Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

На правах рукописи

БУХРЯКОВА ВАЛЕРИЯ АНДРЕЕВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В СУСПЕНЗИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ
(технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Макаренков Дмитрий Анатольевич

Москва 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 15
1.1 Применение люминесценции для защиты подлинности ценных бумаг 15
1.2 Люминесцентные свойства неорганических люминофоров как добавок специального назначения 22
1.3 Известные материалы-носители, применяемые для введения неорганических люминофоров в ценные бумаги 28
1.4 Гидрогелевая матрица как материал-носитель неорганических наполнителей 32
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ СИНТЕЗА 42
2.1 Исходные реактивы и материалы 42
2.1.1 Неорганические люминофоры 42
2.1.2 Реактивы и материалы для синтеза полиакриламидного гидрогеля 44
2.2 Технология получения защитных составов из материалов на основе неорганических люминофоров и ПААГ, а также ценной бумаги с элементом защиты на основе данных составов 48
2.2.1 Описание технологии в общем виде 48
2.2.2 Методика синтеза защитного материала на основе неорганических люминофоров и ПААГ 50
2.2.3 Технология получения защитного состава «Люминофор – ПААГ» 52
2.3 Методы физико-химического анализа исследуемых объектов 54
2.3.1 Метод определения pH 54
2.3.2 Метод определения гидролитической стойкости неорганических люминофоров 54
2.3.3 Метод определения термической устойчивости неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе 55
2.3.4 Метод определения распределения частиц по размерам 55
2.3.5 Методы определения люминесцентных характеристик 57
2.3.6 Методы исследования морфологии и структуры 59
2.3.7 Методы определения показателей качества и специальных функциональных свойств бумаги с элементом защиты на основе состава «Люминофор – ПААГ» 59
2.3.8 Метод определения дзета-потенциала составов «Люминофор – ПААГ» 62
ГЛАВА 3. КРИТЕРИИ ВЫБОРА И ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ВВЕДЕНИЯ В МАТРИЦУ ГИДРОГЕЛЯ 63

3.1 Критерии выбора неорганических люминофоров для введения в суспензию целлюлозных волокон с помощью ПААГ в качестве носителя 63
3.1.1 Значение pH водной суспензии неорганических люминофоров 63
3.1.2 Гидролитическая стойкость неорганических люминофоров 64
3.1.3 Термическая устойчивость неорганических люминофоров в среде гидрогелевого материала 65
3.1.4 Распределение частиц неорганических люминофоров по размерам 65
3.1.5 Дополнительные критерии выбора неорганических люминофоров 66
3.2 Лабораторные испытания неорганических люминофоров по установленным критериям выбора 68
3.2.1 pH водной суспензии 68
3.2.2 Гидролитическая стойкость 71
3.2.3 Люминесцентные свойства неорганических люминофоров 72
3.2.4 Термоустойчивость люминофоров в среде ПААГ 76
3.2.5 Распределение частиц по размерам 79
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И ПААГ 83
4.1 Введение неорганических люминофоров в матрицу ПААГ 83
4.2 Изготовление защитных составов «Люминофор – ПААГ» 87
4.3 Лабораторные испытания люминесцентных гидрогелевых материалов и составов «Люминофор – ПААГ» 102
4.3.1 Определение степени набухания люминесцентных гидрогелевых материалов 102
4.3.2 Определение несвязанной воды в защитных составах «Люминофор – ПААГ» 108
4.3.3 Определение остатка на сите 108
4.3.4 Исследование люминесцентных свойств составов «Люминофор – ПААГ» 111
4.3.5 Определение дзета-потенциала составов «Люминофор – ПААГ» 115
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ 118
5.1 Лабораторные испытания по введению составов «Люминофор – ПААГ» в целлюлозную матрицу 118
5.1.1 Испытания составов «Люминофор – ПААГ» на устойчивость в суспензии целлюлозных волокон 118
5.1.2 Сравнительная оценка введения неорганических люминофоров в дисперсном виде и на носителе ПААГ 118

5.1.3 Исследования элемента защиты на основе состава «Люминофор – ПААГ» в бумаге методом СЭМ 120
5.2 Испытания составов «Люминофор – ПААГ» при введении в целлюлозную матрицу в условиях промышленного производства бумаги 121
5.2.1 Требования к защитным наполнителям применительно к общей технологической схеме производства бумаги 121
5.2.2 Подбор дозировок и способов введения защитных составов «Люминофор – ПААГ» в целлюлозную матрицу 122
5.2.3 Выработки бумаги с защитными составами «Люминофор – ПААГ» на бумагоделательных машинах в условиях производства 123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 125
Список литературных источников 128
Приложение А 140
Приложение Б 143
Приложение В 155

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

а.с.в	абсолютно сухое волокно
АА	акриламид
АКД	алкилкетеновые димеры
АСА	алкенилсукциновые ангидриды
БДМ	бумагоделательная машина
ИК	инфракрасный (спектральный диапазон)
ЛОА	листоотливной аппарат
ЛПИ	лаборатория перспективных исследований
МБАА	метилен-бис-акриламид
ПААГ	полиакриламидный гидрогель
ПВС	поливиниловый спирт
ПСА	персульфат аммония
СФА	сульфатная варка (способ получения целлюлозы)
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТМЭД	N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин
УФ	ультрафиолетовый (спектральный диапазон)
х.о.	химически осажденный
NaКМЦ	натрий карбоксиметилцеллюлоза
Phen	о-фенантролин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В мировой практике производства ценных бумаг и документов широко используются различные способы люминесцентной защиты подлинности, и зачастую по ряду параметров (светостойкость, химическая стойкость) предпочтительно использовать неорганические люминофоры [1, 2].

Одной из основных технологических задач, решаемых при попытке введения неорганических люминофоров в бумагу, является задача их удержания в среде материала-носителя (в бумажной массе, представляющей собой водную суспензию целлюлозных волокон). Как правило, специальные пигменты на основе неорганических люминофоров обладают средним размером от 1 до 50 мкм при высокой плотности, абразивностью, отсутствием сродства к целлюлозным волокнам бумажной массы. Как следствие, неорганические люминофоры плохо удерживаются в бумажном полотне и при этом негативно воздействуют на печатное и бумагоделательное оборудование, приводя его к преждевременному износу. Кроме того, из-за низкого удержания значительная часть неорганических люминофоров удаляется вместе с водой в канализационные стоки, что не только приводит к потере дорогостоящих пигментов и увеличению себестоимости выпускаемой продукции, но и к загрязнению окружающей среды [3].

Традиционно для введения неорганических люминофоров в структуру ценной бумаги используют специальные носители – конфетти, волокна, ленты, нити, капсулы и др. При этом из других областей науки и техники известны примеры использования гидрогелевых полимерных матриц как одних из наиболее перспективных и востребованных [4 – 9].

Использование традиционных носителей позволяет повысить удержание неорганических люминофоров в бумаге, а также обеспечить неоднородное специфическое распределение защитных элементов, что само по себе также является защитным признаком. Однако все упомянутые объекты также не имеют сродства к целлюлозным волокнам и для них характерны определенные

технологические затруднения, связанные с тем, что в готовой бумаге данные объекты сохраняют свою монолитную структуру [10].

Кроме того, актуальна задача расширения защитных эффектов в ценных бумагах, в том числе, за счет нового характера распределения люминофоров.

Степень разработанности темы исследования

Теоретические основы люминесценции неорганических соединений и их применение для защиты ценных бумаг изучены достаточно полно. При этом периодически предлагаются новые технологии введения неорганических люминофоров в целлюлозную суспензию с использованием различных полимерных носителей, что связано с технологическим сложностями удержания неорганических люминофоров. Существующие методы фиксации люминофоров волокнами целлюлозы не позволяют эффективно решить проблемы их удержания и абразивного воздействия на оборудование, что определяет актуальность и научную новизну настоящего исследования.

Цель работы заключается в разработке технологии введения неорганических люминофоров в водную суспензию целлюлозных волокон бумажной массы. Данная технология позволит получать бумагу со специальными свойствами для защиты подлинности конечных изделий. Разработанный способ введения люминофоров должен отличаться технологичностью при производстве бумаги и не повреждать бумагоделательное оборудование даже при высокой абразивности неорганических люминофоров.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- оценка возможности использования полиакриламидного гидрогеля в качестве матрицы-носителя для неорганических люминофоров;

- определение критериев выбора неорганических люминофоров для получения защитного состава с использованием полиакриламидного гидрогеля в качестве матрицы;

- разработка метода получения нового защитного состава с неорганическими люминофорами и полиакриламидного гидрогеля в качестве матрицы;

- подбор условий и режимов диспергирования гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами для получения защитного состава, предназначенного для введения в водную суспензию целлюлозных волокон на этапе производства бумаги;

- исследование физико-химических свойств неорганических люминофоров, гидрогелевых материалов, защитных составов и полученной специальной бумаги.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, заключается в следующем:

- впервые определены критерии выбора неорганических люминофоров для введения в суспензию целлюлозных волокон с помощью полиакриламидного гидрогеля в качестве носителя. Установлено, что pH водной вытяжки люминофора с массовой долей 10 % не должен превышать 8; размер частиц d (0,9) – не более 25 мкм. При выборе люминофоров необходимо учитывать их гидролитическую стойкость и спектральные характеристики;

- разработана технологическая схема, аппаратурное оформление, выбраны режимы диспергирования гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами (фотолюминофоры, люминофоры с послесвечением, антистоксовые люминофоры). Предложенная технология позволяет получать прогнозируемый и управляемый результат по ключевому морфологическому признаку люминесцентного гидрогелевого материала – распределению частиц по размерам;

- зафиксирована стабильность различных неорганических люминофоров (фотолюминофоры, люминофоры с послесвечением, антистоксовые люминофоры) в гидрогелевой матрице полиакриламида;

- в производственных условиях получена специальная бумага с содержанием неорганических люминофоров (фотолюминофоры, люминофоры

с послесвечением, антистоксовые люминофоры), введенных в целлюлозную массу с помощью гидрогелевой матрицы. Сформирован принципиально новый элемент защиты подлинности бумаги, содержащий неорганические люминофоры.

Теоретическая и практическая значимость:

Определены оптимальные диапазоны значений для показателей качества неорганических люминофоров с целью последующего введения в матрицу гидрогеля.

Опробованы 13 неорганических люминофоров различных производителей, пол (фотолюминофоры ZnS:Ag, $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, Y_2O_3:Eu, люминофоры с послесвечением $SrAl_2O_4$:Eu,Dy, (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy, антистоксовый люминофор Y_2O_2S:Yb,Er, вспышечный люминофор SrS:Eu,Sm).

По результатам выполненных исследований разработана технология получения новых защитных составов на основе неорганических люминофоров с использованием гидрогелевого носителя: подобрана аппаратурная схема процесса, условия и режимы диспергирования. Изготовлены 4 экспериментальные партии защитных составов массой по 10 – 30 кг и 2 опытно-промышленные партии по 160 – 200 кг.

Результаты работы использованы при производстве бумаги специального назначения с защитой подлинности. Общий объем полученной годной бумаги составил более 6 тонн. Проведены испытания физико-механических и люминесцентных свойств полученной бумаги.

Отработанные технологические приемы и методики синтеза люминесцентных материалов могут быть использованы для создания защитных составов с различными наполнителями (главным образом, люминофорами), в том числе, с композицией нескольких наполнителей в одном составе.

Диссертационная работа охватывает полный цикл механических процессов изменения состояния, свойств и формы неорганических люминофоров:

- от исходного кристаллического порошка к дисперсной системе в полимерной матрице ПААГ;

- от монолитного гидрогелевого блока к фракционированным частицам заданного размерного состава;

- от эластичных набухших частиц к плоским деформированным включениям в целлюлозной матрице.

При этом механические процессы рассмотрены в неразрывной связи с физико-химическими явлениями: радикальной полимеризацией, набуханием сетчатых полимеров, электрокинетическими свойствами коллоидных систем.

Практическая ценность работы подтверждена актом о практическом применении результатов в производстве ценных бумаг от НИИ – филиала АО «Гознак» (Приложение А), а также актом о возможности использования предложенной технологии получения люминесцентных гидрогелевых материалов при изготовлении специальных паст для шлифовки и полировки от ООО НПФ «Экситон» (Приложение В).

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов и выводов работы подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования с применением поверенного высокотехнологичного оборудования, воспроизводимостью полученных данных, апробацией результатов исследований на практике. Экспериментальные данные носят статистически значимый характер. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

Методология и методы научного исследования

Методология научного исследования, проводимого в рамках диссертационной работы, состоит в систематическом анализе литературных данных, посвященных технологии неорганических вещество, теории люминесценции неорганических соединений, положения химии полимеров.

Информационную основу научного исследования составляют труды отечественных и зарубежных ученых.

Исследование проведено с применением взаимодополняющих современных инструментальных методов физико-химического и структурного анализа, таких как метод лазерной дифракции для определения распределения частиц по размерам, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, комплекс спектрально-люминесцентных методов, измерение дзета-потенциала суспензий и других. Технологические испытания включали лабораторное моделирование процессов отлива бумаги из суспензии целлюлозных волокон на воронке Бюхнера и листоотливном аппарате. В лабораторных экспериментах было использовано высокочистое сырье и реактивы.

На защиту выносятся:

- критерии выбора неорганических люминофоров и оптимальные значения данных критериев для введения в матрицу полиакриламидного гидрогеля: pH водной суспензии с массовой долей 10 % не должен превышать 8 единиц; термическая устойчивость люминофоров не менее 30 минут при температуре гидрогелевого блока не менее 80 ℃; размер части d (90) не должен превышать 25 мкм;

- оптимальные диапазоны концентраций неорганических люминофоров в гидрогелевой матрице составляют (0,6 – 7,5) масс. % в зависимости от спектральных характеристик люминофоров;

- максимальный размер частиц материала в суспензии должен не превышать 1000 мкм, что гарантированно не ухудшает прочностные характеристики и внешний вид бумаги и позволяет эффективно визуализировать люминесцентные свойства неорганических люминофоров с учетом собственного размера их частиц не более 25 мкм.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены на IV и X научно-практических конференциях НИИ – филиала АО «Гознак» «Новые и перспективные разработки Гознака в области защитных технологий», г. Москва, 2014, 2020 гг.; V международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015», г. Волгоград, 2015 г.; I научно-практическом семинаре «Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве», г. Москва, 2018 г.; II научно-технической конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии», г. Москва, 2020 г., XXIX Международной научно-практической конференции «Приоритетные развития науки и технологий», Тула, 2021 г.; первой Всероссийской конференции по люминесценции «LUMOS-2024» с международным участием (24 – 26 апреля 2024 г., Москва).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей, из которых 7 в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ (все в отечественных изданиях).

С использованием результатов исследований получен патент на изобретение RU 2536215 C2, 10.10.2014.

Тезисы докладов (в количестве 8), перечисленных в разделе «Апробация работы» конференциях, были опубликованы в соответствующих сборниках.

Список работ приводится в автореферате диссертации.

Личный вклад автора состоял в постановке задач, исследовании, интерпретации результатов, планировании, подготовке и проведении экспериментов, исследовании физико-химических и технологических свойств неорганических люминофоров, в том числе, на гидрогелевом носителе. При активном участии автора были разработаны и реализованы программы производственных испытаний. Также диссертантом самостоятельно проведен

анализ, интерпретация и обобщение полученных результатов, подготовка докладов и публикаций.

Результаты исследований использованы для проведения опытно-промышленных выработок бумаги с новым защитным составом. Работа выполнена в условиях НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА» в соответствии с Планами научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ АО «Гознак» (Заказчик работ) по соответствующему направлению в период 2014 – 2021 гг.

Объем и структура работы

Общий объем диссертации – 155 страниц машинописного текста, включая 37 рисунков, 20 таблиц, 3 приложения. Список литературы содержит 116 наименований.

Структурно работа состоит из введения, главы, посвященной методам исследований, трех глав с описаниями экспериментальных исследований (исследования непосредственно неорганических люминофоров, исследования неорганических люминофоров на гидрогелевой матрице, технология введения неорганических люминофоров в целлюлозную матрицу) и заключения.

Благодарности

Автор выражает благодарность:

1) Сотрудникам Научно-исследовательского института – филиала АО «Гознак» под руководством директора, к.и.н. Корнилова Георгия Валентиновича.

Особая и самая теплая благодарность за высококвалифицированную научную поддержку, веру в автора и в разработку нового люминесцентного гидрогелевого материала выражается заместителю директора по научной работе, к.х.н. Фёдоровой Елене Михайловне и руководителям отдела физико-химической защиты Гончарову Сергею Никитовичу и Миловидову Вячеславу Николаевичу.

Также автор благодарит весь коллектив отдела физико-химической защиты за совместные научно-исследовательские и опытно-технологические работы и отдельно благодарит старшего научного сотрудника Архипова Константина Сергеевича за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

Автор выражает признательность коллегам из отдела технологии бумаги, отдела метрологии и отдела полиграфических защитных технологий за активное содействие в проведении исследований по направлению данной работы.

2) Коллективу Лаборатории перспективных исследований НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА» и лично заместителю начальника лаборатории, к.х.н. Лобастову Сергею Львовичу за совместные исследовательские и прикладные работы, в том числе по подбору аппаратурного оформления процесса и технологических параметров изготовления разработанного люминесцентного материала.

3) Коллективу Отдела перспективного развития, коллективу Участка опытной бумагоделательной машины Санкт-Петербургской бумажной фабрики – филиала АО «Гознак» и лично заместителю главного технолога Бобровой Валентине Владимировне за совместные экспериментальные выработки бумаги с разработанным защитным материалом и искренний интерес к данной научной работе.

Особое уважение и благодарность выражается автором своему научному руководителю, доценту, д.т.н. Макаренкову Дмитрию Анатольевичу за глубокий научный подход, внимательное отношение и неизменную доброжелательность на протяжении совместной работы.

Большая благодарность семье автора за понимание и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение люминесценции для защиты подлинности ценных бумаг

Применение люминесценции для защиты ценных бумаг и документов от подделки известно достаточно давно. За последние 10 лет сложно найти ценную бумагу или документ, в которых не была бы представлена люминесцентная защита.

Люминесцентные защитные признаки на сегодняшний день открыто рекламируются, но еще в середине 1980-х годов секретным был сам факт наличия УФ-люминесценции банкнот. Современный ассортимент люминофоров весьма широк, кроме того, они стали доступны к приобретению, но от этого расширились и возможности поддельщиков. Поэтому частично люминесценция из области защиты перешла в область дизайна ценных документов. Несомненно, есть и разрабатываются люминофоры со специальными свойствами, которые обеспечивают высокий уровень защиты (например, термозависимые люминофоры [11] или люминофоры со спектрами, которые крайне сложно сымитировать [12]), также широкий защитный потенциал имеют многокомпонентные системы с несколькими люминофорами [13, 14]. Кроме того, в значительной степени защитный эффект может быть обеспечен за счет технологии нанесения люминофора – например, в случае использования для них специфических носителей или за счет технологии печати (например, технологии печати оптически-переменных элементов [15]). Для проверки люминесцентных свойств чаще всего используют источник УФ-излучения с максимумом излучения 365 нм, также могут применяться длины волны 254 нм и 312 нм.

Примеры некоторых люминесцентных защитных признаков ценных бумаг и документов приведены на рисунке 1.

