

Применение люминесцентных материалов для дорожных знаков и разметок

Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Кунавин Н.И., Клименко В.Г.
МГТУ «МАМИ», «Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова»

Получены композиционные материалы на основе полиэпоксидов, содержащих различные люминофоры. Такие композиции превосходят по яркости полимерные маркировочные материалы с нефлуоресцирующими пигментами за счет трансформации энергии ультрафиолетового и коротковолнового видимого излучения в длинноволновое (зелёно-желтое или красное) свечение. Показаны перспективы применения люминесцентных композиционных материалов для маркировки полос автотрасс и дорожных знаков.

Дорожные знаки и разметка дорожных покрытий играют важную роль в организации рационального движения на автотрассах, дорогах и улицах. Нанесение линий горизонтальной разметки, разделяющих встречные потоки, и линий, обеспечивающих разделение дорожного полотна на ряды, маркировка пешеходных переходов и других специальных зон на дороге, а также различных направляющих элементов рационально организует движение транспорта и пешеходов, существенно повышая их безопасность [1-4]. Для этих целей применяют различные материалы и изделия, среди которых следует отметить краски, термопластики, холодные пластики и световозвращающие материалы. В последнее время для маркировки все более широкое применение находят полимерные ленты. Однако, имеющийся на сегодня арсенал материалов не вполне удовлетворителен по своим качествам.

Во многих странах ведутся работы по разработке новых, более эффективных технологий нанесения разметки дорожных покрытий и по созданию новых дорожных маркировочных материалов с улучшенными качествами [5].

К разметочным материалам предъявляются достаточно жесткие требования. Они должны обладать хорошими прочностными характеристиками, адгезионными свойствами, атмосферостойкостью, включая стойкость к низким температурам, устойчивостью к горючесмазочным материалам и светостойкостью. При этом требуется, чтобы они обладали хорошим оптическим эффектом. Во многих статьях, опубликованных в отечественных журналах и посвященных вопросам безопасности движения, подробно обсуждаются требования, которым должны удовлетворять маркировочные материалы [1-4]. Одно из этих требований гласит: разметка должна быть хорошо видна в любое время суток и в любую погоду. Однако в этих статьях, как правило, не обсуждается вопрос о том, в какой мере применяемые сегодня маркировочные материалы удовлетворяют этому требованию, и не раскрываются те возможности, использование которых привело бы к достижению этой цели.

Необходимо обратить внимание на один из перспективных способов повышения качества оптических свойств разметочных материалов, применение которых позволит сделать разметки и знаки более яркими, четкими и заметными на больших расстояниях, чем используемые в настоящее время. Такие материалы могут быть созданы применением флуоресцирующих пигментов и красок, фосфоресцирующих веществ и использованием технологий, повышающих световозвращающий эффект, а также удачным сочетанием всех этих факторов. Одни материалы могут быть эффективно использованы в условиях плохо освещенной и даже неосвещенной трассы, другие позволят воспринимать в условиях освещения разметки и знаки более четко благодаря их яркости.

Яркость маркировочных материалов, окрашенных нефлуоресцирующими пигментами и красками, зависит от коэффициента отражения света. Его максимально возможное значение - 100%, но в действительности оно обычно заметно ниже. Использование дневных флуоресцентных пигментов (ДФП) или дневных флуоресцентных красок (ДФК) позволяет заметно повысить яркость окрашенных материалов [6-8]. Прилагательное "дневные" в ДФП и ДФК означает, что их флуоресцентное свечение возбуждается лучами дневного света. Поэтому при дневном свете они выглядят более яркими, чем обычные пигменты и краски того же цве-

та. Причина повышения яркости материалов, окрашенныхДФП илиДФК, состоит в том, что исходящий от их поверхности свет состоит из отраженного света и света флуоресценции. Последний возникает благодаря возбуждению молекул пигментов и красок ультрафиолетовыми лучами солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, а также лучами коротковолновой части спектра видимого дневного света. Именно благодаря излучению флуоресценции, свет которой складывается с отраженным светом, флуоресцентный материал превосходит по яркости нефлуоресцирующие материалы.

