафталеовой основе (ПФ). Бесцветные (прозрачные). Однокомпонентные. Глянцевые или матовые (в зависимости от требования). В большинстве случаев вязкость уже оптимизирована — разбавления не требуется. Применяются для получения ГРУНТА, НОСИТЕЛЯ и ГЛЯНЦЕВАТЕЛЯ.

Уайт-спирит. Предназначен для обезжиривания ПОДЛОЖКИ и промывки краскопульты. В случаях, когда требуется понизить вязкость напыляемого материала, можно использовать в качестве разбавителя.

Соотношение лак:люминофор ТАТ 33 равно двум. После гомогенизации полученная краска наносится на поверхность любым удобным способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее длительным послесвечением обладает люминофор марки ТАТ 33. Приведены сравнительные характеристики люминофора ТАТ 33 и ZnS-Cu . Предложены составы фосфоресцирующих красок.