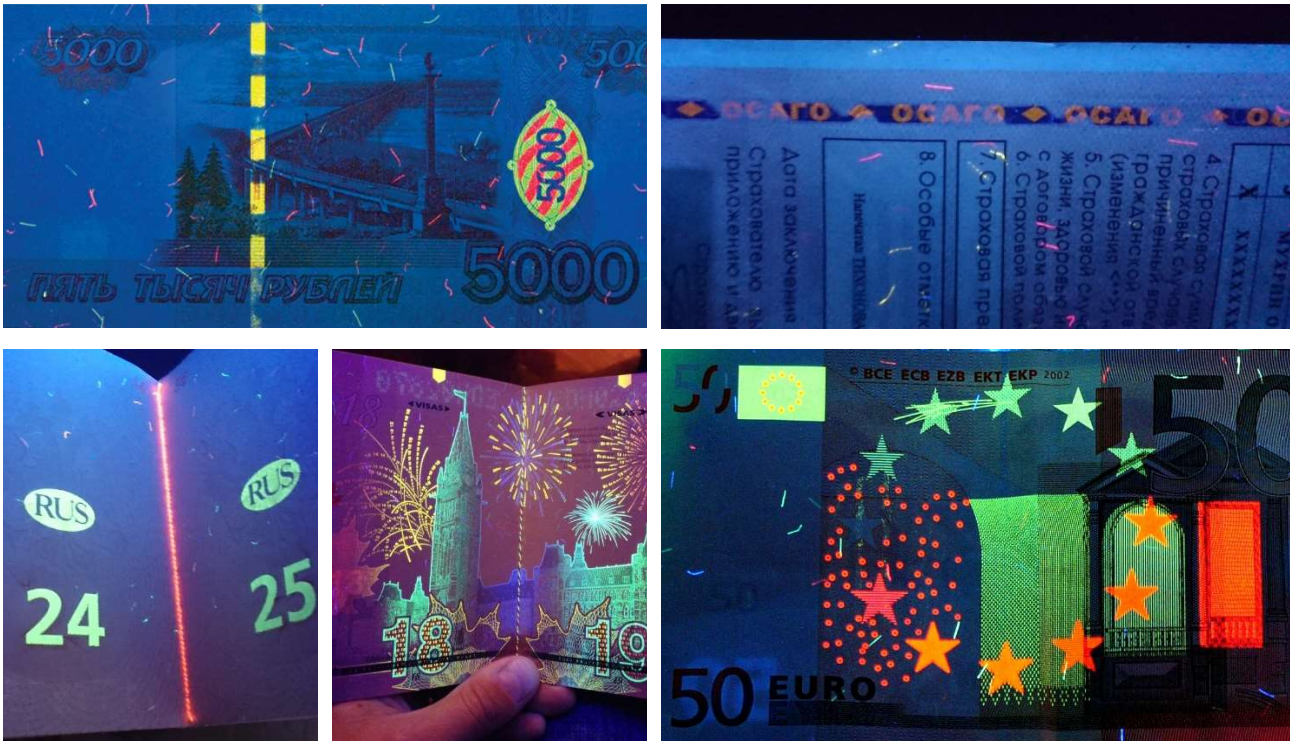


Рисунок 1 – Образцы применения люминесценции
для защиты ценных бумаг и документов

Существует общепринятая классификация элементов защиты от поделки ценных бумаг, состоящая из трех уровней [16, 17]:

- первый уровень «визуальный (публичный)». Включает в себя защиты, которые определяются органолептически и могут быть проверены методом «на ощупь – на просвет – при наклоне». Их может выявить неквалифицированный пользователь без применения специализированного оборудования, их называют визуальными или публичными. Органолептически можно определить, например, наличие водяного знака, защитных нитей, термохромных красок, микроперфорации;

- второй уровень «кассовый». Предполагает использование несложного оборудования, которое определяет наличие люминесцентных, инфракрасных, магнитных красок и некоторых других защитных признаков. Кассовые признаки используются организациями, работающими с наличными деньгами: розничной торговлей, банками;

- третий уровень «экспертный». Включает признаки, которые контролируются центральным банком и экспертными учреждениями. Для

определения экспертных признаков нужны специальные знания и самая современная техника.

Люминесцентные материалы, благодаря своим уникальным характеристикам, нашли свое применение в качестве элементов защиты от подделки второго и третьего уровня. Параметры люминесцентного излучения можно автоматически контролировать с помощью специального измерительного оборудования, а люминесцентное излучение, испускаемое в видимой области спектра с достаточно высокой интенсивностью, можно также проверять визуально.

На втором, кассовом, уровне можно говорить об отнесении люминесценции к физико-химическим способам защиты ценных бумаг; кроме того, люминесцентные материалы активно используются в сочетании с технологической защитой, т. е. в комплексе визуально обнаруживаемых (под воздействием УФ-излучения) признаков, вводимых в ценные бумаги в результате использования специальных технологических процессов.

На третьем, экспертном, уровне проверки подлинности ценных бумаг осуществляется также идентификация люминесцентных материалов с использованием сложного оборудования и специальных знаний (данные о единичных объектах, их месторасположении и объектах сравнения для анализа в изделии) [18].

Эксперты в области защиты ценных бумаг признают, что УФ-люминесценция и в дальнейшем будет являться одним из основных способов выявления подделок, а внедрение в практику новых разработок в области люминесценции усложнит имитацию мошенниками ряда защитных признаков [2].

Люминесценция органических и неорганических люминофоров имеет принципиально разную природу. Люминесценция неорганических люминофоров определяется особенностями строения их кристаллической решетки: дефектами, наличием примесей (подробнее см. пункт 2.1). У органических люминофоров за люминесценцию ответственна структура

индивидуальной молекулы (например, центральный ион РЗЭ и органический лиганд); молекулы органических люминофоров представляют собой сложноорганизованные структурные образования, содержащие в своем составе электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты и, как правило, развитую систему сопряженных связей, и при действии света радиационные переходы происходят с перераспределением электронной плотности внутри молекулы [19, 20]. Данные особенности обуславливают ряд принципиальных различий люминофоров:

1) Органические люминофоры имеют на порядок выше квантовый выход чем неорганические. Например, при пробах по введению в полиграфические связующие дозировка красных неорганических люминофоров фторгерманата магния или оксида европия ($MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn и Y_2O_3:Eu) превышала дозировку красного органического люминофора комплекса Eu^{3+} с гомогентизиновой кислотой ($Eu(Hga)_3$) в 10 – 12 раз для достижения визуально идентичного уровня яркости люминесценции. В работе [21] приводятся данные для люминесцентных красок: яркость органических люминесцентных красок в зависимости от интенсивности первичного источника света колеблется в пределах от 500 до 3000 микроламберт, яркость неорганических красок при тех же условиях не превышает 5–40 микроламберт.

2) Существенно отличается кинетика люминесценции органических и неорганических люминофоров. Неорганические люминофоры медленнее выходят на пик люминесценции, по сравнению с органическими люминофорами (подробнее см. пункт 4.3.4).

3) Разрушение кристаллов неорганического люминофора ведет к изменению или исчезновению люминесценции. Перевод органического люминофора из твердокристаллического вещества в расплав или раствор не приводит к исчезновению люминесценции.

4) Неорганические люминофоры обладают гораздо более высокой светостойкостью и термостойкостью по сравнению с органическими. Например, термостойкость неорганического люминофора на основе оксида европия

составляет около 2200 °С [22], тогда как термостойкость органического люминофора на основе комплекса европия составляет 180–200 °С [24]. Относительно слабая светостойкость (фотостойкость) органических люминофоров является известным недостатком данных соединений [24 – 26].

Как органические, так и неорганические люминофоры имеют ряд своих преимуществ. С точки зрения устойчивости при хранении ценных бумаг предпочтительно использовать неорганические люминофоры, чем и был обусловлен выбор тематики настоящей научной работы. Кроме того, неорганические люминофоры по сравнению с органическими являются более инертными по отношению к проклеивающим и связующим компонентам, применяемым в бумажном и полиграфическом производстве (полигликольэфиры, АКД и др.).

Неорганические люминофоры достаточно широко применяются для защиты ценных бумаг. Преимущественно используют кристаллические люминофоры, основная кристаллическая решетка которых легирована редкоземельными элементами, путем соответствующего подбора которых и их согласования с основной кристаллической решеткой можно в широких пределах варьировать спектры поглощения и излучения люминофора.

На данный момент чаще всего неорганические люминофоры используют в качестве компонентов различных типов полиграфических красок для запечатывания ценных документах.

Другим важным, но менее распространенным направлением представлены способы применения люминофоров в самой бумаге-основе для ценных документов. При этом введение люминофоров в бумагу в дисперсном виде затруднительно по следующим причинам:

1) Нарушение визуального образа изделия в УФЛ (ценные бумаги, в основном, имеют темный фон в УФЛ. В соответствии с ГОСТ Р 54109, например, в ценных бумагах запрещено использование оптического отбеливателя).

2) Сопряжено с технологическими трудностями:

- неорганические люминофоры с размером частиц до (10 – 15) мкм и плотностью свыше 2 г/см^3 не будут удерживаться в папке мокрых целлюлозных волокон и вместе с водой будут удаляться из бумаги в процессе ее производства.

В общем случае, при введении нерастворимых минеральных наполнителей в бумажную массу существенное значение имеет степень удержания данных наполнителей в бумаге (например, к стандартным минеральным наполнителям бумаги относятся мел, диоксид титана, каолин, сульфат бария). Целлюлозные волокна в виде хлопьев и частицы наполнителя осаждаются на сетке бумагоделательной машины (БДМ) в т.н. сеточной части. В бумаге удерживается лишь часть наполнителя, а остальная часть вместе с удаляемой водой уходит под сетку при отливе бумажного полотна на БДМ. Удержание наполнителей составляет от 45–55 % до 70–85 % в зависимости от организации технологического процесса [27]. На степень удержания наполнителей в бумаге влияет ряд факторов: свойства бумажной массы (вид, длина, фибриллированность волокна), pH, наличие проклеивающих веществ и других добавок, степень использования оборотной воды в производстве, тип сетки в сеточной части БДМ и др. Наполнитель в бумаге удерживается как чисто механически за счет фильтрации через целлюлозные волокна, так и за счет адсорбции (при этом изначально минеральные наполнители не имеют сродства к целлюлозе, их частицы, как частицы целлюлозы заряжены отрицательно, вследствие чего они взаимно отталкиваются. С целью перезарядить или снизить заряд частиц наполнителя, чтобы преодолеть силы отталкивания между волокном и наполнителем, используют специальные добавки, которые также создают оптимальный pH массы, например, сернокислый алюминий или алюмокалиевые квасцы). Для частиц минерального наполнителя размером более 5 мкм в основном характерно механическое удержание. В данном случае первостепенное значение имеют степень дисперсности наполнителя, размер и форма частиц (лучше удерживаются наполнители с чешуйчатой или игольчатой формой, в отличие от наполнителей с округлой формой) [28, 29];

- в случае низкого удержания люминофора в бумаге, ухода его в подсеточную воду и возвращения оборотной воды в производство, будет происходить накапливание люминофора в процессе выработки бумаги и повышение его удержания за счет повышения вводимой концентрации. Таким образом, свойства бумаги в начале и конце выработки будут отличаться;

- современные технологические решения по очистке суспензии бумажной массы перед подачей на сетку БДМ от загрязнений включают многоступенчатую очистку на вихревых центриклинерах. При этом тяжелые неорганические люминофоры воспринимаются системой как загрязнения и также удаляются из суспензии.

3) При введении в бумажную массу наполнителей в дисперсном виде обеспечивается их относительно равномерное распределение в готовом бумажном полотне (что играет важную положительную роль в случае стандартных функциональных добавок). Однако, чаще всего именно неоднородное специфическое распределение защитных веществ в бумаге формирует защитный признак (например, локально расположенные конфетти, защитные волокна и микроволокна, защитные нити).

Таким образом, введение люминофоров в бумагу на этапе ее изготовления возможно только с помощью носителей. В качестве носителей в соответствии с ГОСТ Р 54109 могут выступать различные объекты:

- конфетти (плоские бумажные, полимерные или металлизированные включения размером 1–2 мм),

- капсулированные люминофоры (например, акрилатные капсулы);

- полимерные защитные нити шириной 1–10 мм и различной конфигурации,

- полимерные защитные волокна и микроволокна различной морфологии.

Способ внесения люминофора в изделие (тип носителя, способ печати и т.п.) определяет ряд специальных требований к люминофорам – по размеру частиц, по светостойкости, растворимости, pH водной суспензии и др. Также, например, неорганические люминофоры не должны приводить к порче

и преждевременному износу бумагоделательного и полиграфического оборудования (валов, сеток, печатных форм) вследствие высокой абразивности.

1.2. Люминесцентные свойства неорганических люминофоров как добавок специального назначения

Поглощение веществом энергии и последующее ее испускание в виде излучения в видимой области спектра или близкой к ней принято называть люминесценцией. Однако лишь небольшая часть атомов соединения (примесей или дефектов) способна преобразовывать поглощенное электромагнитное излучение во вторичную электромагнитную волну и излучать ее в видимой части спектра [30]. Соединения кристаллической природы, обладающие люминесцентными характеристиками, называются люминофорами. Значительная часть подобных веществ, представляет собой полупроводниковые соединения с шириной запрещенной зоны 1–10 эВ, люминесценция которых обусловлена примесью активатора или дефектами решетки [31, 32]. Возбужденные носители заряда способны перейти на более высокий энергетический уровень и, если энергия, поглощенная электроном больше, либо соизмерима с шириной запрещенной зоны кристалла полупроводника, то существует высокая вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Переход электронов из валентной в зону проводимости за счет поглощенной энергии фотонов характеризует фундаментальное поглощение кристалла [33].

Возникновение у неорганических веществ люминесцентных свойств связано с образованием в кристаллической решетке соединения (являющегося основой люминофора) в процессе синтеза структурных и примесных дефектов. Структурные дефекты появляются в результате термического диспропорционирования основы люминофора и представляют собой вакансии и ионы или атомы, расположенные в междуузлиях кристаллической решетки. Люминесценция, обусловленная такими нарушениями, получила название

неактивированной (или самоактивированной), поскольку для ее возникновения не требуется введения активирующей примеси.

Примесные дефекты появляются за счет внедрения в кристаллическую решетку основы при высокой температуре (свыше 1000 °С) ионов или атомов посторонних элементов, т. н. активаторов. Люминесценция, вызванная такими нарушениями, называется, соответственно, активированной. Большинство наиболее важных в практическом отношении люминофоров, рассматриваемых также в настоящей работе, являются активированными.

С активаторами связывают представление о центрах люминесценции. Химическое состояние активаторов в кристаллической решетке и структура центров люминесценции являются предметом отдельных исследований. Различие в валентном состоянии активатора, вошедшего в решетку основания, его положение в ней (замещение иона в узле, междуузельное положение), ближайшее окружение активатора и наличие соактиваторов (примесей, внедряющихся с активатором и связанных с ним) — всё это определяет структуру центра и его свойства.

Ультрафиолетовая энергия, возбуждающая люминофор, может поглощаться как непосредственно люминесцентными центрами (активаторное или примесное поглощение), так и основным веществом люминофора (фундаментальное поглощение).

В первом случае поглощение сопровождается либо переходом электронов внутри электронной оболочки активатора на более высокие энергетические уровни, либо полным отрывом электрона от активатора и переходом активатора в ионизированное состояние (образуется «дырка»). Во втором случае, при поглощении энергии основой, в основном веществе образуются «дырки» и электроны. «Дырки» могут мигрировать по кристаллу и локализоваться на центрах люминесценции. Излучение происходит в результате возвращение электронов на более низкие (исходные) энергетические уровни или при воссоединении (рекомбинации) электрона с ионизированным центром («дыркой») [34, 35].

В общем виде к люминофорам относятся вещества, проявляющие люминесценцию при возбуждении различными источниками (УФ-излучением, электрическим полем, рентгеновским излучением и др.) и, соответственно, классифицируемые на различные виды.

Для защиты ценных бумаг и документов широкое применение находят фотолюминофоры − обширный класс разнообразных химических соединений, люминесцирующих под действием ультрафиолетового, видимого и инфракрасного света.

В кристаллической решетке фотолюминофоров существуют валентные зоны, заполненные электронами, и зоны проводимости, в которой электроны могут свободно перемещаться. Зоны разделены промежутком − запрещенной энергетической областью, т. н. запрещенной зоной. Введение примесей (активаторов), а также наличие примесей и дефектов в кристаллической решетке создают условия для образования энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне.

Простейшая зонная схема люминесценции показана на рисунке 2.

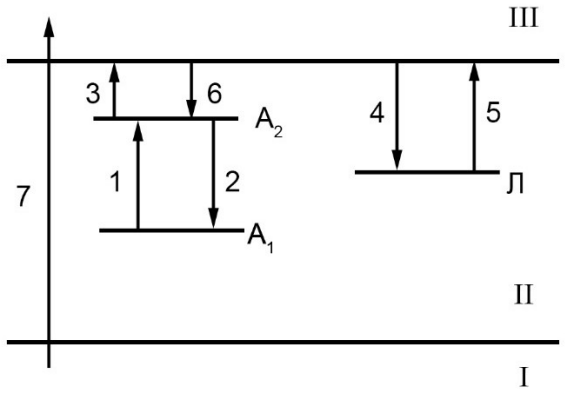


Рисунок 2 – Зонная схема люминесценции
(I – валентная зона, II – запрещенная зона, III – зона проводимости)

В случае активированной люминесценции при возбуждении люминофора светом энергия поглощается на уровнях активатора, и поглощение света сопровождается переходом электрона с основного уровня активатора A_1 на возбужденный уровень A_2 (переход 1), а излучение света возникает при переходе 2, который соответствует возвращению электрона на основной

уровень. Возникает т. н. флуоресценция, длительность которой составляет 10^{-8}–10^{-9} с.

В настоящей работе были опробованы следующие фотолюминофоры: фторгерманат магния, активированный марганцем $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, оксид иттрия, активированный европием Y_2O_3:Eu, сульфид цинка, активированный серебром ZnS:Ag.

Электроны, вырванные возбуждающим светом, могут перейти в зону проводимости III и локализоваться на ловушках 4. С ловушек 5 электроны могут освободиться только в том случае, если им будет сообщена необходимая энергия (например, при нагревании люминофора или при воздействии ИК-излучения). При этом электроны либо повторно захватываются ловушками, либо через зону проводимости переходят на уровень активатора 6 и рекомбинируют с центром свечения. Это приводит к возникновению длительного послесвечения (фосфоресценции), которое продолжается, пока все электроны, захваченные ловушками, не освободятся и не прорекомбинируют с ионизированными центрами. При поглощении света в основе люминофора электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости 7. Образовавшиеся в валентной зоне «дырки» мигрируют и могут локализоваться на уровнях активатора. В этом случае излучение происходит в результате рекомбинации электронов из зоны проводимости с «дырками» на уровнях активатора. Помимо образования электронно-дырочных пар при поглощении света в основе люминофора, могут образовываться экситоны (при поглощении света возможно также возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с «дыркой» связанную систему, получившую название экситона), способные ионизировать центры свечения и привести к возникновению люминесценции. Следует отметить, что энергия, поглощенная другими примесями в решетке, может передаваться активатору, например, в том случае, если спектр излучения примеси совпадает со спектром поглощения активатора.

В некоторых люминесцентных материалах происходят более сложные процессы, в которых участвуют не только ионы-активаторы, но и сенсибилизаторы. Сенсибилизатором называется ион, который поглощает возбуждающее излучение и передает энергию активатору. В некоторых люминофорах в качестве сенсибилизатора выступает кристаллическая решетка. Примером подобной передачи энергии возбуждения через решетку является как раз уже упомянутый люминофор сульфид цинка, активированный серебром ZnS:Ag, имеющий люминесценцию синего цвета. Ультрафиолетовое излучение возбуждает ионы S^{2-} в кристаллической решетке, которые передают эту энергию возбуждения ионам Ag^{+}.

Термин «люминофор с послесвечением» (а также часто применяемые в литературе синонимы – кристаллофосфор, фосфоресцентный пигмент, светонакопительный пигмент и др.) означает люминофор, который продолжает излучать видимый свет после того, как источник возбуждающего света удален или выключен. Будучи возбужденным солнечным светом или искусственным источником УФ-излучения, он продолжает светиться и обеспечивает излучение света на уровне, воспринимаемом невооруженным человеческим глазом.

В данном случае люминесценция вещества зависит от наличия в его кристаллической решетке примесей, энергетические уровни которых могут служить уровнями поглощения, промежуточными или излучательными уровнями. Возбуждение светом создает в кристаллической решетке свободные электроны, «дырки» и экситоны, которые захватываться ловушками – атомами примесей. При этом рекомбинация (а значит, и свечение) электронов и дырок наступает не мгновенно, а спустя некоторое время, что будет соответствовать длительности послесвечения вещества [34].

В настоящей работе исследования проводили с использованием следующих фотолюминофоров с послесвечением: алюминат стронция, активированный европием и диспрозием $SrAl_2O_4$:Eu,Dy и алюминат стронция и кальция, активированный европием и диспрозием $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy.

Значительный интерес для защиты ценных бумаг представляют также антистоксовые люминофоры, т. е. фотолюминофоры, излучающие в видимой области, но возбуждаемые не УФ, а ИК-излучением. В англоязычной литературе применяется термин «upconversion phosphors» (люминофоры с преобразованием энергии вверх). Для антистоксовой люминесценции характерен многоступенчатый механизм возбуждения с одновременным участием в элементарном акте возбуждения нескольких ионов (активатора и сенсибилизатора). При этом необходимым условием для осуществления многоступенчатого процесса возбуждения является достаточно большое время жизни возбужденного состояния активатора (около 10 мкс) [34, 36].

В настоящей работе рассматривается антистоксовый люминофор оксисульфид иттрия, активированный ионами эрбия и сенсибилизированный ионами иттербия Y_2O_2S:Yb,Er. В данной структуре кванты света поглощаются сенсибилизатором (ионом Yb^{3+}), и энергия резонансно передается активатору (иону Er^{3+}), расположенному в соседнем узле кристаллической решетки, переводя его в первое возбужденное состояние. Излучательные переходы в ионе Er^{3+} формируют антистоксовую люминесценцию в видимой области спектра.

Антистоксовый люминофор Y_2O_2S:Yb,Er имеет достаточно высокую энергетическую эффективность преобразования ИК-излучения диапазона 900−980 нм в видимое свечение зеленого цвета, и используется в различных областях: для изготовления различных светодиодных индикаторных матриц видимого диапазона, для визуализаторов полей излучения различных ИК-источников, ИК-светодиодов, ИК-лазеров, а также для защиты ценных бумаг [37].