ПреимуществоДФК проявляется наиболее четко у оранжевых и оранжево-красных красок. Окрашенные в указанные цвета маркировочные знаки и транспортные указатели обладают благодаря флуоресценции высокой контрастностью по отношению к окружающим объектам. Такие знаки и указатели хорошо различимы даже в условиях плохой видимости.

Благодаря указанным достоинствам упомянутые краски нашли широкое применение для разметки взлетно-посадочных полос и различных знаков на аэродромах, а также для маркировки самолетов и навигационных знаков. Они применяются для маркировки локомотивов и судов, а также спасательных средств [8]. Все это повышает надежность работы авиационного, железнодорожного и водного транспорта и увеличивает эффективность обнаружения при спасательных работах.

Флуоресцентные пигменты и краски повышают оптические свойства разметок и знаков в условиях дневного или искусственного освещения, а также при освещении светом автомобильных фар. В темное же время суток маркировочные материалы, окрашенные флуоресцирующими или обычными красками и неосвещенные, не видны. Принципиально отличным свойством обладают материалы, содержащие фосфоресцирующие краски. Они излучают люминесценцию не только во время их освещения естественным или искусственным светом, но продолжают светиться и после прекращения освещения. Это явление обусловлено тем, что в фосфоресцирующих материалах происходит накопление энергии электронного возбуждения в результате поглощения квантов света. Благодаря этому фосфоресцирующие материалы излучают свет не только при их освещении, но и в течение сравнительно длительного времени после прекращения освещения. Конечно, разные фосфоресцирующие краски различаются по длительности послесвечения: у одних красок оно продолжается минуты, а у других оно может составлять несколько часов.

В настоящее время в качестве разметочных материалов нашли широкое применение композиты на основе полимеров (полиэпоксидов, полиакрилатов, поливинилхлоридов и др.), в которые добавляют для придания твердости и прочности армирующий компонент - крошки твердых материалов (керамика, фарфор, алмаз и т.д.) или тонкие прочные волокна и другие спецдобавки.

Нами были проведены исследования полиэпоксидов, допированных различными люминофорами. Полиэпоксиды на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) широко используются в различных областях: в качестве конструкционных материалов, материалов для электротехники, покрытий и наполненных полимерных материалов. Важными преимуществами полиэпоксидов являются: 1) высокая оптическая прозрачность в широком интервале длин волн; 2) возможность изменения их химической структуры и оптических свойств путем подбора исходных мономеров; 3) сильно сшитая структура. В отличие от других полимеров, плотно сшитые сетки полиэпоксидов позволяют использовать большие количества добавок, облегчающих диффузию, с сохранением жесткой матрицы.

Для приготовления полиэпоксидных образцов с добавленными в них люминофорами были использованы исходные продукты DGEBA, гексагидрофталевый ангидрид (ННРА), триметоксибороксин (ТМВОХ) и 2-фенилбепзимидазол (РВІ). В качестве люминофоров были следующие вещества: кумарины (С-498, С-504, С-519 и С-540А), родамин-640, [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]-пропандинитрил (DCM), крезил фиолетовый, бенгальский розовый.

Для определения спектрально-люминесцентных характеристик приготовленных полиэпоксидных композиций были изготовлены образцы диаметром 10 мм и толщиной 2 и 10 мм.

Образцы, не содержавшие люминофоров, представляли собой прозрачные стеклообразные цилиндры, а образцы с люминофорами были окрашены в цвет, который зависел от природы введенных добавок.

Полиэпоксиды, не содержащие люминофоров, при возбуждении в область < 300 нм флуоресцируют в ультрафиолетовой области (диапазоне 290-380 нм). Приготовленные на основе полиэпоксидов композиции обладают яркой флуоресценцией. Многие из них содержат не по одному, а по два люминофора. Спектрально-люминесцентные характеристики композиций приведены в табл. 1.