В спектре люминесценции люминофора Y_2O_2S:Yb,Er при возбуждении ИК-излучением диапазона 900−980 нм присутствуют как антистоксовые полосы излучения в видимой области спектра при 520−565, 650−680 нм и ближней ИК-области спектра при 780−860 нм, так и стоксовые полосы люминесценции при 980−1070 и 1500−1600 нм, связанные с оптическими переходами с возбужденных уровней ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в их исходные состояния. Спектр

излучения данного люминофора содержит две группы полос: в зеленой (520−565 нм) и красной (650−680 нм) областях спектра. Интенсивность красной полосы у промышленных люминофоров составляет около 90% от интенсивности зеленой полосы, в результате свет свечения люминофора имеет заметный желтый оттенок. Такой спектральный состав излучения люминофора Y_2O_2S:Yb,Er позволяет, при использовании соответствующей измерительной техники, существенно повысить защищенность ценных бумаг от подделки [38, 39].

Интерес для защиты ценных бумаг представляют также вспышечные люминофоры, способные визуализировать ИК-излучение, генерируя световой поток в виде кратковременной вспышки люминесценции. Среди данных люминофоров, например, можно отметить люминофор на основе сульфида стронция SrS:Eu,Sm, применение которого обосновано его способностью визуализировать излучение инфракрасной области спектра с длиной волны 900 – 2000 нм [40 – 43].

1.3. Известные материалы-носители, применяемые для введения неорганических люминофоров в ценные бумаги

В последние годы большое внимание уделяется процессам получения и исследованиям гибридных материалов, которые объединяют в себе как органические, так и неорганические компоненты [44 – 47].

Люминесцентные материалы, как уже было отмечено, перспективны в области передачи и отображения информации. Использование матриц-носителей для люминесцентных материалов расширяет области применения органических и неорганических люминофоров, обеспечивает требуемые спектральные и кинетические характеристики и устойчивость этих характеристик во времени в условиях эксплуатации. Люминесцентные материалы применяются в различных формах – в виде объемных кристаллов, стекол и керамики, ультрадисперсных порошков и тонких пленок, волокон и микроволокон. Тонкие пленки на основе люминесцентных материалов могут

быть использованы в приборах на основе фото- и электролюминесценции, при таком применении конечное изделие содержит весьма небольшое количество люминофора, обеспечивающее необходимые функциональные свойства. В процессе разработки подобных материалов важно рассматривать вопрос взаимного влияния природы полимерной матрицы и типа люминофора на люминесцентные свойства их композиций с гомогенным распределением люминофора [48].

Для защиты ценных бумаг широко применяют полимерные волокна, содержащие люминофоры. Волокна чаще всего получают из расплавов следующих полимеров: поликапроамид, полиэтилентерефталат, полиэфир, могут также применяться полиакрилонитрил, полимолочная кислота и некоторые другие. Для люминесценции защитных волокон используют, в основном, органические люминофоры, несмотря на определенные сложности введения (в расплаве полимера органические люминофоры разрушаются, окрашивание с поверхности может быть относительно нестойким). При введении в расплав полимера неорганических люминофоров имеют место технологические трудности (ускоренный износ формующей фильеры, формование нити с обрывами) и ограничения (во избежание критических дефектов формования волокон содержание добавки в полимере не должно превышать 2 %, размер добавляемых частиц должен быть не более 2 мкм) [51, 52].

В патенте [53] описано получение агломератов защитного неорганического пигмента с акриловой смолой, размер агломератов при этом достигает 30 – 50 мкм. В патенте [51] предлагается использование для защиты бумаги люминесцирующих волокон и шариков, сформированных из полимерных материалов, содержащих сложный полиэфир, и неорганических люминофоров.

При этом в случае использования агломератов частиц пигмента предпочтительно, чтобы мелкодисперсные частицы пигмента были химически связаны друг с другом с помощью полностью сшивающегося связующего.

Известны агломераты, например компании «Aussedat Rey S.A.» (Франция), для введения в бумагу-основу ценных документов. Данные агломераты формируются в жидкой фазе и, хотя в них присутствует полимерное связующее, это связующее не сшивается в процессе сушки бумаги на БДМ. Такие гранулы агломерируются не химически, а физически, и невозможно четко контролировать их размеры в процессе изготовления.

Органические носители защитных неорганических пигментов могут обладать определенными специальными свойствами: например, из патента [54] известен способ получения защищенной бумаги, заключающийся во введении в бумагу защитных маркеров на носителе, нерастворимом в воде, но растворимом в органических растворителях. Размер частиц носителя при этом предпочтительно не превышает 200 мкм, в качестве защитных маркеров используют интенсивно окрашенные пигментные красители размером частиц менее 20 мкм. Агломерацию частиц-маркеров в данном случае предпочтительно производят в производных этилцеллюлозы (пигменты смешиваются с небольшим количеством полимера в течение определенного времени).

В патенте [55] описаны различные способы получения защитных люминесцентных частиц в виде гранулированной смеси нерастворимых в воде красителей и/или пигментов, люминесцирующих под воздействием УФ-излучения, полисахаридов в виде порошкообразного материала (например, крахмал, целлюлоза) и связующих смол. При этом люминесцентные пигменты и красители осаждаются на поверхности гранул полисахаридов с помощью связующих смол, имеющих две и более химически активные группы, которые вступают в реакцию с гидроксильными группами полисахаридов.

В патенте [56] описывается защищенная бумага, содержащая люминесцирующие частицы размером 30 – 500 мкм. В данном случае неорганический компонент представляют собой частицы размером 3 – 5 мкм, химически связанные друг с другом с помощью органического связующего. В качестве связующего используется, например, меламиноформальдегидная или акриловая смола, а в качестве сшивающего катализатора – хлористый аммоний.

Частицы агломерируются в результате добавления определенного количества жидкого связующего. Порошок пигмента или смеси пигментов смешивают во вращающемся барабане, внутри которого установлена мешалка, вращающаяся в направлении, противоположном вращению барабана. Эмульсия связующего и катализатора медленно добавляется к порошку пигмента. Гранулы увеличиваются в размере по мере добавления эмульсии. Процесс должен быть прекращен до того, как сформировались чересчур большие гранулы. Затем связующее отверждается естественным путем или при нагревании до 105 °С. Полученные сухие гранулы могут быть фракционированы с помощью сит. При данном способе получения конечный размер частиц зависит от опыта оператора, скорости добавления связующего, температуры связующего, химической природы связующего, а также содержания сухого остатка связующего, причем последний параметр может меняться от партии к партии.

Недостатки использования вышеупомянутых полимерных материалов-носителей неорганических защитных компонентов заключаются чаще всего в сложностях их производства (необходимость четкого контроля процесса, зависимости от внешних факторов, от опыта оператора), в избирательности методов, зачастую компоненты для производства носителя являются небезопасными с точки зрения воздействия на организм человека и окружающую среду.

Важным обстоятельством является факт, что ценные бумаги сами по себе могут быть отнесены к композиционным материалам, поскольку помимо непосредственно бумагообразующих целлюлозных волокон содержат до 20 различных добавок и наполнителей: повышающих механические, прочностные, печатные характеристики, а также формирующих элементы защиты подлинности. Необходимо, чтобы все данные добавки обладали совместимостью с точки зрения физико-химических свойств, технологии введения, контроля подлинности и дизайна.

1.4. Гидрогелевая матрица как материал-носитель неорганических наполнителей

Среди материалов-носителей полимерные матрицы гидрогелей рассматриваются как одни из наиболее перспективных и используются, например, для формирования и стабилизации различных медико-биологических материалов [4], в качестве сорбентов [5, 6], в растениеводстве для улучшения водного режима почвы [7, 8, 57], для очистки внутренней полости нефтепроводов [9] и т.д.

В ряде случаев в качестве наполнителей гидрогелевых материалов используют неорганические соединения, обычно в виде включений в полимерной матрице, хотя возможны и более сложные образования [58]. В качестве неорганической части гидрогелевых материалов могут выступать, например, различные глинистые материалы [7, 8, 9, 59], магнетит [60, 61], наноразмерные частицы серебра [62 – 64].

Наиболее распространенным способом получения органо-неорганических гидрогелей является смешение неорганических добавок в виде нано- или микрочастиц с раствором водорастворимого полимера или мономеров с последующей их полимеризацией. Как правило, ковалентного сшивания полимерной системы не требуется, поскольку неорганические частицы служат центрами физических сшивок [58].

Термин «гидрогель» в данном контексте используется для обозначения водонабухаемых полимерных матриц, которые могут адсорбировать значительное количество воды с образованием эластичных деформируемых гелей, где матрицы представляют собой трехмерные полимерные сетки макромолекул, удерживаемых вместе ковалентными или нековалентными сшивками. Полимерные сетки выступают в роли каркаса, пустоты в котором заполнены водой. Полимер в гидрогеле может быть частично или полностью сшитым (дискретным или непрерывным). При помещении в водную среду гидрогели набухают до степени, допускаемой степенью сшивки.

Вода является основным компонентом гидрогелей (содержание воды может достигать 90 % от их веса в набухшем состоянии). Вода внутри гидрогелевых матриц может быть классифицирована, как показано на рисунке 3:

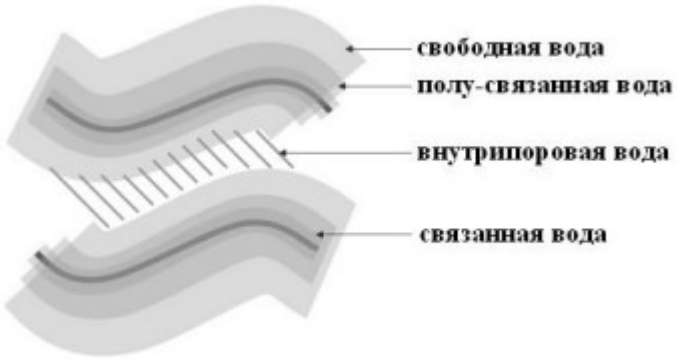


Рисунок 3 – Различные типы воды в гидрогелях

В гидрогелях выделают следующие типы воды:

- свободная вода, расположенная в наружном слое, которая может быть легко удалена в мягких условиях;

- внутрипоровая вода, которая не присоединена к сети гидрогелей, но физически находится в ловушке между полимерными цепями;

- связанная вода, которая связана с полимерной цепью за счет гидрофильных групп или с помощью водородных связей, может быть разделена только при очень высоких температурах

- полусвязанная вода, с промежуточными свойствами между связанной и свободной водой [65, 66].

Важным свойством сшитых полимерных гидрогелей является способность к ограниченному набуханию в воде и других полярных растворителях; при этом возможен и обратный процесс – выделение ранее сорбированной жидкости и уменьшение объема гидрогеля. Данное свойство является характерным для гидрогелей и придает им уникальные свойства и потенциальные возможности для дальнейшего применения в различных областях.

Структурное строение гидрогелей можно представить как полимерные цепи, состоящие из мономеров, содержащих ионогенные группы, сшитые другим сомономером – сшивающим агентом. Степень набухания полимерных

гидрогелей зависит от природы макромолекул полимера, от их сродства к растворителю (например, к воде), степени сшивки, доли ионогенных групп, от условий внешней среды (давление, температура, pH раствора и др.). Ограниченное набухание гидрогелей протекает при малом термодинамическом сродстве гидрогеля и растворителя, а также для полимеров, у которых макромолекулы соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку. У полимеров с редкой сшивкой связи между цепями макромолекул сначала не мешают диффузии в него молекул растворителя. Поэтому на начальном этапе набухание происходит с максимальной скоростью. Но при сольватации растворителя снижается подвижность звеньев макромолекул, что приводит к увеличению расстояния между звеньями, разрыву перенапряженных участков вследствие появления сильных механических напряжений. При этом наблюдается уменьшение скорости набухания полимера. С увеличением концентрации сшивающего агента и степень, и скорость набухания сетки снижаются. Степень набухания характеризует увеличение массы гидрогеля в результате набухания его в определенных условиях. Процесс набухания полимера сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрывом самых напряженных макромолекулярных цепей, приводящим к появлению свободных радикалов, инициирующих деструкцию полимера. Форма кинетических кривых набухания зависит от структуры гидрогеля, степени термодинамического сродства его к растворителю. Определено, что добавление различных неорганических наполнителей в матрицу полимерного гидрогеля может существенно влиять на сорбционные свойства материала [67, 68]. Полимерные гидрогели относятся к изотропным материалам, у которых нет ориентации макромолекул в каком-либо направлении, т. е. гидрогели сохраняют при высушивании и набухании исходную форму. Степень набухания трехмерного полимерного гидрогеля зависит от частоты сетки [69].

После удаления из гидрогеля воды остается пористая матрица в виде полимерной сетки. Таким образом, высушенный гидрогель представляет собой твердый полимер.

Набухающим в воде полимером гидрогеля могут быть различные полимеры (целлюлозные полимеры, в том числе композиции сложных эфиров целлюлозы, полимеры и сополимеры акриловой кислоты, метакриловой кислоты, полимеры винила, полимеры этиленгликоля и др.). Полимеры могут быть сшиты термически, радиационно, химическим отверждением или сшивающим агентом.

Анализ литературных данных [58, 70, 71] показал, что одним из важных современных направлений в области полимерного материаловедения является разработка гидрогелевых материалов на основе полиакриламидного гидрогеля.

Поперечно сшитый полиакриламид, относящийся к числу доступных и сравнительно недорогих полимеров и содержащий в своем составе функциональные группы $–CONH_2$, представляет собой трехмерную полимерную сетку, способную набухать, поглощая большое количество воды (до 95 масс. %). В растворах амидная группа проявляет слабоосновные свойства за счет неподелённой пары электронов на атоме азота, что позволяет гидрогелям удерживать воду. Сетчатая структура придает им эластичность, механическую упругость, способность выдерживать высокие механические нагрузки.

Компоненты для изготовления гидрогелей полиакриламида (ПААГ) являются доступными, технологичными и безопасными. Использование акрилатов и метакрилатов обеспечивает достаточно простое протекание полимеризации, тогда как, например, в случае использования ряда полиэтиленгликолей требуется добавка пластификаторов и растворителей. Кроме того, гидрофильные ПААГ не обладают липкостью, что облегчает последующие манипуляции с гидрогелем [10].

Ниже рассмотрен механизм полимеризации полиакриламидногоо гидрогеля:

Полиакриламидный гидрогель получают радикальной сополимеризацией мономера – акриламида (АА) и сшивающего агента – N,N′-метилен-бис-акриламида (МБАА) в водной среде. В качестве инициатора полимеризации

используют окислительно-восстановительную систему «персульфат аммония или калия – N,N,N',N'-тетраэтилметилендиамин (ТМЭД)» [72 – 74].

Механизм образования радикала персульфата аммония и структурная формула ТМЭД представлены на рисунке 4.

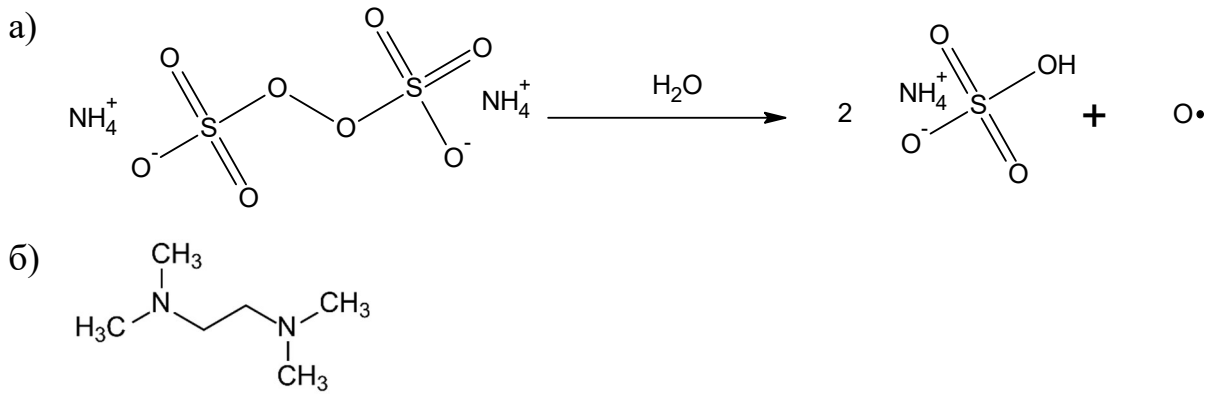


Рисунок 4 – Инициаторы полимеризации ПААГ:
а) персульфат аммония, б) ТМЭД

Гидрофильные свойства полимера обуславливают проникновение воды между цепями полимера в полости между точками сшивок, что приводит к образованию сплошного массива полиакриламидного геля. Полимерные сетки выступают в роли каркаса, пустоты в котором заполнены водой.

Реакция полимеризации в данном случае проходит по свободно-радикальному механизму за счет объединения винильных групп $–CH=CH_2$ и носит цепной характер.

Полимеризация инициируется персульфатом аммония (ПСА): $NH_4–SO_4–SO_4–NH_4$, который при растворении в воде подвергается гомолитическому расщеплению по связи между атомами кислорода. В результате образуются два достаточно долго живущих радикала с одним неспаренным электроном у атома кислорода $NH_4–SO_4·$ (рисунок 4а). Скорость образования свободных радикалов из ПСА увеличивают путем добавления в раствор ТМЭД (рисунок 4б), который, таким образом, служит катализатором реакции полимеризации. Свободные радикалы ПСА взаимодействуют с мономерами акриламида, приводя к разрыву двойной связи и превращая их в свободные радикалы. Последние, в свою

очередь, взаимодействуют с неактивированными мономерами с образованием нового радикала, давая, таким образом, начало цепной реакции полимеризации. Цепная реакция идет до тех пор, пока не встретятся два радикала, которые после взаимодействия образуют обычную ковалентную связь. В растущую полимерную цепь по аналогичному механизму могут встраиваться случайным образом молекулы метилен-бис-акриламида.

Имея в своем составе две винильных группы на разных концах молекулы, МБАА может оказаться встроенным в две различные полимерные цепочки, образуя между ними сшивку (рисунок 5). Это приводит к образованию пористого геля, размер пор которого зависит от условий полимеризации и концентрации мономеров растворе.

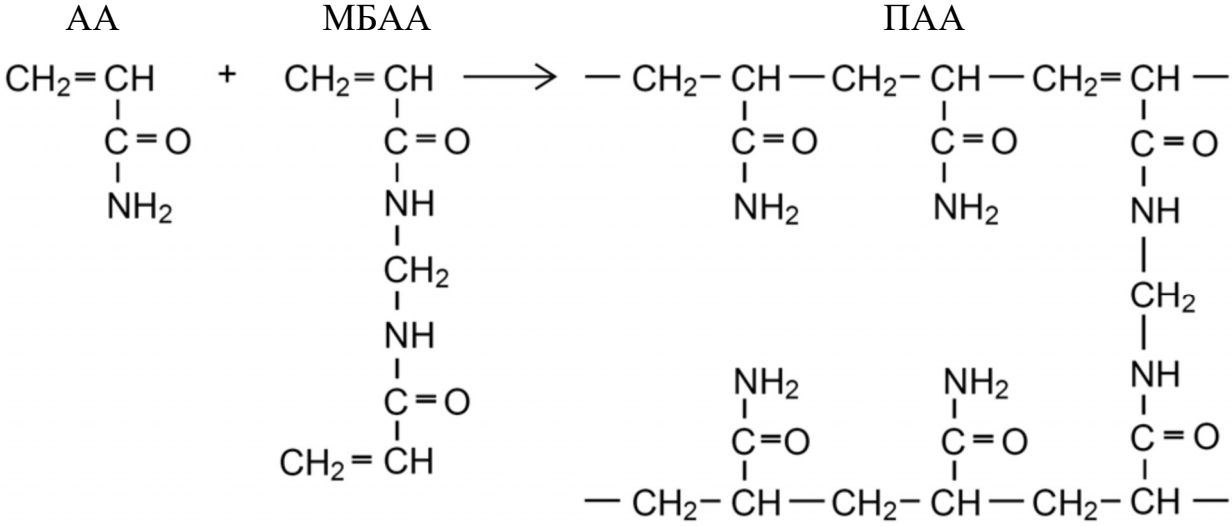


Рисунок 5 – Полимеризация акриламида с метилен-бис-акриламидом под действием инициирующей системы ПСА-ТМЭД [76]

При использовании ПААГ в качестве носителя для неорганических люминофоров материал синтезируют методом in situ полимеризации: вводят неорганические люминофоры в реакционный раствор для приготовления гидрогеля до момента начала полимеризации (предпочтительно, до введения инициатора полимеризации). После полимеризации получают монолитный гидрогелевый блок, который содержит в своем объеме частицы неорганического наполнителя.

Обязательным условием получения гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами является равномерное распределение твердой фазы (неорганического люминофора) в дисперсионной среде. Необходимые функциональные свойства защитного люминесцентного материала достигаются при условии определенной степени дисперсности пигмента [75] и его равномерного распределения в гидрогелевой матрице. Основные проблемы получения подобных композиций заключаются в достижении равномерности распределения наполнителя, уменьшении размеров и стабилизации частиц в объеме матрицы. В ряде случаев (при относительно невысокой плотности наполнителя и небольшом размере частиц) равномерность распределения и стабилизация наполнителя в объеме композиций достигается за счет обработки частиц наполнителя ПАВ [76].

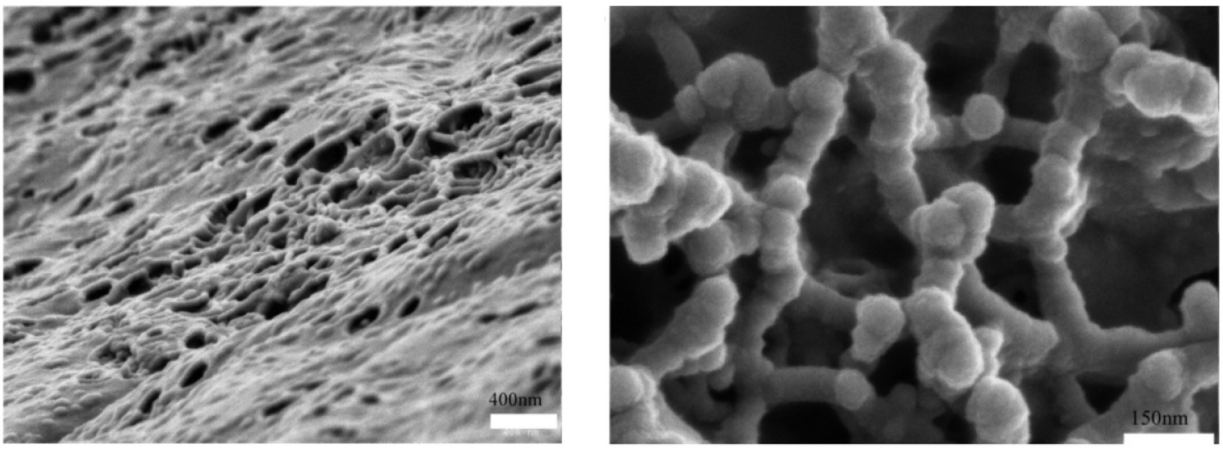
Характеристики люминесцентного гидрогелевого материала обусловлены не только физико-химическими свойствами отдельных компонентов, но и самой структурой материала. При этом роль одной из фаз выполняет неорганический компонент в виде включений в полимерной матрице. Так, например, известно, что введение минерального наполнителя в полимерную матрицу часто приводит к повышению термостабильности получающихся материалов [77].

Средний размер пор пространственной решетки матрицы ПААГ определяется частотой расположения сшивок, регулируемой, в свою очередь, соотношением концентраций акриламида и сшивающего агента МБАА [78].

На практике чаще всего используются гели с диапазоном отношений АА : МБАА от 99 : 1 до 19 : 1. С увеличением концентрации мономеров процесс полимеризации протекает быстрее и концентрацию инициатора можно уменьшить на 25 – 50 %. Однако более важным обстоятельством является то, что с изменением параметров реактивов изменяются и свойства самого геля: прежде всего, изменяются механические свойства геля, и при концентрации менее 5 % ПААГ становятся мягкими и липкими настолько, что манипулировать (например, измельчать механическими устройствами) ими крайне сложно. Поэтому при работе с крупнопористыми гелями необходимо увеличивать

количество сшивок, что соответствует соотношению АА : МБАА в пределах от 35 : 1 до 19 : 1. Мелкопористые гели с концентрацией порядка 20 % ПААГ при большом количестве сшивок становятся хрупкими и мутными.

Вторым обстоятельством, которое необходимо учитывать при выборе концентраций исходных реагентов является размер пор геля. Как уже было отмечено, при полимеризации ПААГ в растущую полиакриламидную цепь случайным образом встраиваются молекулы МБАА. С точки зрения мигрирующей частицы наполнителя, гель представляет собой достаточно густо расположенные длинные и относительно гибкие волокна (рисунок 6), которые частица при своем движении вынуждена раздвигать как переплетенные в джунглях лианы. Чем выше содержание акриламида, тем гуще расположены нити полимера и тем бóльшее сопротивление испытывает движущаяся частица. С ростом концентрации МБАА происходит уменьшение расстояния между соседними сшивками, что ведет к увеличению жесткости геля и силы сопротивления. Как следствие, уменьшается подвижность мигрирующих в геле частиц. При большом количестве сшивок образуется достаточно регулярная и жесткая пространственная сетка, раздвинуть волокна которой частица уже не может. При этом размер сшивок накладывает ограничение и на минимальное расстояние между волокнами полиакриламида, что приводит к некоторому увеличению размера пор в геле.



а) б)

Рисунок 6 – Сканирующая электронная микроскопия 7,5 масс. % ПААГ на поверхности (а) и внутри (б) [79]

Несмотря на наличие большого количества научных публикаций, посвященных аналогичным материалам, остается еще много вопросов по выявлению механизма образования данных гибридных систем, природы взаимодействия компонентов, поиска универсального метода синтеза гидрогелевых материалов с определенной структурой и заданными параметрами свойств.

Как уже было отмечено, тематика настоящей диссертации ограничена технологией получения материалов на основе неорганических люминофоров. Однако, ряд исследований автора также посвящен способам введения органических люминофоров в гидрогелевую матрицу.

Крайне важной научно-практической задачей является разработка эффективной технологии измельчения блока гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами.

В большинстве описанных в литературе случаев гидрогелевые материалы перед измельчением подвергают стадии сушки, удаляя связанную воду, входящую в структуру гидрогеля. Измельчение высушенного гидрогелевого материала проводят на дисковой дробилке, механической ротационной дробилке, бисерных мельницах грубого и тонкого помола и других известных измельчающих устройствах [80, 81]. Однако данные способы получения частиц гидрогелевого материала связаны с большими энергозатратами на его высушивание: например, в соответствии с патентом [82] гидрогелевый материал перед измельчением помещают на металлическую сетку и сушат горячим воздухом при температуре 150 °С в течение 120 минут.

Кроме того, поскольку в подобных гидрогелевых материалах не предполагается образования ковалентных связей между органической матрицей и неорганическим наполнителем, в экстремальных условиях измельчения полученный материал может терять часть люминофора.

В настоящей работе рассматривается возможность измельчения люминесцентного гидрогелевого материала в водной среде с получением суспензии частиц материала с требуемым распределением частиц по размерам.

Способ исключает стадию сушки, а также позволяет наиболее полно сохранить неорганические наполнители в структуре гидрогеля за счет наличия связанной воды и, следовательно, за счет более крупных размеров частиц гидрогелевого материала по сравнению с высушенными частицами.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

2.1. Исходные реактивы и материалы

2.1.1. Неорганические люминофоры

Для испытаний в ходе настоящей работы изначально были выбраны неорганические люминофоры в соответствии с таблицей 1. Первичный выбор люминофоров обусловлен известным высоким квантовым выходом, разнообразием цвета и эффектов люминесценции (фотолюминесценция, послесвечение, антистоксовая люминесценция), отсутствием собственной яркой окраски в видимой области света.

Цвет УФ-люминесценции данных люминофоров при воздействии источника излучения с λ_{max} = 365 нм отмечен на рисунке 7. Номера точек на треугольнике цветности соответствуют номерам люминофоров в таблице 1. Приведены данные только для стоксовых УФ-люминофоров (№№ 1 – 6 таблицы 1).

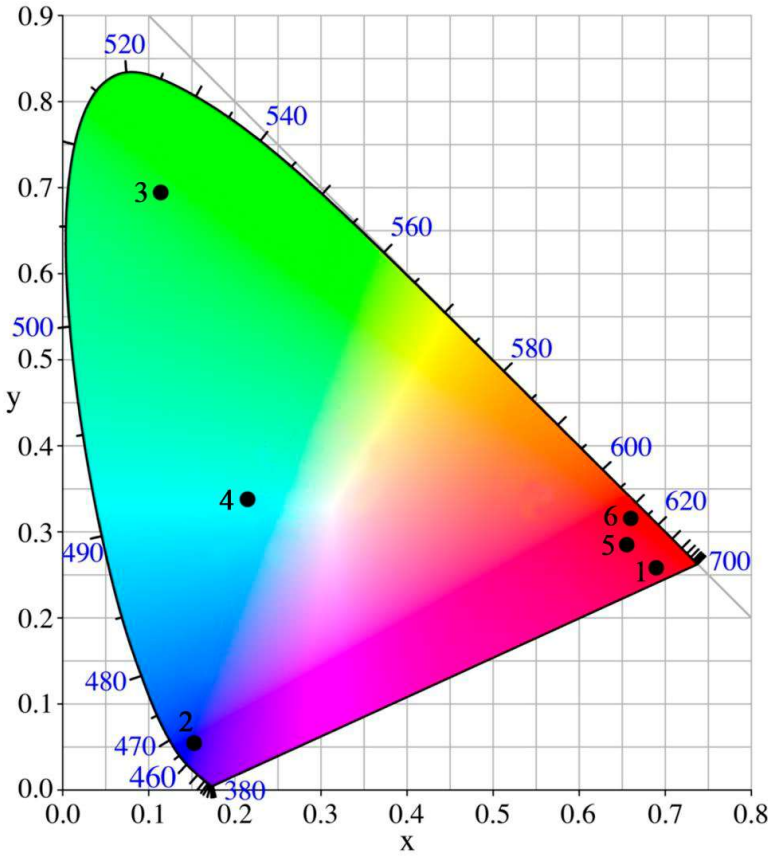


Рисунок 7 – Треугольник цветности с точками, соответствующими УФ-люминофорам таблицы 2

Таблица 1 – Исходный перечень неорганических люминофоров для введения в матрицу с ПААГ

Неорганический люминофор: название, формула	Спектр излучения, максимум, λ, нм	Торговое название	Производитель
1. Фторгерманат магния, активированный марганцем, $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$	660	Л-40	ГК «Люминофор-синтез»
		Л20-16	АО «НПП «Интеграл»
2. Сульфид цинка, активированный серебром, $ZnS:Ag^{+}$	450	К-14	ГК «Люминофор-синтез»
3. Алюминат стронция, активированный европием и диспрозием, $SrAl_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$	530	Серия ФВ-530	АО «НПП «Интеграл», ЗАО «НПФ «Люминофор»
		Серия LG…102	ООО «Сили»
4. Алюминат кальция и стронция, активированный европием и диспрозием, $(Ca,Sr)Al_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$	490	ФВ-490	ООО «НПФ «Люм»
5. Оксисульфид иттрия, активированный европием, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$	626	КТЦ-626	ООО «Люмпекс»
6. Оксид иттрия, активированный европием, $Y_2O_3:Eu^{3+}$	612	ФЛ-612-2	ЗАО «НПФ «Люминофор»
7. Сульфид стронция, активированный европием и самарием, $SrS:Eu^{3+},Sm^{3+}$	620	ФСВ-620	ЗАО «НПФ «Люминофор»
8. Оксисульфид иттрия, активированный эрбием и иттербием, $Y_2O_2S:Yb^{3+},Er^{3+}$	560; 640	Ф(а)СД-546-2	ООО «НПФ «Люм»

Данные люминофоры давно известны, хорошо изучены, описаны в открытой научной и патентной литературе, поэтому являются подходящими модельными объектами для иллюстрации разработанного подхода к защите подлинности ценных бумаг. При этом описание использования данных люминофоров не раскрывает коммерческую и государственную тайны в области защиты ценных бумаг.

2.1.2. Реактивы и материалы для синтеза полиакриламидного гидрогеля

Сведения об исходных реактивах для синтеза ПААГ представлены в таблице 2. Реактивы для синтеза непосредственно матрицы полиакриламидного гидрогеля, а также вспомогательные добавки, используемые для стабилизации неорганических люминофоров в реакционной среде, должны иметь квалификацию не ниже «хч» (химически чистые).

Как было отмечено ранее (см. пункт 1.4), в полимеризации полиакриламидного гидрогеля участвуют мономеры акриламида АА и N,N'-метилен-бис-акриламида МБАА, инициатор реакции полимеризации персульфат аммония ПСА и катализатор N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ТМЭД. Примеси в данных исходных реактивах чаще всего препятствуют полимеризации, что приводит к повышенной пористости геля, изменению подвижности молекул, а также к плохой воспроизводимости результатов.

В молярном выражении количество акриламида намного превышает содержание остальных веществ. Как следствие, акриламид низкого качества может служить основным источником нежелательных примесей. МБАА присутствует в растворе мономеров в значительно меньших концентрациях, чем АА. Однако, некачественно очищенный МБАА может содержать все те же примеси, что и АА (главным образом, акриловую кислоту, продукты линейной полимеризации и ионные примеси).

Инициатором химической полимеризации является персульфат аммония, а катализатором реакции служит ТМЭД. Полимеризация инициируется свободными радикалами, и естественно, что данные вещества реакционноспособны и подвержены окислению и разрушению. По этой причине основными примесями в инициирующих растворах являются продукты их собственной деградации, а также продукты деградации прочих возможных примесей.

ТМЭД подвержен окислению, что приводит к частичной потере его каталитической активности. Данный процесс заметно ускоряется в присутствии

окисляющих примесей. Для ТМЭД, содержащего продукты окисления, характерно пожелтение. На практике это приводит к постепенной потере реакционной способности ТМЭД и к необходимости использования увеличенного количества реактива для достижения желаемого уровня полимеризации. Кроме того, ТМЭД также сильно гигроскопичен и постепенно накапливает в себе воду, которая ускоряет процессы окислительной деградации. Качественный исходный реактив представляет собой чистую прозрачную жидкость без примесей воды с содержанием ТМЭД не менее 99 масс. %.

ПСА также представляет собой сильно гигроскопичное вещество. Это особенно важно, так как ПСА подвергается немедленному разложению при растворении в воде. Поэтому накопление реактивом воды приводит к быстрой потере его реакционной способности. По указанной причине важно, чтобы рабочие растворы ПСА были приготовлены непосредственно перед использованием (раствор может храниться в течение 48 часов при температуре + 4 °С, с частичной потерей активности).

Для корректировки pH в процессе полимеризации гидрогелевых составов при необходимости использовали лимонную кислоту и гидроксид натрия.

В таблице 3 также приведены характеристики токсикологической безопасности используемых реактивов. Данные для заполнения таблицы 3 получены на основании СанПиН 1.2.3685, ГОСТ 12.1.007, ГОСТов и паспортов безопасности на вещества.

Таблица 3 – Характеристика исходных реактивов для синтеза гидрогелевой матрицы

Реактив	Номер CAS #	Документация	ПДК в возд. раб. зоны, мг/м^3	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	Особенности воздействия на организм
1	2	3	4	5	6
1. Акриламид (амид акриловой кислоты, проп-2-енамид)	79-06-1	Паспорт качества изготовителя (Biochem, Франция)	0,2 пары	2	Вызывает раздражение кожи. Симптомы воздействия включают дерматит воздействия и периферическую невропатию
2. N,N'-метилен-бис-акриламид	110-26-9	Паспорт качества изготовителя (Sigma Aldrich, США)	пары	–	Вызывает раздражение кожи и дыхательных путей
3. N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД)	110-18-9	Паспорт качества изготовителя (Sigma Aldrich, США)	0,5 пары	2	Вызывает раздражение кожи и слизистых оболочек
4. Аммоний надсерноксилый (аммоний персульфат)	7727-54-0	ГОСТ 20478	аэрозоль	3	Может вызывать астму, изменения в крови, экземы и дерматиты
5. Кислота лимонная моногидрат	77-92-9	ГОСТ 908	1 аэрозоль	3	Вызывает раздражение слизистых оболочек и кожных покровов

1	2	3	4	5	6
6. Натрия гидроксид	1310-73-2	ГОСТ 4328	0,5 пары и аэрозоль	2	Действует прижигающе на кожные покровы и слизистые оболочки. Может вызывать ожоги и хронические заболевания кожных покровов. Особенно опасно попадание в глаза
7. Вода дистиллированная	7732-18-5	ГОСТ Р 58144	–	–	–

В процессе работы по изготовлению образцов гидрогелевых материалов с люминофорами задействовали стандартную химическую посуду (стаканы, пипетки, шпатели) и следующее метрологически поверенное лабораторное оборудование и вспомогательные материалы:

- весы лабораторные «Balance XPR106DUH/A» («Mettler Toledo», Швейцария);

- шкаф сушильный (термошкаф) «FED 53» («Binder GmbH», Германия);

- магнитная мешалка с подогревом «MR Hei-Tec» («Heidolph Instruments GmbH & Co KG, Германия);

- фильтровальная бумага по ГОСТ 12026;

- индикаторные полоски «Johnson, test papers» («Johnson», UK). Диапазоны измерений 1 – 14 (шаг 1) и 5 – 9 (шаг 0,5).

2.2. Разработка технологии введения неорганических в суспензию целлюлозных волокон бумажной массы

2.2.1. Описание технологии в общем виде

По предлагаемому новому способу получения люминесцентного элемента защиты в ценных бумагах сначала синтезируют гидрогелевый материал на основе неорганического люминофора и полиакриламидного гидрогеля, при этом практически на 90 % данная гидрогелевая структура состоит из воды. После полимеризации получают монолитный блок люминесцентного гидрогелевого материала, имеющий форму реакционной емкости.

Затем полученный люминесцентный гидрогелевый материал измельчают в водной среде до получения суспензии частиц материала, которая и является конечным продуктом – защитным составом, предназначенным для введения в ценную бумагу на этапе ее производства. Размер получаемых частиц защитного состава является контролируемым параметром и зависит от условий измельчения. Также можно дополнительно проводить фракционирование получаемых частиц, при этом мелкая фракция может быть использована повторна при синтезе следующей партии люминесцентного гидрогелевого

материала. Внедряя в бумагу частицы защитного состава с различным распределением по размеру можно добиваться разных эффектов [10]. Размер частиц полученного защитного состава предпочтительно не должен превышать 1000 мкм, оптимально должен составлять 30 – 700 мкм. Предпочтительный интервал размеров соответствует размерам частиц, при которых люминесцентные объекты достаточно хорошо визуализируются в бумаге под воздействием УФ-излучения и при которых не ухудшаются прочностные и печатно-технологические свойства готовой бумаги. Далее по тексту для обозначения разработанного защитного состава используется сокращение – защитный состав «Люминофор – ПААГ».

Защитный состав «Люминофор – ПААГ» дозируют в бумажную массу (водную суспензию целлюлозных волокон) и отливают (формируют) бумажное полотно на БДМ (бумагоделательной машине). Частицы защитного состава «Люминофор – ПААГ» встраиваются в структуру влажного бумажного полотна в сеточной части БДМ. В процессе дальнейшего отлива и сушки бумаги на БДМ частицы гидрогеля деформируются (сплющиваются в прессовой части БДМ) и из них удаляется влага (в прессовой и сушильной части БДМ). Важнейшим достоинством использования защитного состава «Люминофор – ПААГ» является отсутствие деформирующего воздействия частиц состава на структуру бумаги в процессе ее производства, и, как следствие, возможность вводить в бумагу достаточно крупные частицы (на несколько порядков превышающие толщину бумаги). Однако, даже при достаточно крупном размере частицы защитного состава не повреждают бумагоделательное оборудование при отливе бумаги вследствие их мягкости и пластичности. В процессе производства бумаги частицы состава образуют с бумагой равномерную по толщине структуру. Толщина ценных бумаг обычно составляет 80 – 95 мкм.

Процессы прессования и обезвоживания одновременно проходят как в частицах защитного состава, так и в целлюлозных волокнах. В результате частицы гидрогеля остаются в бумаге только в виде дискретных полимерных сеток, переплетенных с целлюлозными волокнами, а не в виде монолитного

полимера, как в случае с другими носителями (например, полимерными волокнами или капсулами). При этом площадь участка бумаги, занимаемая частицей защитного состава, по меньшей мере не уменьшается (поскольку процесс усыхания частиц компенсируется процессом сплющивания объемной частицы), и частицы неорганического люминофора плотно удерживаются в структуре бумаги как целлюлозными волокнами, так и полимерными сетками. Неорганические люминофоры оказываются прочно закрепленными в структуре бумаги в границах данных полимерных сеток. При отсутствии собственной окраски частицы гидрогеля визуально не видны в готовой бумаге в отраженных лучах и на просвет, а также не ощущаются на ощупь.

В результате получается ценная бумага с принципиально новым элементом защиты на основе неорганического люминофора.

2.2.2. Методика введения неорганических люминофоров в гидрогелевую матрицу ПААГ

Введение выбранные неорганических люминофоров в матрицу ПААГ проводили в соответствии со следующей методикой:

1. Подготовка рабочих растворов:

- 1 %-ный водный раствор метилен-бис-акриламида. Растворение необходимо проводить при интенсивном перемешивании и нагревании;

- 1 %-ный водный раствор ТМЭД;

- 1 %-ный водный раствор персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Необходимо использовать раствор сроком хранения не более 48 часов во избежание деградации раствора вследствие разложения [83].