В первом столбце приведена нумерация образцов, во втором указаны люминофорные добавки, введенные в полимер. В третьем столбце указана область длин волн света, поглощаемого образцами. Наконец, три последних столбца содержат люминесцентные характеристики композиций: максимум полосы испускания в нанометрах, время жизни флуоресценции в наносекундах и относительную интенсивность их свечения. Из таблицы видно, что наиболее интенсивной флуоресценцией обладает 8-я композиция, у которой выход свечения составляет 100% (в относительных единицах). Близки к ней по интенсивности композиции 12 (91%), 1 (86%), 7 (82%) и 6 (80%). Немного уступает указанным композициям 5-я (74%), 2-4 (72%). Более слабо флуоресцирует композиция 9 (58%). И наименее ярко флуоресцирующими оказались композиции 10 (34%) и 11 (40%). Композиции 1-8 флуоресцируют в области 400-510 нм, тогда как полоса флуоресценции 9-ой композиции простирается до 550 нм, а композиции 10-12 до 590-660 нм. Испускание флуоресценции всех композиций характеризуется коротким временем жизни от 2.6 до 9.7 нс.

Таблица 1.

№	Концентрация красителя, Мол/л	Поглощение, (нм)	Флуоресценция λ_{max} , нм	Среднее время спада (нс)	Отн. квантовый выход
1	10-4 C519, 10-3 DCM 1СНМС5 19+ Ю-1 МОСМ	380-510	575	2,9	0,86
2	10-4 C504, 10-2 DCM	400-510	575	2,7	0,72
3	10-4 C504, 10-1 DCM	400-510	590	2,6	0,72
4	10-4 C498, 10-1 DCM	400-510	575	3,1	0,72
5	10-4 C498, 10-1 DCM	400-510	600	3,4	0,74
6	10-3 CNB, 10-1 DCM	340-510	587	2,9	0,80
7	10-4 CNB, 10-2 DCM	340-510	597	2,9	0,82
8	10-5 CNB, 10-2 DCM	340-510	597	2,9	1,0
9	10-3 CNB, 10-1 DCM	350-550	560	2,6	0,58
10	10-3 CNB, 10-1 DCM, 10-4 Rose Bengal	350-600	560,600	3,0	0,34
11	10-4 C540, 10-4 RH640, 10-4 Cresyl Violet	330-660	500,670	9,7	0,40
12	6×10-4 Am-NBI	330-590	597	9,0	0,91

Перспективными материалами для разметок дорог и дорожных знаков являются фосфоресцирующие материалы. Данные материалы не имеют яркого цвета (бледно-зеленый), но обладают чрезвычайно длительным послесвечением. Нами были проведены спектрально-люминесцентные исследования фосфоресцирующей краски. На начальной стадии облучения образца в течение нескольких минут идет процесс разгорания его фосфоресценции (рис. 1).

Интенсивность фосфоресценции растет по экспоненциальному закону $I \sim (1 - \exp(-t/\tau_f))$, с постоянной времени $\tau_f \sim 25$ с. При этом происходит накопление энергии возбуждения в образце, молекулы из основного электронного состояния переходят в возбужденное. Параллельно с этим процессом идет и обратный – излучение фосфоресценции, т.е. переход части молекул из возбужденного состояния в основное. Накопление энергии образцом завершается при установлении динамического равновесия между молекулами в основном и возбужденном состояниях. При этом интенсивность фосфоресценции достигает своего максимального

значения.