2. Синтез люминесцентного гидрогелевого материала

Рецептура материала на основе неорганических люминофоров и ПААГ в общем виде приведена в таблице 4.

В цилиндрическом стакане смешать необходимые по рецептуре количества акриламида (АА) и раствора метилен-бис-акриламида (МБАА). Тщательно перемешать до полного растворения акриламида (определяется

визуально). Данная реакция является эндотермической и сопровождается поглощением теплоты из окружающей среды.

Добавить необходимое количество раствора ТМЭД.

В раствор ввести необходимые по рецептуре количества наполнителя – неорганического люминофора в сухом виде.

Получившуюся суспензию поставить непрерывно перемешиваться на магнитную мешалку при следующих условиях:

- температура плиты 70 – 80 °С,

- скорость перемешивания 60 – 150 об/мин в зависимости от объема стакана. В процессе перемешивания на поверхности реакционной массы должна образовываться воронка глубиной не более 0,5 см;

- размер и форму магнитного мешальника подбирают таким образом, чтобы на дне стакана не образовывалось застойных зон. Длина мешальника должна составлять не менее 80 % от диаметра дна стакана. Форма мешальника – предпочтительно крестообразная.

Постепенно ввести в суспензию необходимое количество раствора персульфата аммония (ПСА).

Добавить необходимое количество воды.

Продолжать перемешивание до начала процесса полимеризации (определяется визуально по прекращению процесса перемешивания).

Таблица 4 − Рецептура защитных материалов на основе неорганических люминофоров и 9 масс. % ПААГ

Компонент	Содержание, масс. %
Акриламид	9,0
1 %-й водный раствор метилен-бис-акриламида	16,0
1 %-й водный раствор ТМЭД	1,6
Неорганический люминофор	*не более 8*
1 %-й водный раствор персульфата аммония	14,0
Вода дистиллированная	до 100,0
ИТОГО:	100,0

Таким образом, соотношение АА : МБАА, согласно данной рецептуре, составляет 56,25 : 1, что соответствует рекомендуемому диапазону отношений, описанному в пункте 1.4.

После полимеризации получали монолитный блок люминесцентного гидрогелевого материала по форме реакционной емкости.

Для ускорения протекания процесса полимеризации и оценки устойчивости неорганических люминофоров при повышенных температурах свежеприготовленный полимеризовавшийся блок нагревали в термошкафу при температуре 100 – 105 °С в течение 15 – 30 минут. Затем выдерживали блок защитного материала при комнатной температуре в течение не менее 12 часов для полного завершения процесса полимеризации.

2.2.3. Технология получения защитного состава «Люминофор–ПААГ»

Получившийся в соответствии с методикой, приведенной в пункте 2.2.2, блок люминесцентного гидрогелевого материала предварительно измельчали до фрагментов с максимальным размером 0,5 – 1,0 см: в зависимости от размеров блока измельчение проводили вручную металлическим лабораторным шпателем либо специально сваренной решеткой из нержавеющей стали с размером ячейки 1 × 1 см.

Дальнейшее измельчение проводили в дистиллированной воде при концентрации люминесцентного гидрогелевого материала 25 – 35 масс. % на лабораторном погружном диспергаторе «Polytron PT 1200E» («Kinematica AG») для образцов материала массой не более 10 г и на погружном диспергаторе «Polytron PT-DD 36-60» («Kinematica AG») для образцов материала массой от 200 г до 2000 г.

Принцип работы диспергаторов «Polytron PT» основан на технологии «ротор-статор». Данная технология заключается в том, что вращающийся ротор создает вакуум, образец диспергируемого материала попадает в центр системы и отбрасывается к периферии, проходя между зубцами статора. Между ротором и статором (кольцевой зазор) на материал действуют значительные тормозящие-

касательные силы и радиальное ускорение. Диспергирующая насадка имеет W-образную форму зубцов ротора и изначально предназначена для диспергирования волокнистых, вязких и твердых материалов. W-образная геометрия зубцов ротора препятствует засорению агрегата частицами диспергируемого материала.

Важную роль в процессе диспергирования гидрогелевых материалов играет рабочая емкость, имеющая форму клеверного листа. Данная конструкция емкости способствует прерыванию потока в радиальном направлении и создает дополнительные противодействующие силы. Высокая турбулентность максимально увеличивает эффективность смешивания и диспергирования, что сокращает время обработки и требует меньших затрат энергии. В зависимости от объема пробы данная емкость представляет собой либо специальную пробирку из боросиликатного стекла, либо дежу из нержавеющей стали.

Частотный преобразователь диспергаторов «Polytron PT» позволяет управлять и регулировать скорость агрегата до 8000 об/мин, что способствует подбору широкого диапазона режимов диспергирования. В процессе диспергирования для получения частиц состава «Люминофор – ПААГ» различного размера регулировали время и скорость диспергирования.

Полученную суспензию частиц люминесцентного гидрогелевого материала доводили до расчетной концентрации частиц 30 масс. % (разбавлением водой или декантацией). Данная концентрация была признана наиболее функциональной в ходе экспериментов по получению состава – при указанном количестве воды состав имеет удовлетворительную текучесть для технологических операций (перемешивание, взвешивание, дозировка в бумажную массу), частицы не слипаются при хранении состава, при этом количество воды не является избыточным.

Кроме того, известно, что полиакриламидный гидрогель может служить благоприятной средой для заселения и размножения посторонней микрофлоры. В водной среде, в присутствии микроорганизмов (бактерий, грибов), может протекать деструкция полиакриламида. Деструкция сопровождается разрывом

связей С–С и протекает стихийным образом. Процессы деструкции ухудшают прикладные свойства полимеров. Для предотвращения деструкции водных растворов применяют различные стабилизирующие добавки (нитриты и йодиды щелочных металлов, тиоцианаты, тиомочевину, пиросульфиты, эфиры, кетоны), бактерициды (гексахлорофен, диафен, пентахлрфенол) и др. [84].

Для предотвращения возможного заражения в качестве дезинфицирующего средства в готовые защитные составы «Люминофор – ПААГ» добавляли антимикробный препарат «Биопаг Д» на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, дозировка препарата составила 0,25 % масс.

2.3. Методы физико-химического анализа исследуемых объектов

2.3.1. Метод определения pH

Для неорганических люминофоров определяли значение pH водной суспензии с массовой долей 10 % в соответствии с ГОСТ 21119.3.

Для определения pH непосредственно в готовых защитных составах «Люминофор – ПААГ» использовали pH-метр «S210-Standard-Kit» («Mettler Toledo»), обеспечивающий измерение с погрешностью не более 0,05.

2.3.2. Метод определения гидролитической стойкости неорганических люминофоров

Для определения гидролитической стойкости исследуемых образцов люминофоров к навеске испытуемого люминофора 2,0±0,2 г добавляли дистиллированную воду в количестве 20,0±0,5 г. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 50–70 об/мин в течение 20 минут. Полученной суспензии давали отстояться в течение 10 минут, затем декантировали максимально возможный объем воды. Осадок люминофора ополаскивали 2 мл этилового спирта и высушивали в термошкафу при температуре 80±2 ℃ в течение 60 минут. Для полученного после испытаний порошка люминофора определяли люминесцентные характеристики

по сравнению с исходным образцом люминофора. Определение проводили аналогично методике, изложенной в пункте 2.3.5.

2.3.3. Метод определение термической устойчивости неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе

Для моделирования процесса самопроизвольного нагрева масштабированного гидрогелевого блока все полученные лабораторные образцы люминесцентных материалов нагревали в термошкафу при 105 °С в течение 30 минут. Затем блоки выдерживали при температуре 20 ± 3 °С в течение не менее 4 часов.

В процессе испытаний контролировали УФ-люминесцентные свойства под воздействием прибора «Ультрамаг КЗ-22» («Вилдис», РФ) с источником УФ-излучения λ_{max} = 365 ± 10 нм и мощностью 8 Вт:

- в процессе нагревания в термошкафу – каждые 5 минут;
- в процессе остывания – каждые 60 минут.

Для контроля антистоксовой люминесценции материалов использовали лазерный источник ИК-излучения IDL100 М-980 (НИИ «Полюс», РФ).

Образцы материалов помещали в герметично закрывающиеся пластиковые пакеты «зип-лок» и оценивали люминесцентные свойства в течение недели ежедневно и затем не менее одного раза в две недели на протяжении 6 месяцев.

2.3.4. Метод определения распределения частиц по размерам

Объектами исследования, для которых определяли распределение частиц по размерам (гранулометрический анализ), являлись как исходные неорганические люминофоры, так и готовые защитные составы «Люминофор – ПААГ».

Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции, основанном на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц.

Определение показателя «распределение частиц по размерам» проводили с помощью лабораторных анализаторов частиц «MicroSizer 201» («ВА Инсталст», РФ) и «Mastersizer 2000» («Malvern Panalytical»).

В основе метода лазерной дифракции лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света, при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. С использованием теории светорассеяния определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света.

Оптический блок приборов содержит измерительную зону, в которой диспергированный образец попадает под луч лазера, набор детекторов измеряет интенсивность света, рассеянного частицами диспергированной пробы, в широком диапазоне углов.

Метод лазерного дифракционного анализа позволяет с высокой степенью воспроизводимости получать точный результат в виде полного распределения частиц анализируемой пробы по размерам, а также получать размеры средних диаметров и удельной поверхности частиц.

Для компактности представления данных гранулометрического анализа используют численные показатели, характеризующие функцию суммарного объемного распределения частиц по размерам (интегральный гранулометрический состав) – квантили распределения. Таким образом, результаты гранулометрического анализа можно характеризовать несколькими численными показателями: d(0,1), d(0,5) и d(0,9) с соответствующими диаметрами. Например, значение d(0,1) равное 15 мкм означает, что 10 % частиц от общей массы имеют диаметр не больше 15 мкм.

В процессе измерения размеров частиц непрерывно проводили ультразвуковую обработку суспензий неорганических люминофоров и защитных составов «Люминофор – ПААГ» для исключения попадания в измерительную зону прибора агрегатов частиц. За время эксперимента все частицы исследуемой суспензии многократно проходят через проточную кювету

и попадают под световой пучок. Такой технологический прием обеспечивает высокую степень усреднения результатов.

2.3.5. Методы определения люминесцентных характеристик

Объектами исследования, для которых определяли люминесцентные характеристики, являлись непосредственно неорганические люминофоры, неорганические люминофоры на гидрогелевой матрице-носителе, защитные составы «Люминофор – ПААГ», а также специальная бумага, содержащая элементы защиты на основе составов «Люминофор – ПААГ».

Оперативную визуальную оценку люминесценции всех объектов проводили с помощью УФ-лампы «Ультрамаг КЗ-22» («Вилдис», РФ) и лазерного ИК-фонаря IDL100 M-980 (НИИ «Полюс», РФ).

УФ-люминесценцию исследуемых объектов оценивали под воздействием источника УФ-излучения с максимумом излучения 365 нм. Послесвечение объектов с люминофорами на основе алюминатов стронция и кальция оценивали при минимальном уровне внешнего освещения. Антистоксовую люминесценцию объектов с люминофором Y_2O_2S:Yb,Er и вспышечную люминесценцию люминофора SrS:Eu,Sm оценивали под воздействием лазерного источника ИК-излучения с длиной волны 980 нм.

Спектры возбуждения и излучения люминофоров и защитных составов измеряли на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (ГК «Люмекс», РФ).

Принцип действия спектрофлуориметра основан на измерении интенсивностей световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона и регистрируемых оптическими приемниками прибора. Спектрофлуориметр состоит из низковольтного источника питания, оптической схемы с источником и приемниками излучения, высоковольтного источника питания ФЭУ (фотоэлектронного умножителя), систем сканирования, монохроматоров, электронного измерительного блока, микропроцессорного контроллера и пульта управления с цифровым индикатором и клавиатурой.

В качестве источника света спектрофлуориметра используется ксеноновая лампа высокого давления, работающая в режиме коротких (около 1,5 мкс) импульсов, с частотой повторения 25 Гц и спектром испускания от жесткого УФ (190 нм) до ближнего ИК (2500 нм) излучения.

Снятие спектральных характеристик защитных составов серии ЛК-1г, как жидких объектов исследования, проводили в стандартных кварцевых кюветах спектрофлуориметра (материал кюветы – кварц марки КУ-1, внутренние размеры кюветы (10 × 10 × 40,5) мм).

Для возможности проведения исследований люминесценции твердых и сыпучих объектов вне кюветного отделения спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» комплектуется специальными приставками, снабженными волоконно-оптической линией связи.

Для снятия спектральных характеристик сухих порошков неорганических люминофоров использовали приставку «Лягушка» (ГК «Люмекс», РФ). Люминофоры помещали на платформу держателя (высота платформы 4,0 мм, диаметр основания держателя 20 мм) и накрывали кварцевым стеклом.

Исследования спектральных характеристик антистоксового люминофора Y_2O_2S:Yb,Er проводили на лабораторном модуле для исследований оптических свойств защитных материалов, разработанном в НИИ – филиале АО «Гознак». Данная измерительная установка включает в себя два оптоволоконных спектрометра «Avantes-2048 UVVIS» и «Avantes 256 NIR» (производство «Avantes B.V.»). В качестве датчика в установке применяется интегрирующая сфера. Благодаря синхронизации и программной обработке входных данных, установка обеспечивает регистрацию непрерывного спектра в диапазоне 250–1700 нм. Источник возбуждающего излучения построен на основе мощных ИК-лазеров, синхронизированных со спектрометрами. Для регистрации пиков люминесценции, совпадающих со спектрами источников, спектрометры включаются после окончания импульса лазерного излучения. Таким образом, спектры снимаются в фазе затухания люминесценции.

2.3.6. Методы исследования морфологии и структуры

Морфология является совокупной характеристикой объектов, включает в себя их размер, форму и пространственную организацию. Объектами исследования являлись защитные составы «Люминофор – ПААГ», бумага с элементами защиты на их основе, а также непосредственно сами неорганические люминофоры.

Контроль размеров, формы, а также распределения наполнителя в гидрогелевом материале осуществляли методом оптической микроскопии при помощи стереомикроскопа «Motic K401» («Motic»).

Основной объем исследований размеров, формы и микроструктуры исследуемых объектов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии.

Анализ поверхности проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega 3SBU» («TESCAN»). Ускоряющее напряжение подбирали в интервале 0,5 – 30 кВ, не допуская распыления под воздействием электронного пучка.

Элементный анализ образцов также проводили на сканирующем электронном микроскопе «Tescan Vega 3SBU», оборудованным встроенным рентгеновским микроанализатором.

2.3.7. Методы определения показателей качества и специальных функциональных свойств бумаги с элементом защиты на основе состава «Люминофор – ПААГ»

Конечной целью настоящей работы является разработка способа введения неорганических люминофоров в водную суспензию целлюлозных волокон для получения ценной бумаги, обладающей специальными функциональными свойствами – люминесцентными включениями с характерным распределением «звездное небо». Матрица-носитель в виде ПААГ позволяет успешно достичь данной цели и не нарушает структурной целостности готовой бумаги.

Лабораторные образцы бумаги (бумажные отливки) с защитным составом «Люминофор – ПААГ» для испытаний получали с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена или на специальном лабораторном бумагоделательном оборудовании – листоотливном аппарате (ЛОА).

В процессе работы по изготовлению бумажных отливок задействовали стандартную химическую посуду (стаканы, пипетки, цилиндры) и следующее лабораторное оборудование и вспомогательные материалы:

- весы лабораторные «Balance XPR106DUH/A» («Mettler Toledo»);

- целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины по ГОСТ 9571 или целлюлоза хлопковая по ГОСТ 595;

- воронка Бюхнера № 3;

- колба Бунзена 1-250 ТС с герметизирующей пробкой для установки воронки Бюхнера;

- насос стеклянный водоструйный, обеспечивающий фильтрование под вакуумом;

- фильтр бумажный обеззоленный, марка «красная лента», диаметром 9 см, по ТУ 2642-001-68085491;

- полуавтоматический листоотливной аппарат FFA-2000 «Rapid Kothen» («Testing Machines Inc.», США).

Расчетное количество защитного состава «Люминофор – ПААГ» добавляли в суспензию целлюлозных волокон и готовили бумажные отливки.

На воронке Бюхнера отливки получали, используя в качестве основы для фильтрования два бумажных фильтра. По окончании процесса фильтрации бумажную отливку снимали с воронки вместе с фильтрами и высушивали при комнатной температуре в течение не менее 2 часов и затем отделяли бумажную отливку от фильтров.

На ЛОА бумажные отливки получали следующим способом: суспензию целлюлозы с защитным составом «Люминофор – ПААГ» подавали в загрузочную камеру с водой. По достижении необходимого уровня автоматически начинается барботирование (перемешивание сжатым воздухом) в

течение заданного времени, после чего суспензии дают осесть. Затем автоматически происходит удаление воды под вакуумом, и на никелевой сетке формируется отливка мокрой бумажной папки. Данный процесс имитирует работу сеточной части БДМ.

Затем откидывают верхнюю часть загрузочной камеры, на отливку кладут картон-основу и при помощи валика прикатывают отливку к картону (имитация прессовой части БДМ). Достают отливку, накладывают покровный лист массой 60 г/м^2. Сушат отливку в сушильной камере до остаточной влажности не более 7 % (имитация сушильной части БДМ).

Получают бумажную отливку с элементом защиты на основе состава «Люминофор – ПААГ» для дальнейших испытаний. Стандартные отливки, полученные на ЛОА, имеют круглую форму и диаметр 200 мм.

Люминесцентные свойства элемента защиты в бумаге оценивали в соответствии с методикой, изложенной в пункте 2.3.5.

Оценку общих показателей качества бумаги (прочностных характеристик и печатно-технологических свойств) проводили в соответствии с действующей нормативной документацией (ГОСТы и методики) на данный вид испытаний (см. пункт 5.3.3).

Также проводили оценку светостойкости люминесценции элемента защиты «Люминофор – ПААГ» в бумаге, обусловленную наличием неорганического люминофора. Для оценки светостойкости образцы бумаги подвергали испытаниям в камере искусственной светопогоды «Xenotest 150S+» («Atlas Material Testing Technology, GmbH») в следующих условиях:

- три цикла испытаний: 13, 52 и 104 часа;
- спектральный состав света ксеноновой лампы, соответствующий спектральному составу дневного света;
- мощность ксеноновой лампы: 80 %;
- температура в камере: 35 °С;
- относительная влажность: 65 %.

Сравнивали люминесцентные характеристики элемента защиты «Люминофор – ПААГ» в бумаге до и после испытаний.

2.3.8. Метод определения дзета-потенциала составов «Люминофор – ПААГ»

Для добавок, вводимых в бумажную массу (суспензию целлюлозных волокон) большое значение имеет значение электрокинетического потенциала ξ, (дзета-потенциала). Именно дзета-потенциал позволяет прогнозировать термодинамическую устойчивость системы, т. е. равномерность распределения добавки в бумажной массе и, следовательно, в готовой бумаге (подробнее см. раздел 4.3.5).

Дзета-потенциал защитных составов «Люминофор – ПААГ» определяли на анализаторе дзета-потенциала волокон FPA «Fiber Potential Analyzer» («AFG Analytic, GmbH»).

Принцип действия прибора основан на применении теории электрокинетических явлений и включает одновременное измерение удельной проводимости, перепад давления и потенциал протекания. В измерительной ячейке прибора находятся два электрода: один в виде сетки, другой – в виде кольца. При помощи вакуума на сетке образуется пробка из исследуемого материала. Периодическое изменение вакуума во время измерения перемещает поверхностные заряды коллоидных частиц, находящихся на поверхности пробки вместе с отсасываемой жидкостью, создавая, таким образом, между электродами потенциал протекания.

ГЛАВА 3. КРИТЕРИИ ВЫБОРА И ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ВВЕДЕНИЯ В МАТРИЦУ ГИДРОГЕЛЯ

3.1. Критерии выбора неорганических люминофоров для введения в суспензию целлюлозных волокон с помощью ПААГ в качестве носителя

3.1.1. Значение pH водной суспензии неорганических люминофоров

На процесс радикальной полимеризации акриламида существенное влияние оказывает pH реакционной смеси. При высоких значениях pH протекает гидролиз амидных групп, при низких значениях pH и высоких температурах возможна сшивка полимеров вследствие образования между макромолекулами имидных мостиков (-CO-NH-CO-). Кроме того, при изменении pH среды возможно существенное снижение скорости процесса полимеризации [84, 85]. Для полимеризации полиакриламидного гидрогеля оптимальное значение pH реакционной среды составляет 4 − 6 [83].

Таким образом, введение неорганических наполнителей не должно критически изменять pH реакционной среды для полимеризации ПААГ. С целью оценки данного воздействия для неорганических люминофоров необходимо контролировать показатель «pH водной суспензии». В зависимости от условий синтеза и тщательности промывки после синтеза на поверхности неорганических люминофоров могут оставаться кислотные или щелочные группы.