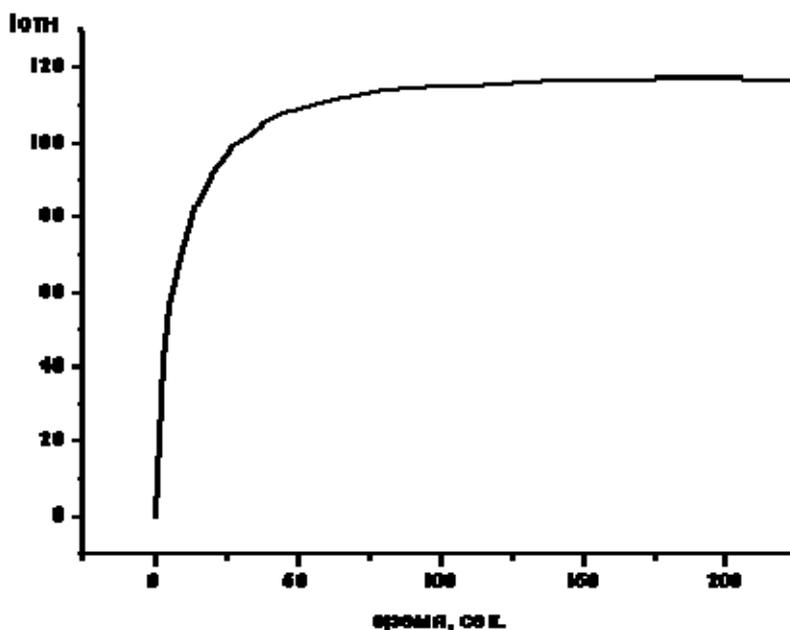


Рис. 1. Разгорание свечения фосфоресцирующей краски.

После прекращения облучения динамическое равновесие между молекулами в основном, и возбужденном электронном состоянии нарушается и происходит процесс затухания свечения, который также происходит по экспоненциальному закону $I \sim \exp(-t/t_d)$. Кинематика затухания фосфоресценции исследованного образца описывается суммой двух экспонент, т.е. в образце имеется два центра свечения - с «коротким» и «большим» временем жизни. Деактивация «коротко живущих» центров происходит за время порядка 5 мс. Существенно большим послесвечением обладают «долго живущие» центры – их время жизни составляет ~30 мин. Если предположить, что квантовый выход этих двух центров свечения одинаков, то можно сказать, что количество «долго живущих» центров свечения в образце на два порядка превышает количество короткоживущих.

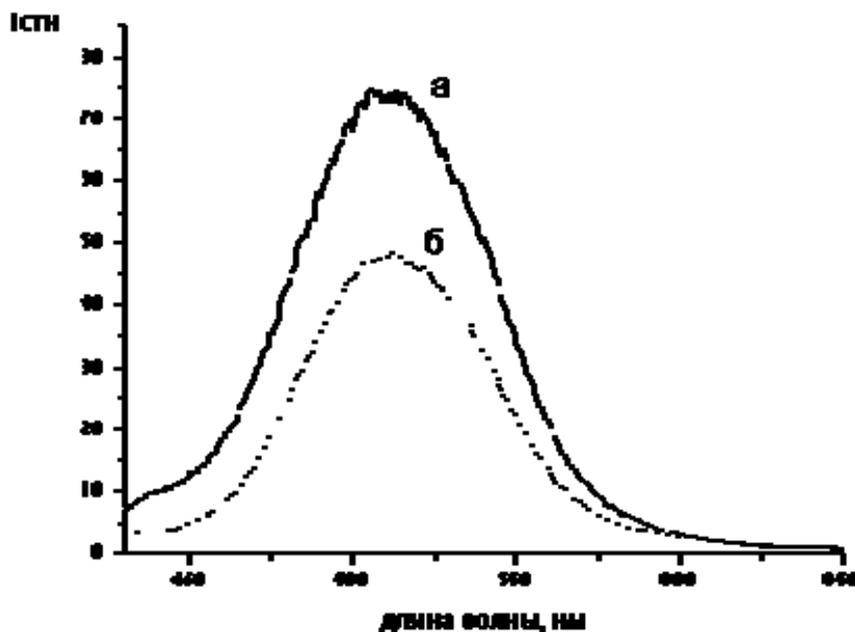


Рис. 2. Спектры фосфоресценции краски. Регистрация с задержкой относительно возбуждающего импульса а) 5 мс, б) 5 мин. Спектр б) записан с усилением в 100 раз.