При необходимости pH реакционной среды для получения гидрогелевого материала с наполнителями можно корректировать растворами гидроксида натрия в сторону увеличения pH и лимонной кислоты в сторону уменьшения pH. При этом важно, чтобы неорганический люминофор в условиях подобных корректировок сохранял свои люминесцентные свойства. В целом, при прочих равных условиях, предпочтительней использовать люминофоры, не требующие введения в систему дополнительных компонентов.

Данные по значениям pH водной суспензии исследуемых люминофоров и влиянию pH на процесс полимеризации гидрогелевого блока приведены в таблице 6 пункта 3.2.1.

3.1.2. Гидролитическая стойкость неорганических люминофоров

Как известно, химические и физические свойства люминофоров напрямую зависят от качественного состава конечного соединения [86]. Вещества, образующие кристалл люминофора (матрица, активаторы, компоненты минерализаторов), могут иметь разную реакционную устойчивость по отношению к посторонним химическим веществам, в том числе и к воде. Следствием разрушения люминесцентного кристалла является частичная или полная потеря веществом люминесцентных свойств (снижение начального уровня яркости люминесценции и/или сдвиг полос в спектрах поглощения и излучения, что изменяет оттенок и цвет свечения люминофора).

Вода является важным компонентом гидрогелевого материала на основе неорганических люминофоров и ПААГ, занимая в нем практически 90 % по массе. До процесса радикальной полимеризации акриламида реакционная среда представляет собой водные растворы исходных компонентов и суспензию неорганических люминофоров. В зависимости от объемов реакционной емкости, температуры среды и некоторых других факторов время с момента добавления инициатора полимеризации ПСА до непосредственно самого процесса сшивки полимера может занимать до 30 минут. Важно, чтобы за данный период времени люминофоры не разрушались в водной среде, т. е. обладали гидролитической стойкостью.

Готовый материал в дальнейшем измельчают в водной среде, получая суспензию частиц. Именно данная суспензия и является товарным продуктом – защитным составом, который дозируют в бумажную массу для получения бумаги со специальными функциональными свойствами. Частицы люминофора, расположенные на границе частиц гидрогелевого материала, контактируют с водой в течение всего срока хранения защитного состава, в процессе транспортировки, а также в процессе подготовки и использования в производстве бумаги, что также подразумевает дальнейшее разбавление состава водой. Данные условия производства и применения защитного состава

требуют обязательной гидролитической устойчивости всей системы и неорганических люминофоров, в частности.

Данные по гидролитической стойкости исследуемых люминофоров приведены в таблице 7 пункта 3.2.2.

3.1.3. Термическая устойчивость неорганических люминофоров в среде гидрогелевого материала

Реакция радикальной полимеризации акриламида является экзотермической: в процессе полимеризации АА растет концентрация полимера, возрастает вязкость системы, происходит самопроизвольное увеличение скорости реакции, и, как следствие, усиливается тепловыделение [86]. Кроме того, гидрогелевый материал обладает высокой теплоемкостью, т. е. температурное воздействие не является кратковременным.

Таким образом неорганический люминофор на носителе ПААГ также подвергается длительному воздействию повышенных температур, и соответственно должен сохранять свои люминесцентные свойства в данных условиях. Кроме того, люминофор может реагировать с остаточными количествами мономера АА или другими компонентами, используемыми для синтеза гидрогелей.

Описание специфического метода оценки гидролитической стойкости исследуемых люминофоров в гидрогелевой матрице, а также результаты испытаний приведены в пункте 3.2.4.

3.1.4. Распределение частиц неорганических люминофоров по размерам

Интенсивность люминесценции различных неорганических люминофоров зависит от размеров и удельной поверхности кристаллов; зачастую уменьшение размера частиц люминофора приводит к снижению интенсивности люминесценции [1, 87]. Однако при введении неорганических люминофоров в гидрогелевую матрицу-носитель существенным технологическим

ограничением является седиментация тяжелых частиц люминофоров в реакционной емкости до начала полимеризации.

Для получения люминесцентного гидрогелевого материала используют разбавленные водные растворы компонентов, таким образом вязкость системы на момент введения в нее люминофора практически не превышает вязкости воды. Необходимо тщательно подбирать условия перемешивания реакционной емкости, чтобы тяжелые частицы люминофора не оседали на дно и равномерно распределялись по всему объему. Радикальная полимеризация ПААГ является необратимым процессом, и в случае неравномерно распределенного наполнителя материал будет непригоден для дальнейшего использования.

Размер частиц в данном случае тесно связан с высокой плотностью неорганических люминофоров, однако плотность является исходной физической характеристикой объекта, тогда как на этапе синтеза люминофоров можно получать размер частиц в определенном диапазоне.

В данном контексте также важен исходный размер частиц, до которого будет в дальнейшем измельчен гидрогелевый люминесцентный материал для введения в бумагу. Чем меньше размер частиц материала, тем меньший размер частиц люминофора требуется во избежание наличия частиц материала, содержащих малое количество люминофора.

Данные по распределению частиц по размерам для исследуемых люминофоров приведены в таблицах 8, 9 пункта 3.2.5.

Равномерное распределение неорганического люминофора в матрице ПААГ является важной технологической задачей.

3.1.5. Дополнительные критерии выбора неорганических люминофоров

При введении неорганического люминофора в матрицу ПААГ, как было отмечено в пункте 2.1.4, также имеет значение плотность наполнителя как технологический параметр. В целом, для неорганических люминофоров характерна высокая плотность (более 2,5 г/см^3). Высокая плотность приводит

к седиментационной неустойчивости частиц люминофора в воде и, как следствие, повышает риск неравномерного распределения люминофора в готовом материале. При прочих равных условиях целесообразно выбирать люминофоры с меньшей плотностью. Также возможно использовать такой технологический прием как повышение вязкости реакционной емкости, однако загуститель не должен оказывать влияние на полимеризацию акриламида (например, целесообразно использовать готовый раствор полиакриламида концентрацией 0,25 – 0,50 %).

В таблице 5 приведены данные из литературных источников о плотности неорганических люминофоров, исследованных в данной работе.

Таблица 5 – Удельная плотность неорганических люминофоров

Люминофор	Плотность, г/см^3
ZnS:Ag	4,1
$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	4,1
Y_2O_3:Eu	4,9
$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	3,6
$(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy	3,5
Y_2O_2S:Yb,Er	4,9
SrS:Eu,Sm	2,4
Y_2O_2S:Eu	4,9

Важным параметром выбора люминофора является защитный эффект, частным и самым простым случаем которого является цвет люминесценции. Элементы защиты в готовом изделии (бумаге или ценном документе) должны в совокупности придавать изделию визуально гармоничный дизайн.

При этом необходимо, чтобы при дневном освещении люминофор не имел собственной яркой окраски, т. е. был либо белым, либо имел слабый цветной оттенок. В данном случае элементы защиты на основе люминофора не будут

визуально заметны в бумаге-основе или полиграфическом элементе ценного документа.

Для получения эффективных и воспроизводимых результатов исследований необходимо использовать люминофоры высокой степени чистоты, не содержащие нефункциональных примесей. Например, присутствие примесей тяжелых металлов, таких как Fe, Co, Ni, Pb, Cu, вызывает тушение люминесценции. При этом концентрация суммы примесей должна быть на 3 – 4 порядка меньше оптимальной концентрации активирующей добавки. Таким образом, непременным этапом получения люминофоров является специальная очистка исходных материалов. Подобные люминофоры, как правило, синтезируют надежные предприятия с известной положительной репутацией.

3.2. Лабораторные испытания неорганических люминофоров по установленным критериям выбора

3.2.1. pH водной суспензии

Для всех исследуемых неорганических люминофоров был определен показатель pH одной суспензии с массовой долей 10 %. Результаты испытаний приведены в таблице 6.

Для полимеризации полиакриламидного гидрогеля оптимальное значение pH реакционной среды составляет 4 − 6 (см. пункт 2.1.1). С учетом дозировок неорганических люминофоров в гидрогелевой матрице не более 8 % (см. подробнее пункт 4.1) определено, что, значение pH водной суспензии с массовой долей 10 % должно составлять не более 8.

Неорганические люминофоры на основе алюмината стронция $SrAl_2O_4$:Eu,Dy (образец № 4 в таблице 5 (ФВ-530), образец № 6 (ФВ-530ДМ) и образец № 7 (ФВ-530Д) разрушались в среде ПААГ с потерей люминесцентных свойств. Деградация данных люминофоров сопровождалась выделением характерного аммиачного запаха, обусловленным, видимо, гидролизом аминосодержащих групп инициаторов полимеризации. Также была

отмечена неоднородность структуры получившегося люминесцентного гидрогелевого материала. Дозировка неорганических люминофоров составляла 3 масс. %.

В то же время синтез материалов на основе 3 % люминофоров (образец № 5) и LG-2530W-102 (образец № 8) прошел без затруднений, время полимеризации составило 10 минут. По информации производителей известно, что образец люминофора № 5 отличается обработкой поверхности частиц легкоплавким стеклом; образец люминофора № 8 отличается поверхностной обработкой малорастворимым фторидом кальция CaF_2.

Таблица 6 – Значение pH водной суспензии неорганических люминофоров

Образец, номер	Неорганический люминофор	Торговое название, производитель	pH (10 %-ная суспензия)	Особенности полимеризации гидрогелевого блока
1	2	3	4	5
1	$MgO·MgF_2·GeO_2$:Mn	Л-40, ГК «Люминофор-синтез»	**7,2**	Без особенностей. Время полимеризации 15 мин.
2		Л20-16, АО «НПП «Интеграл»	**9,1**	Время полимеризации 32 мин. На поверхности остался слой вязкой липкой жидкости высотой 2 мм
3	ZnS:Ag	К-14, ГК «Люминофор-синтез»	**6,5**	Без особенностей. Время полимеризации 9 мин.
4	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	ФВ-530, АО «НПП «Интеграл»	**11,0**	Время полимеризации 32 мин. Выделение резкого аммиачного запаха. Потеря люминесцентных свойств
5		ФВ-530К, АО «НПП «Интеграл»	**5,8**	Без особенностей. Время полимеризации 10 мин.
6		ФВ-530ДМ, АО «НПП «Интеграл»	**11,0**	Время полимеризации 40 мин. Выделение резкого аммиачного запаха. Потеря люминесцентных свойств
7		ФВ-530Д, ЗАО «НПФ «Люминофор»	**9,2**	Время полимеризации 30 мин. Выделение слабого аммиачного запаха
8		LG-2530W-102, ООО «Сили»	**7,9**	Без особенностей. Время полимеризации 12 мин.

1	2	3	4	5
9	$(Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy$	ФВ-490, ООО «НПФ «Люм»	**7,3**	Без особенностей. Время полимеризации 6 мин.
10	$Y_2O_2S:Eu$	КТЦ-626, ООО «Люмпекс»	**8,1**	Время полимеризации 19 мин. Неравномерное распределение люминофора. Повышенная липкость материала
10.1	$Y_2O_2S:Eu$ с лимонной кислотой	КТЦ-626, ООО «Люмпекс»	**6,8**	Без особенностей. Время полимеризации 8 мин.
11	$Y_2O_3:Eu$	ФЛ-612-2, ЗАО «НПФ «Люминофор»	**6,5**	Без особенностей. Время полимеризации 10 мин.
12	SrS:Eu,Sm	ФСВ-620, ЗАО «НПФ «Люминофор»	**6,7**	Без особенностей. Время полимеризации 8 мин.
13	$Y_2O_2S:Yb,Er$	Ф(а)СД-546-2, ООО «НПФ «Люм»	**7,1**	Без особенностей. Время полимеризации 7 мин.

При испытаниях по введению в среду гидрогеля люминофора на основе фторгерманата марганца $MgO·MgF_2·GeO_2:Mn$ образца № 2 (Л20-16) было отмечено существенное замедление процесса полимеризации – до момента начала полимеризации массы прошло более 30 минут, на поверхности гидрогелевого блока выделился слой липкой жидкости. При этом гидрогелевый материал на основе образца № 1 полимеризовался в течение 15 мин. с получением равномерно упругого блока. Дозировка образцов люминофоров № 1 и № 2 была одинаковой и составила 6 масс. %.

Неорганический люминофор на основе оксисульфида иттрия $Y_2O_2S:Eu$ образец № 10 (КТЦ-626) в дозировке 4 % в кислой среде гидрогеля с началом процесса полимеризации скоагулировал и неравномерно распределился в объеме гидрогелевого материала. После измельчения полученного материала в водной среде полученные частицы состава «Люминофор $Y_2O_2S:Eu$ – ПААГ» существенно различались по концентрации люминофора, причем в отдельных частицах люминофор отсутствовал полностью. Кроме того, для данного материала была отмечена повышенная липкость, что неизбежно будет вызывать технологические проблемы при его диспергировании и дальнейшем использовании. Для предотвращения процесса коагуляции в реакционную

емкость до начала полимеризации была введена лимонная кислота до достижения значений pH 6,0 − 6,8. При значении pH 6,0 − 6,3 в реакционной емкости в момент полимеризации также происходила коагуляция КТЦ-626, однако визуально размер хлопьев был меньше и в целом материал был более однородным. При значении pH 6,6−6,8 коагуляции люминофора не происходило.

Таким образом, из 13 исследуемых образцов неорганических люминофоров не прошли испытания 5 образцов (выделены красным цветом в таблице 6).

3.2.2. Гидролитическая стойкость

Проведены исследования, направленные на определение химической (гидролитической) стойкости неорганических люминофоров. Результаты исследований приведены в таблице 7. Гидролитическую стойкость оценивали по соответствующим спектральным характеристикам (яркости люминесценции, интенсивности вспышки) по отношению к исходным характеристикам образца, принятым за 100 %. Определение люминесцентных свойств проводили в соответствии с методикой, приведенной в пункте 3.2.3.

Установлено, что из исследуемых образцов люминофоров для дальнейших испытаний непригоден SrS:Eu,Sm. Полученные результаты испытаний подтверждаются литературными данными о слабой гидролитической устойчивости люминофоров на основе щелочноземельных металлов [88 – 90]. Настоящий эксперимент проводили с целью оценить возможность капсулировать люминофор в матрице ПААГ и определить гидролитическую стойкость полученного люминесцентного гидрогелевого материала.

Таблица 7 – Данные о гидролитической стойкости неорганических люминофоров

Образец, номер	Неорганический люминофор	Торговое название, производитель	Гидролитическая стойкость, %
1	$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	Л-40, ГК «Люминофор-синтез»	**99**
2	ZnS:Ag	К-14, ГК «Люминофор-синтез»	**94**
3	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	ФВ-530К, АО «НПП «Интеграл»	**98**
4		LG-2530W-102, ООО «Сили»	**82**
5	(Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy	ФВ-490, ООО «НПФ «Люм»	**97**
6	Y_2O_3:Eu	ФЛ-612-2, ЗАО «НПФ «Люминофор»	**97**
7	SrS:Eu,Sm	ФСВ-620, ЗАО «НПФ «Люминофор»	**4**
8	Y_2O_2S:Yb,Er	Ф(а)СД-546-2, ООО «НПФ «Люм»	**100**

3.2.3. Люминесцентные свойства неорганических люминофоров

Фотография образцов УФ-люминофоров под воздействием источника излучения с максимумом излучения λ_{max} = 365 нм (УФ-лампа «Ультрамаг КЗ-22») приведена на рисунке 8.

Спектры УФ-люминофоров, снятые на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» приведены на рисунках 9 – 13. Длина волны возбуждающего света λ = 365 нм. Получены данные о характере (в т.ч. пиках) люминесценции.

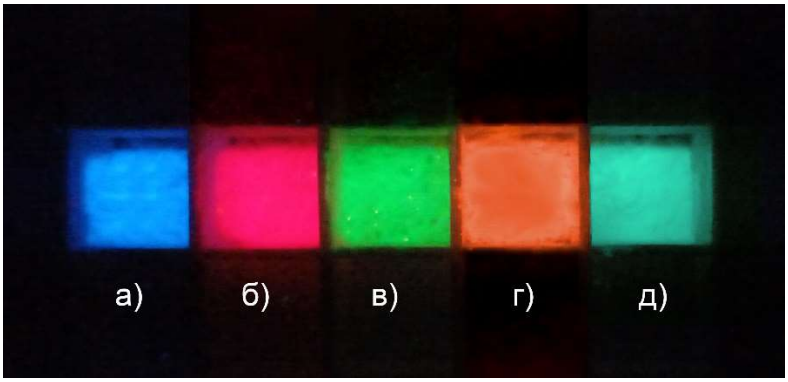


Рисунок 8 – Фотография УФ-люминофоров под УФ-излучением 365 нм

а) $ZnS:Ag^{+}$;
б) $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$;
в) $SrAl_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$;
г) $Y_2O_3:Eu^{3+}$;
д) $(Ca,Sr)Al_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$

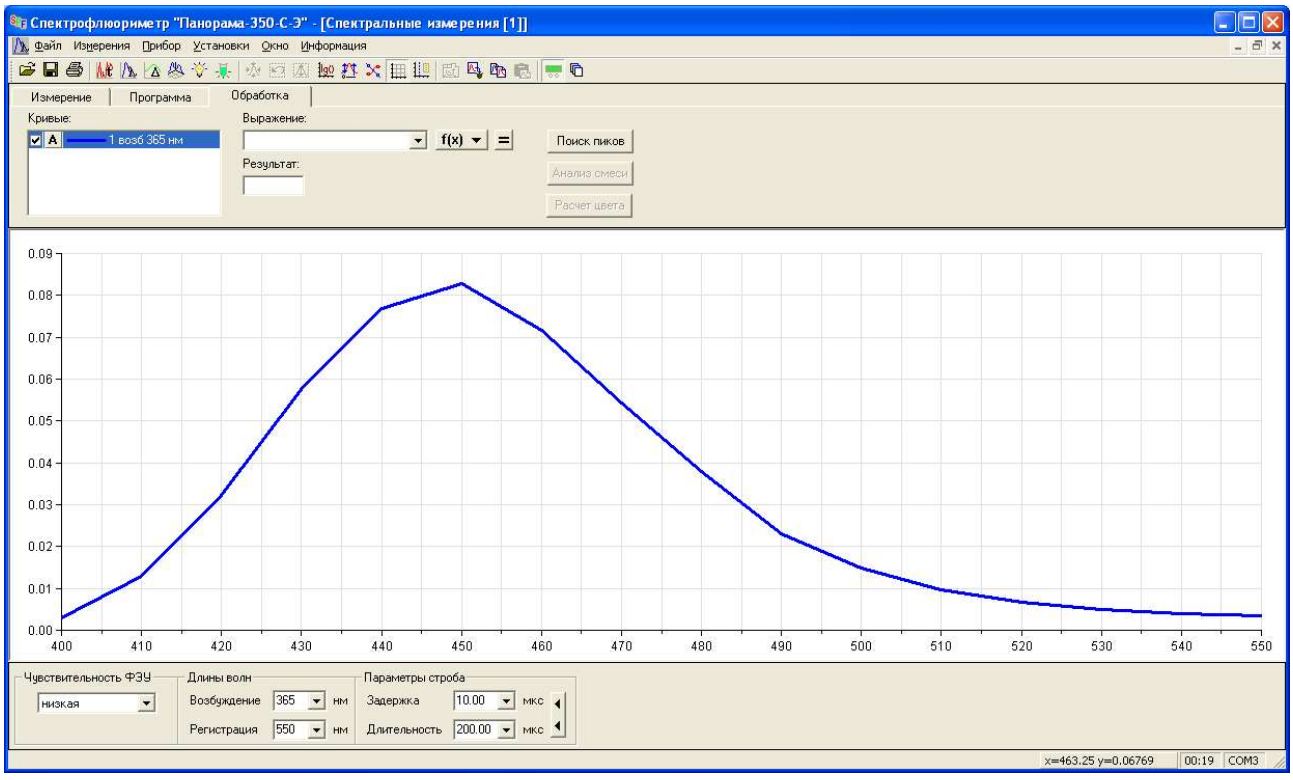


Рисунок 9 – Спектр люминофора $ZnS:Ag^{+}$

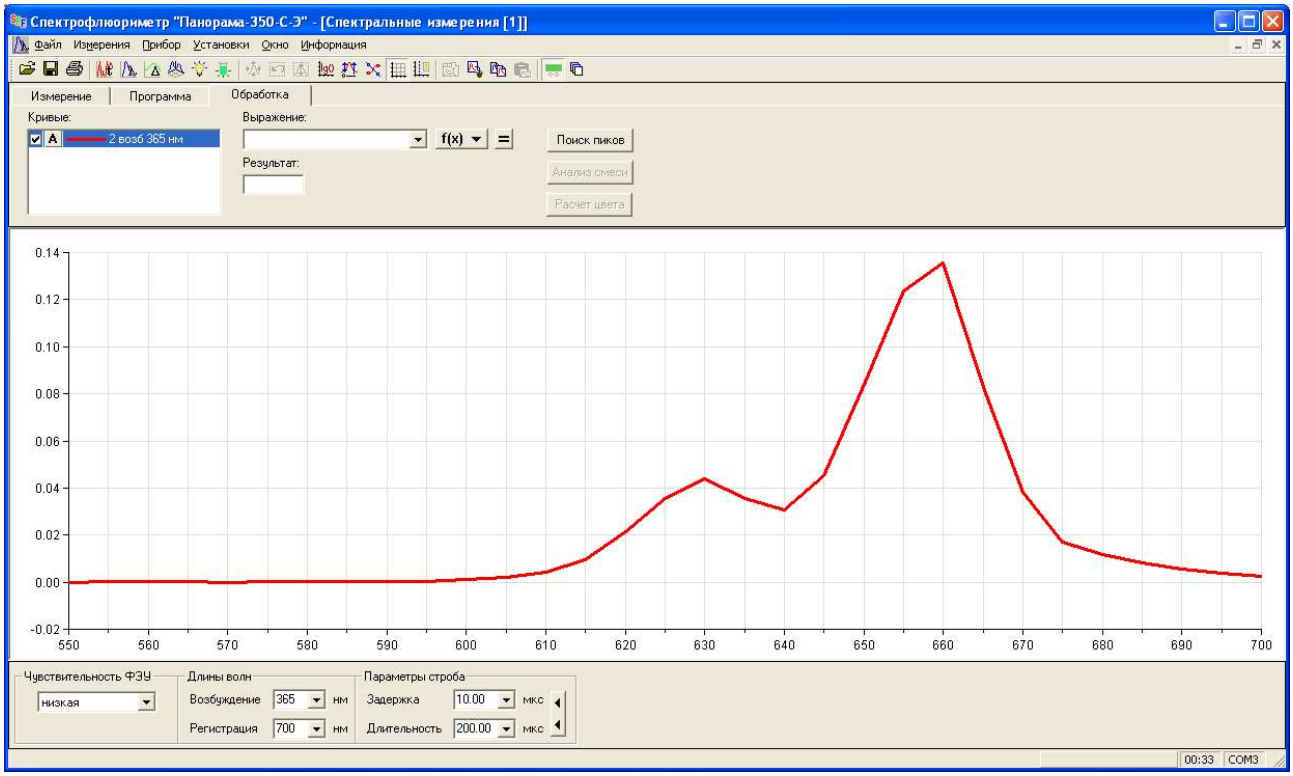


Рисунок 10 – Спектр люминофора $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$