Спектры фосфоресценции образца, записанные с задержкой 5 мс и 5 мин, представлены на рис. 2. Спектры практически не отличаются, они расположены в области 450 - 600 нм и представляют собой бесструктурную полосу с максимумом при 512 нм. К электромагнитно-

му излучению именно в этой области наиболее чувствителен человеческий глаз, что делает свечение изученного нами образца визуально более заметным.

Современный мир невозможно представить без полимерных материалов. Для изготовления дорожных разметочных материалов также широко используются полимеры. Они входят в состав дорожных маркировочных красок. Полимерные композиционные материалы, пластики и полимерные пленки являются в настоящее время основными компонентами маркировочных материалов. Одно из важнейших требований к этим материалам связано с их оптическими свойствами. Они должны обладать такими свойствами, чтобы дорожные разметки были четко видны как в условиях освещенности автотрассы, так и при их недостаточном освещении и даже его отсутствии. Применяемые в настоящее время разметочные материалы лишь частично удовлетворяют этому требованию. Мы полагаем, что переход к флуоресцирующим полимерам позволит в заметной степени улучшить оптические свойства разметочных материалов.

Литература

1. Свежинский В.Н. Дорожная разметка большого города. // "Мир дорог", 2005
2. Виноградов В. Все о разметке. // "Автомобильные дороги", 2001, № 3, N5.
3. Костова Н. Вокруг разметок. // "Автомобильные дороги", 2004, № 2, с. 26-28
4. Разметка: оптимальный вариант. // "Автомобильные дороги", 2004, № 1, с.30-31
5. Моргайлик Е. Дорожные маркировочные материалы и технологии фирм запада. // "Строительство и недвижимость", 2005.
6. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры, М: "Химия". 1984.
7. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М: "Химия". 1984.
8. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. Харьков. Ин-т Монокристаллов. 2002.

Размагничивающий фактор канала и «жгута» каналов намагничивания гранулированной среды

д.т.н., проф. Сандуляк А.В, к.т.н., доц. Сандуляк А.А., Ершова В.А.
МГТУ «МАМИ»

На примере цепочки шаров «плотно упакованной» гранулированной среды (с взаимно контактирующими гранулами), как специфического «элементарного» магнетика, ответственного за намагничивание гранулированной среды, показано, что традиционно «конечная» задача объемного усреднения магнитных свойств двухкомпонентных ферромагнитных сред может быть углублена с получением, в частности, конкретных значений магнитной проницаемости элементарного эффективного канала намагничивания: не только усредненных, но и профильных. На основании данных полевых характеристик средней проницаемости образцов гранулированной (полишаровой) среды получены данные размагничивающего фактора этих образцов. Соответствующая обработка данных размагничивающего фактора позволила найти обобщающее выражение для его нахождения. Показано, что соответствующие данные самых различных сердцевин канала намагничивания и образцов полишаровой среды хорошо согласуются.

При магнитном воздействии на гранулированную среду с взаимно контактирующими гранулами эта среда намагничивается избирательно, селективно – в основном, по «элементарным» каналам (прямым, извилистым, в том числе разветвленным), ориентирующимся вдоль направления намагничивания сообразно естественно проявляющим себя «рабочим» цепочкам гранул [1-5]. При этом сама намагничиваемая гранулированная среда представляет собой «жгут» элементарных эффективных каналов намагничивания, в связи с чем, кроме анализа «общеобъемного» размагничивающего фактора того или иного образца гранулированной среды, возникает необходимость в углублении и детализации этого вопроса, а именно, в анализе «поканального» размагничивающего фактора – на уровне отдельных эффек-