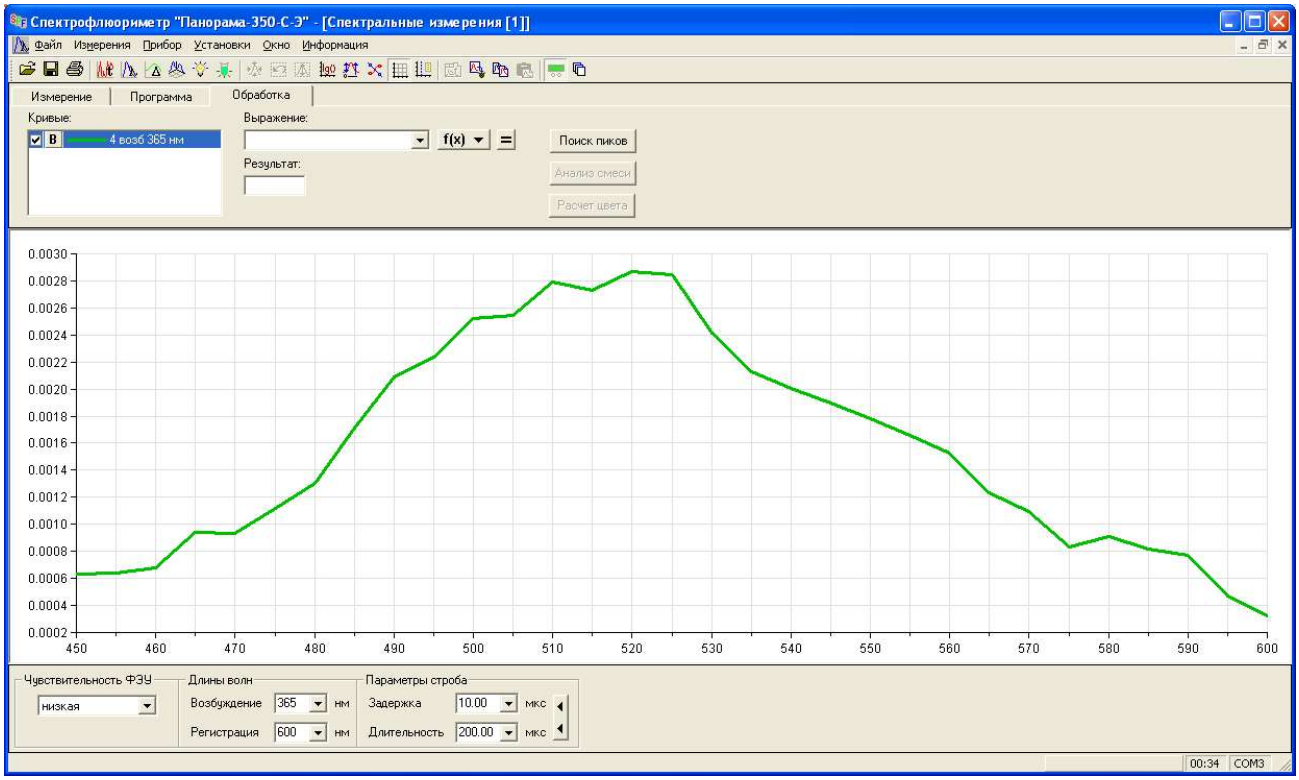


Рисунок 11 – Спектр люминофора $SrAl_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$

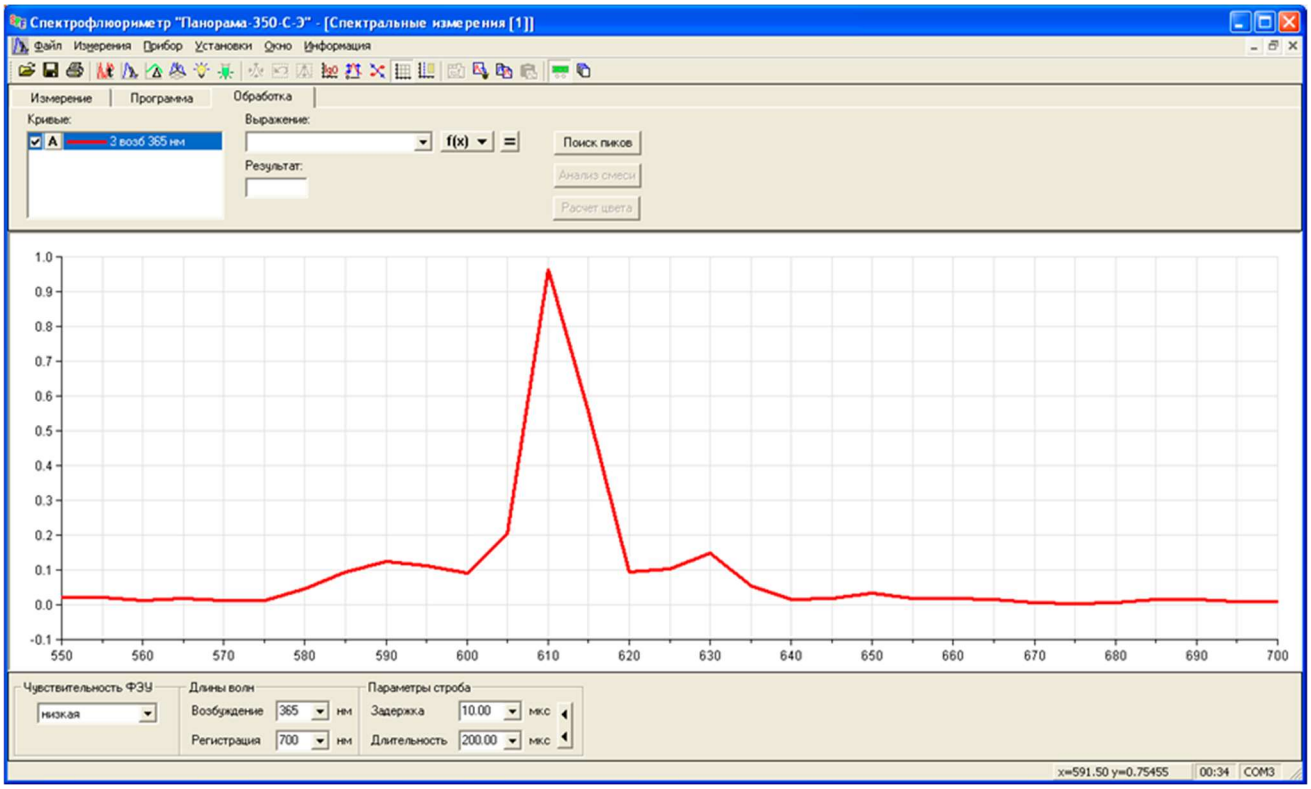


Рисунок 12 – Спектр люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$

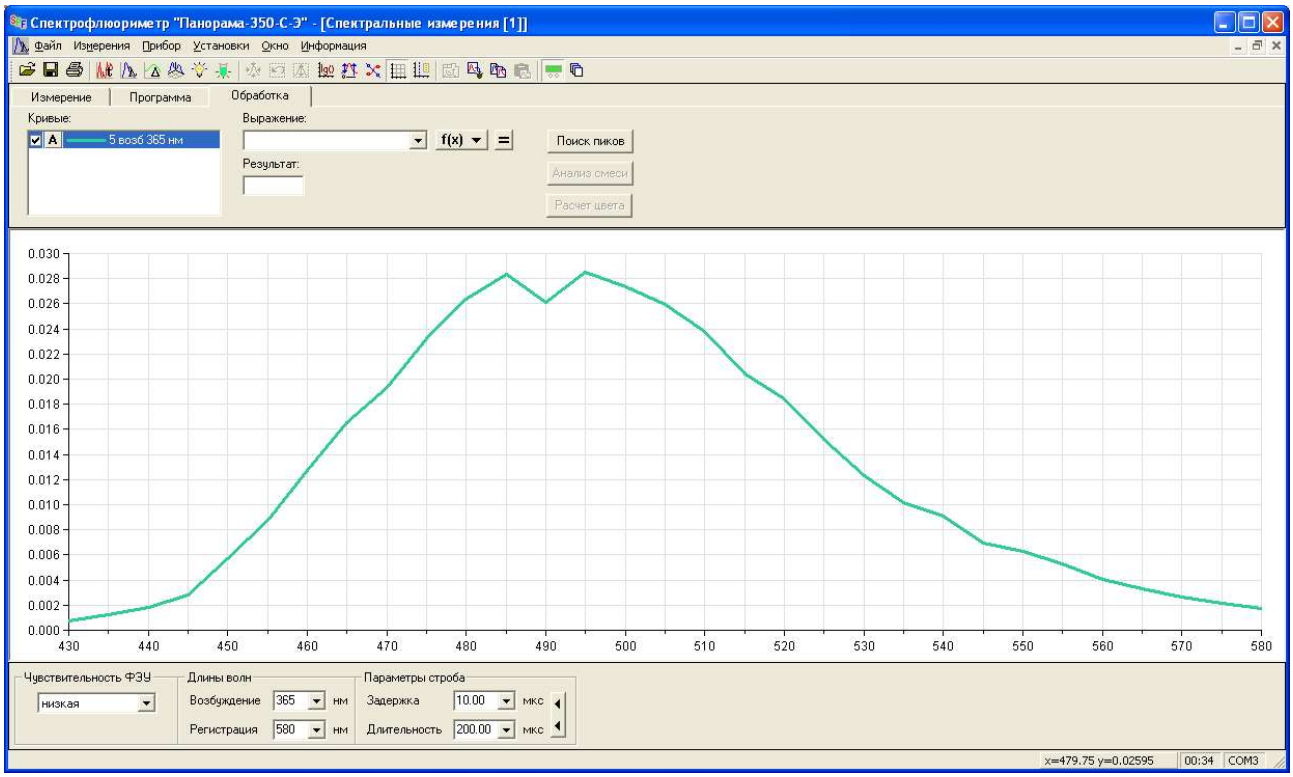


Рисунок 13 – Спектр люминофора $(Ca,Sr)Al_2O_4:Eu^{3+},Dy^{3+}$

Послесвечение люминофоров на основе алюминатов стронция в образцах массой 0,5 г, равномерно распределенных по поверхности диаметром 1 см, в условиях отсутствия внешних источников света составило не менее 10 минут для (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy и не менее 12 минут для люминофора $SrAl_2O_4$:Eu,Dy.

Спектр антистоксового люминофора Y_2O_2S:Yb,Er, снятый на лабораторном модуле с оптоволоконными спектрометрами «Avantes-2048 UVVIS» и «Avantes 256 NIR», представлен на рисунке 14.

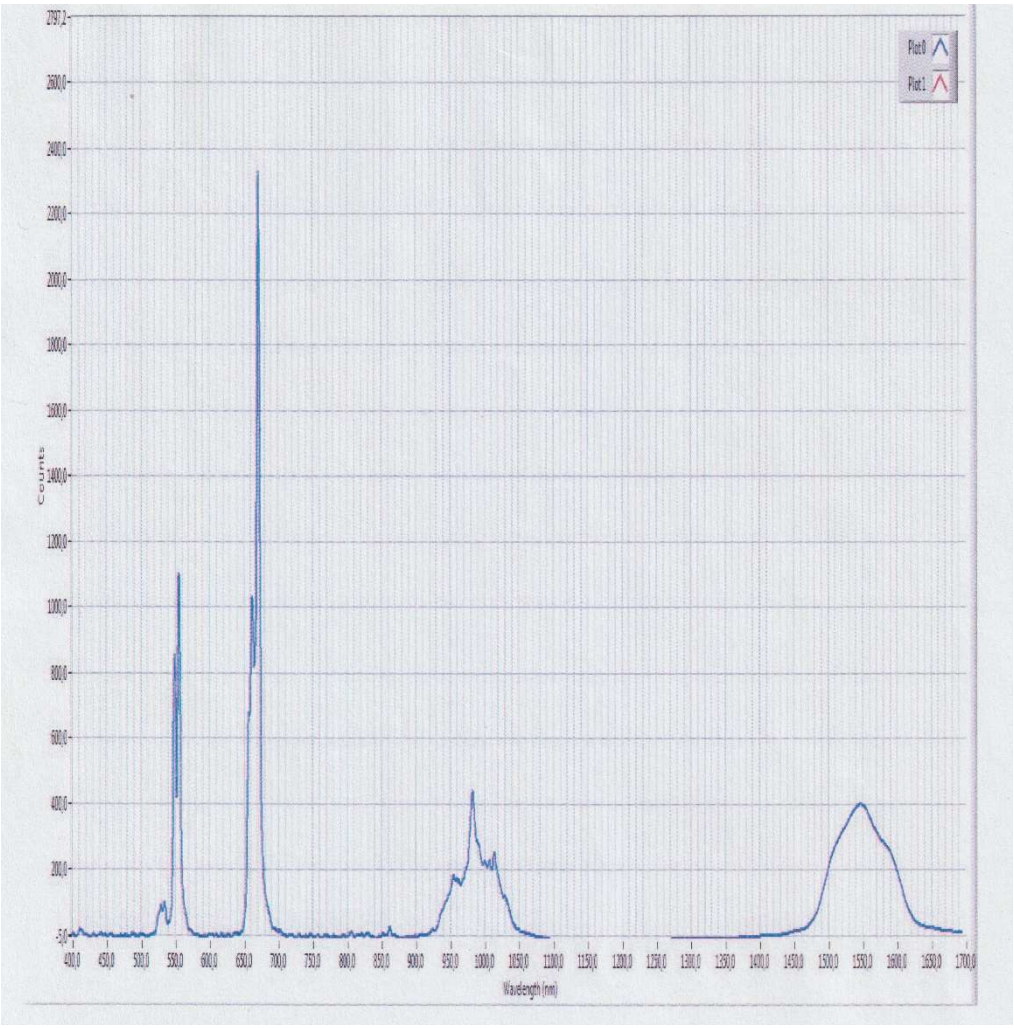


Рисунок 14 – Спектр люминофора $Y_2O_2S:Yb^{3+},Er^{3+}$

3.2.4. Термоустойчивость люминофоров в среде ПААГ

В процессе оценки термостабильности неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе изготавливали блоки люминесцентного защитного материала с масштабирование процесса, объемом от 20 г до 50 кг (см. раздел 4.2).

Синтез проводили без нагревания реакционной емкости, при этом отмечали самопроизвольный нагрев за счет экзотермического характера реакции полимеризации. После полимеризации гидрогелевого материала в течение первых 30 минут оценивали температуру в центре верхнего основания блока и на глубине около (25 – 30) % по высоте блока, погружая в блок щуп электронного термометра «ЛТ-300-Ф» («Термэкс», Россия).

Было отмечено, что температура нагрева сильно зависит от объема блока материала, что является важным моментом при масштабировании технологического процесса: например, на лабораторных пробах гидрогелевого блока объемом 100 г (независимо от неорганического наполнителя) самопроизвольный нагрев практически не проявлялся: нагрев не превышал 2 °С в середине пробы, тогда как на пробе объемом 3000 г температура в середине блока повышается с 25 °С до 43 °С в течение 15 минут с момента начала полимеризации. Гидрогель обладает высокой теплоемкостью и остывает медленно, с выраженным температурным градиентом от центра к краям. При введении неорганических люминофоров в гидрогелевую матрицу максимальный разовый объем гидрогелевого блока, содержащего неорганический люминофор ФВ-530К, составил 50 кг, при этом максимальное значение температуры в середине блока достигало 47 °С.

Отработку рецептур гидрогелевых материалов с неорганическими люминофорами проводили на лабораторных пробах объемом 50 или 100 г. Для моделирования процесса самопроизвольного нагрева масштабированного гидрогелевого блока все полученные лабораторные образцы гидрогелей нагревали в термошкафу при 105 °С в течение 30 минут. При этом максимальная температура в середине гидрогелевого блока достигала 78 – 82 °С.

По результатам испытаний на термостойкость люминофоров в составе гидрогеля установлено, что неорганический люминофор с послесвечением на основе алюмината стронция LG-2530W-102 не выдерживает испытания. Люминесцентные свойства утрачиваются в процессе нагрева в термошкафу для гидрогелевых материалов с содержанием люминофора LG-2530W-102

в количестве (2,5 – 4,5) %, и в течение трех дней после проведения испытаний для материалов с содержанием LG-2530W-102 в количестве (1,0 – 2,5) %.

На рисунке 15 приведена фотография образца гидрогелевого материала, содержащего 2,8 % люминофора LG-2530W-102 после нагрева в термошкафу в течение 15 минут. На фотографии видны краевые эффекты: свойства материала (послесвечение) у стенок реакционной емкости и в середине отличаются, происходит процесс деградации люминофора. После окончания нагрева (30 минут при 105 °С) люминесценция материала была полностью утрачена.

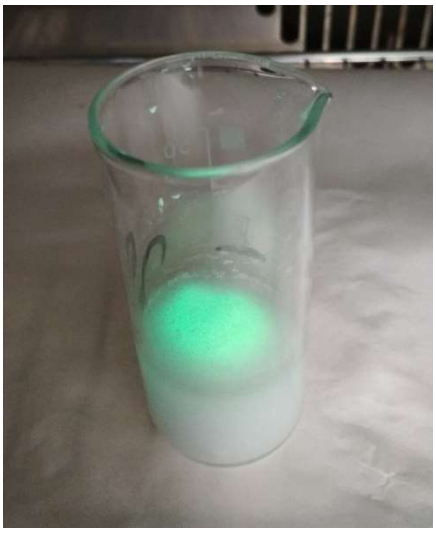


Рисунок 15 – Образец гидрогелевого материала с люминофором LG-2530W-102 (ООО «СИЛИ») на основе $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в процессе испытаний на термостойкость

Как было отмечено ранее (см. раздел 3.1), по информации производителей известно, что образец люминофора LG-2530W-102 отличается поверхностной обработкой малорастворимым фторидом кальция CaF_2. Можно предположить, что данная обработка менее эффективна по сравнению с люминофором ФВ-530К, который также основан на алюминате стронция $SrAl_2O_4$:Eu,Dy, но поверхности его частиц обработаны легкоплавким стеклом. Кроме того, можно отметить, что значение pH 10 %-ной водной суспензии люминофора LG-2530W-102 близко к критическому (см. таблицу 6).

Все прочие неорганические люминофоры выдержали испытание с сохранением своих люминесцентных свойств.

3.2.5. Распределение частиц по размерам

Данные по распределению частиц исследуемых неорганических люминофоров по размерам представлены на рисунке 16 и в таблицах 8, 9.

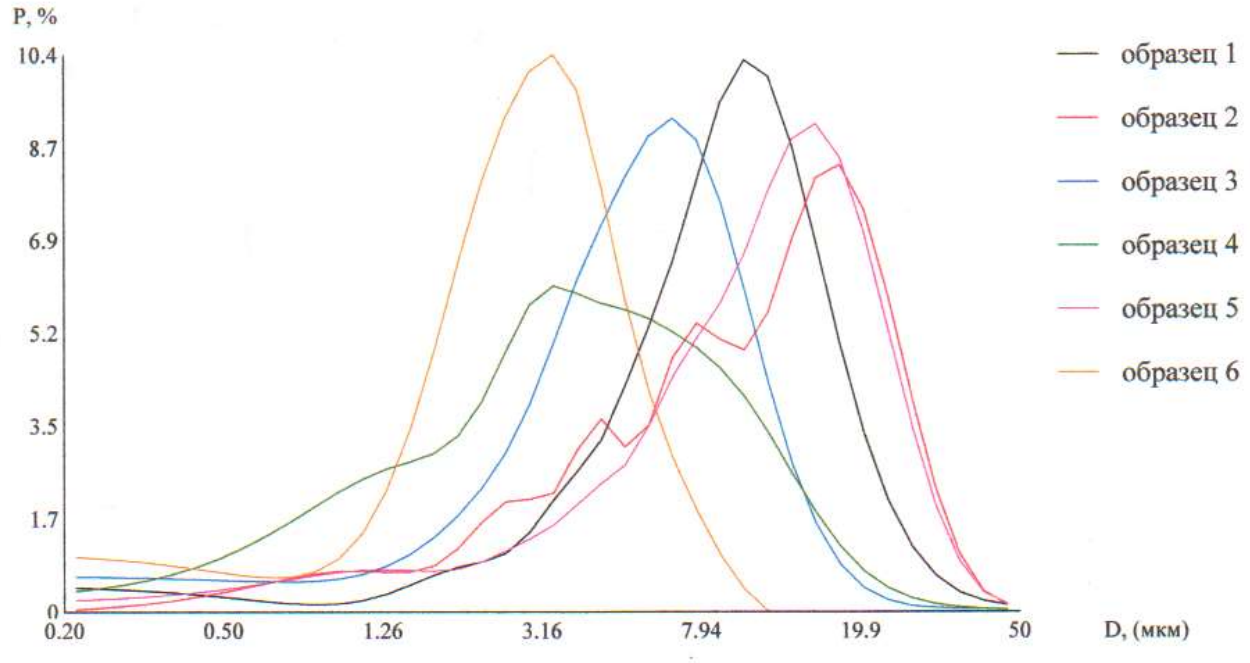


Рисунок 16 – Графики распределения частиц люминофоров по размерам:
образец 1 – ZnS:Ag;
образец 2 – $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn;
образец 3 – Y_2O_3:Eu;
образец 4 – $SrAl_2O_4$:Eu,Dy;
образец 5 – $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy;
образец 6 – Y_2O_2S:Yb,Er

В целом, с точки зрения размеров частиц все исследуемые люминофоры пригодны для введения в гидрогели на основе акриламида. Наиболее технологичными для введения представляются люминофоры с максимальным размером частиц до 20 мкм: Y_2O_2S:Yb,Er с d(0,9) = 5,55 мкм, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy с d(0,9) = 11,30 мкм и Y_2O_3:Eu с d(0,9) = 11,10 мкм.

Таблица 8 – Таблица соответствия размеров частиц (d, мкм) заданным значениям весовой доли

Образец номер	Люминофор	Диаметр частиц, мкм									
1	ZnS:Ag	3,25	5,21	6,74	8,10	9,39	10,80	12,30	14,4	18,90	50
2	$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	2,36	4,24	6,37	8,35	11,0	13,80	16,50	19,54	23,80	50
3	Y_2O_3:Eu	1,59	2,92	3,86	4,72	5,60	6,53	7,59	8,95	11,10	50
4	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	0,87	1,52	2,32	3,04	3,83	4,86	6,23	8,16	11,30	50
5	$(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy	2,42	5,20	7,45	9,58	11,7	13,80	16,00	18,8	23,00	50
6	Y_2O_2S:Yb,Er	1,05	1,73	2,15	2,53	2,92	3,34	3,83	4,46	5,55	50
Весовая доля, %		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Таблица 9 – Таблица весовой доли частиц, соответствующих заданным значениям размеров частиц

Образец номер	Люминофор	Весовая доля частиц, %									
1	ZnS:Ag	1,7	2,9	3,5	5,3	9,6	21,7	51,1	87,0	98,6	100
2	$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	0,4	1,6	4,2	7,3	14,3	26,2	44,9	70,3	96,1	100
3	Y_2O_3:Eu	2,6	5,0	7,3	11,4	22,3	48,8	83,4	98,1	99,8	100
4	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	1,9	5,7	13,0	23,9	41,6	65,0	85,2	97,0	99,7	100
5	$(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy	1,0	2,5	5,1	8,2	12,4	21,1	39,8	72,2	96,6	100
6	Y_2O_2S:Yb,Er	3,9	7,0	10,0	22,0	55,8	89,6	99,6	100,0	100,0	100
Диаметр частиц, мкм		0,35	0,60	1,05	1,82	3,16	5,49	9,54	16,6	28,8	50

С учетом результатов испытаний по определению совместимости люминофоров с технологией синтеза ПААГ с позиции значений pH реакционной среды, гидролитической стойкости, размера частиц и термоустойчивости в среде ПААГ для дальнейших экспериментов по введению в суспензию целлюлозных волокон были выбраны люминофоры в соответствии с таблицей 10 [91]. В качестве матрицы-носителя неорганических люминофоров выбран ПААГ.

Таблица 10 – Неорганические люминофоры для введения в матрицу ПААГ

Неорганический люминофор	Производитель	Торговое название
1. $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	ГК «Люминофор-синтез»	Л-40
2. ZnS:Ag	ГК «Люминофор-синтез»	К-14
3. $SrAl_2O_4$:Eu,Dy	АО «НПП «Интеграл»	ФВ-530К
4. (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy	ООО «НПФ «Люм»	ФВ-490
5. Y_2O_3:Eu	ЗАО «НПФ «Люминофор»	ФЛ-612-2
6. Y_2O_2S:Yb,Er	ООО «НПФ «Люм»	Ф(а)СД-546-2

В результате проведенных исследований по выбору неорганических люминофоров для введения в матрицу полиакриламидного гидрогеля в качестве носителя получены следующие выводы:

1. Установлены критерии выбора неорганических люминофоров для введения в суспензию целлюлозных волокон с помощью ПААГ: значение pH водной суспензии с массовой долей 10 % не должно превышать 8 единиц; гидролитическая стойкость люминофора должна составлять не менее 82 % от исходного уровня люминесценции; размер частиц d(0,9) не должен превышать 25 мкм; термическая устойчивость люминофора должна обеспечивать сохранение люминесцентных свойств при температуре гидрогелевого блока не менее 80 °С в течение не менее 30 минут.

2. Опробованы 13 неорганических люминофоров различных производителей. По результатам комплексных испытаний для дальнейших работ отобраны 6 люминофоров: фотолюминофоры ZnS:Ag, $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn,

Y_2O_3:Eu; люминофоры с послесвечением $SrAl_2O_4$:Eu,Dy, (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy; антистоксовый люминофор Y_2O_2S:Yb,Er. Не прошли испытания 5 образцов: $SrAl_2O_4$:Eu,Dy (ФВ-530, ФВ-530ДМ, ФВ-530Д) – из-за высокого значения pH (9,2 – 11,0), разрушения в среде ПААГ с выделением аммиачного запаха и потери люминесцентных свойств; Y_2O_2S:Eu (КТЦ-626) – из-за коагуляции в кислой среде гидрогеля и неравномерного распределения; SrS:Eu,Sm – из-за гидролитической нестойкости (сохранение люминесценции всего 4 %); LG-2530W-102 ($SrAl_2O_4$:Eu,Dy) – из-за термической деградации в среде ПААГ.

3. Установлено, что поверхностная обработка частиц люминофора легкоплавким стеклом (ФВ-530К) обеспечивает совместимость с процессом полимеризации ПААГ при pH 5,8, тогда как необработанные или обработанные фторидом кальция образцы алюмината стронция разрушаются в щелочной среде гидрогеля.

4. Определены оптимальные значения критериев выбора: pH водной суспензии 10 % – в диапазоне 6,5 – 7,3; время полимеризации гидрогелевого блока – (6 – 19) минут при нормальных условиях; гидролитическая стойкость – не менее 94 %; термоустойчивость – сохранение свойств после нагрева 105 °C в течение 30 минут; максимальный размер частиц d(0,9) – не более 23,8 мкм для обеспечения равномерного распределения в реакционной емкости.

5. Установлено, что для корректировки pH реакционной среды при введении щелочных люминофоров (например, Y_2O_2S:Eu с pH 8,1) целесообразно использование лимонной кислоты до достижения pH 6,6 – 6,8, что предотвращает коагуляцию и обеспечивает равномерное распределение наполнителя.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И ПААГ

4.1. Введение неорганических люминофоров в матрицу ПААГ

Неорганические люминофоры вводили в матрицу ПААГ в соответствии с методикой и рецептурой, описанными в пункте 2.2.1.

Исходные неорганические люминофоры представляют собой сыпучие кристаллические порошки. В процессе синтеза гидрогелевых составов происходит переход неорганических люминофоров из твердого дисперсного состояния во включенное состояние в полимерной матрице – формирование гетерогенной системы «твёрдая фаза – гидрогель», где частицы люминофора фиксируются в порах трехмерной сетки ПААГ.

Механизм данного перехода определяется:

- гидродинамическими условиями диспергирования суспензии люминофора в реакционной смеси до полимеризации;

- реологическими свойствами формирующейся гидрогелевой матрицы, обеспечивающими удержание частиц наполнителя;

- структурно-механическими характеристиками полимерной сетки, препятствующими седиментации тяжелых частиц (плотность люминофоров 2,4 – 4,9 г/см³).

Подбор дозировок люминофоров осуществляли, исходя из яркости люминесценции люминофоров. Для разрабатываемого люминесцентного гидрогелевого материала единичный элемент защиты в ценной бумаге представляет собой включение размером до 1000 мкм (см. подробнее раздел 2.2.1) [91]. Таким образом, в первом приближении дозировку люминофора подбирали следующим образом: в реакционную емкость подавали все компоненты для получения ПААГ, кроме инициатора полимеризации персульфата аммония ПСА. Вносили неорганический люминофор в изначальной дозировке 1 %, тщательно перемешивали для равномерного распределения частиц люминофора по всему объему реакционной массы. Отбирали автоматическим дозатором дозатором «Biohit Proline» («Sartorius AG») 50 мкл

полученной суспензии и помещали каплю суспензии на фильтровальную бумагу. Оценивали яркость люминесценции пятна от капли визуально под источником УФ-излучения или ИК-лазера. При низком уровне люминесценции повышали содержание люминофора в реакционной массе. При достижении удовлетворительного уровня люминесценции в реакционную массу вводили инициатор полимеризации ПСА и получали люминесцентный гидрогелевый материал. После завершения процесса полимеризации от материала с помощью лабораторного шпателя и препаровальных игл под оптическим микроскопом «МИК-1» («ЛОМО-МА», РФ) с увеличением в 50 раз отделяли 3 – 5 частиц материала размером до 1000 мкм и изучали их люминесценцию. Для дальнейшей проверки люминесцентных свойств готовили образец защитного состава «Люминофор – ПААГ», вводили его в бумажную отливку и затем оценивали люминесцентные свойства элемента защиты в бумажной отливке.

Таким образом были установлены ориентировочные диапазоны концентраций люминофоров в гидрогелевом материале, представленные в таблице 11. На итоговую концентрацию люминофоров влияет размер частиц гидрогелевого материала и наличие прочих специальных наполнителей: например, с целью придать непрозрачность частицам защитного состава в гидрогелевый материал может быть введен модифицированный карбонат кальция $CaCO_3$ или диоксид титана TiO_2, однако данные компоненты будут вызывать гашение УФ-люминесценции и потребуется повысить дозировку люминофора [92, 93]. В целом, при синтезе нового конкретного защитного состава типа «Люминофор – ПААГ», с учетом технических требований заказчика, необходимо проведение работ по подбору уникальной рецептуры материала.

Таблица 11 – Диапазоны предпочтительных концентраций люминофоров для введения в гидрогелевую матрицу

Неорганический люминофор	Содержание, %
$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	4,0 – 7,0
ZnS:Ag	3,0 – 6,0
$SrAl_2O_4$:Eu,Dy	2,8 – 5,0
$(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy	3,6 – 6,0
Y_2O_3:Eu	5,5 – 7,5
Y_2O_2S:Yb,Er	0,6 – 1,0

Характер распределения неорганического наполнителя на примере блока гидрогелевого материала с содержанием $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy в количестве 4,5 %, отражен на фотографии, полученной при помощи стереомикроскопа «Motic K401» и представленной на рисунке 17.

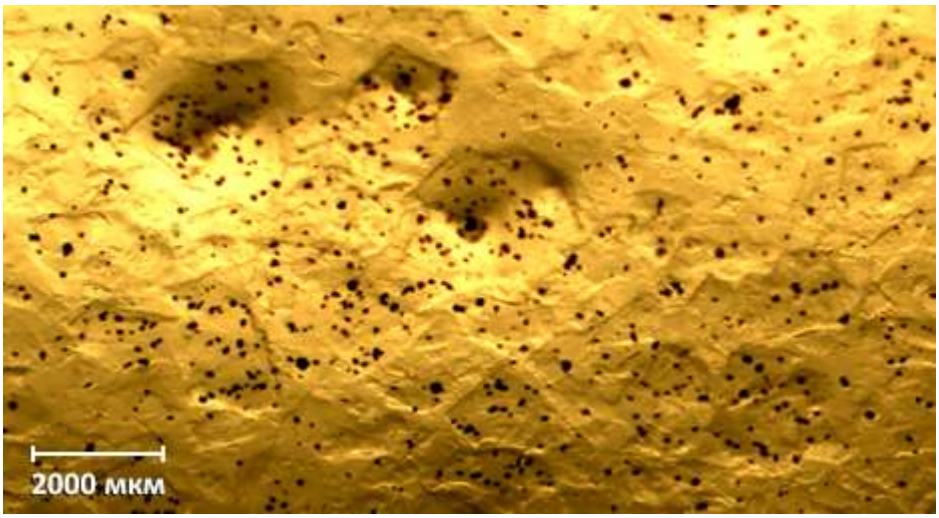
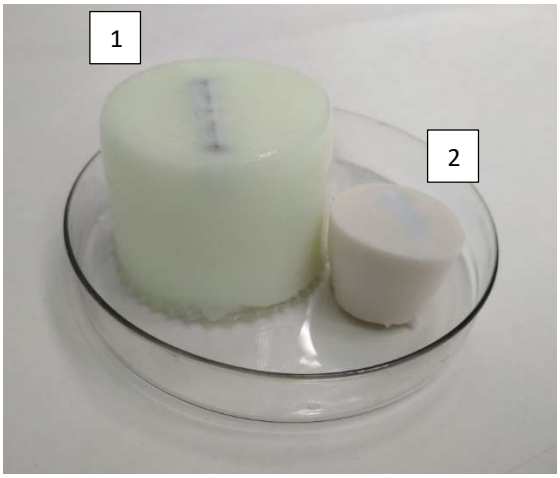
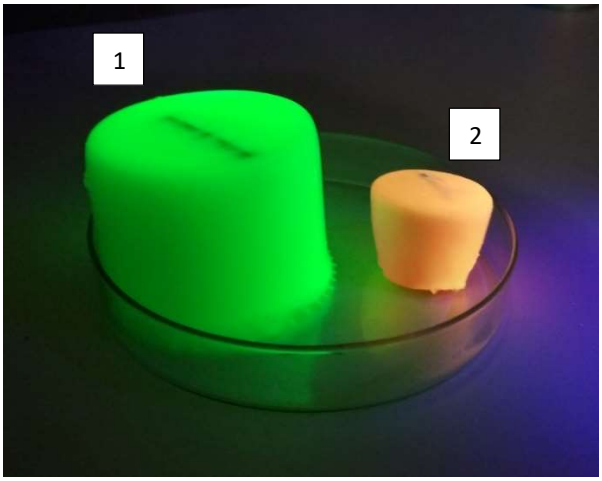


Рисунок 17 – Распределение наполнителя в частицах гидрогеля

На рисунке 18 приведены фотографии образцов гидрогелевых материалов «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,0 % – ПААГ» и «Люминофор Y_2O_3:Eu 4,5 % – ПААГ» при дневном освещении и под воздействием УФ-излучения с длиной волны λ = 365 нм. Отмечена равномерность оптических и люминесцентных свойств полученных материалов.



а)



б)

Рисунок 18 – Внешний вид блоков гидрогелевых материалов с неорганическими люминофорами: 1 – $SrAl_2O_4$:Eu,Dy; 2 – Y_2O_3:Eu:

а) при дневном освещении;
б) в УФЛ, $\lambda = 365$ нм.

Для дальнейших работ по получению защитных составов серии «Люминофор – ПААГ» в производственных условиях ЛПИ НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА» синтезировали блоки люминесцентных гидрогелевых материалов в стеклянных, пластиковых и металлических емкостях, массы блоков составляли 2 кг, 3 кг, 5 кг, 10 кг, 20 кг, 50 кг. Перемешивание реакционной массы до 3 кг включительно проводили с помощью магнитной мешалки. Для емкостей объемом 5–20 $см^3$ использовали верхнеприводные мешалки.

Для изготовления блока гидрогелевого материала массой 50 кг использовали специальную дежу со станиной типа «бочкокантователь» и ножевой фрезой с остро заточенными лезвиями, расположенными под углом 45° к горизонтали. Внешний вид установки представлен на рисунке 19.



а) б)

Рисунок 19 – Установка для производства блока гидрогелевого материала массой 50 кг: а) дежа на станине объемом 100 л; б) ножевая фреза

Ножевой фрезой осуществляли как процесс перемешивания исходных компонентов до начала полимеризации, так и процесс предварительного измельчения полимеризованного блока.

4.2. Изготовление защитных составов «Люминофор – ПААГ»

Подбор режимных параметров диспергирования блоков люминесцентных гидрогелевых материалов проводили на образцах массой 200−500 г с помощью диспергирующего оборудования «Polytron PT-DD 36-60».

Внешний вид устройства «Polytron PT-DD 36-60», диспергирующего агрегата (насадки) и емкости для диспергирования представлены на рисунках 20, 21. Объем емкости для диспергирования составляет 10 л. Модель диспергирующего агрегата: W-генератор ротор-статор с одним рядом зубцов каждый PTG 60/2W, диаметр 6 см.



Рисунок 20 – Внешний вид диспергатора «Polytron PT-DD 36-60»



а)



б)

Рисунок 21 – Внешний вид диспергирующего агрегата (а)
и клеверообразной дежи для диспергирования (б)

Под режимами диспергирования подразумевали совокупность следующих параметров:

- содержание полимера АА в гидрогеле;
- содержание гидрогелевого материала в дисперсионной среде (воде);
- время диспергирования гидрогелевого материала;
- частота вращения диспергирующего агрегата.

Для каждого полученного образца суспензии частиц люминесцентного гидрогелевого материала контролировали распределение частиц по размерам, выраженное через медианные диаметры частиц. Измерения проводили на лазерном анализаторе частиц «Mastersizer 2000».

Содержание полимера АА в гидрогелевом материале составило 9 %, 12 % и 15 % по массе. Исследования проводили с целью выбрать оптимальное содержание полимера в материале в данном диапазоне. Увеличение содержания АА более 15 масс. % нецелесообразно вследствие опасений получить в бумаге плотные включения, аналогичные эффекту от стандартных монолитных полимерных включений, а также с экономической точки зрения, вследствие повышения себестоимости материала. Понижение содержания АА приводит к образованию мягких гидрогелей с низкой упругостью и низкой формоустойчивостью, непригодных для измельчения. Именно при концентрации АА 8–9 % ПААГ теряет текучесть [92, 72].

Результаты опытов по получению образцов диспергированного гидрогелевого материала с различными содержанием поперечно-сшитого полиакриламида приведены в таблицах 12 − 14. В качестве наполнителя использовали неорганический люминофор ZnS:Ag в дозировке 3,2 масс. %.

При сравнении образцов № 1-2 и № 3-1, отличающихся только концентрацией полимера АА (9 % и 15 % по массе, соответственно), диспергирование на устройстве «Polytron PT-DD 36-60» показало отсутствие существенных различий по гранулометрическому составу получаемых частиц.

В процессе диспергирования образцов № 3-10 и № 3-14 (рисунок 22) определено, что время диспергирования при одинаковой частоте вращения

диспергирующего агрегата обратно пропорционально размеру получаемых в результате диспергирования частиц.

В работе также было исследовано влияние периодичности воздействия диспергатора на монолитный гидрогелевый блок. В первом примере (рисунок 23) осуществляли однократное воздействие на блок и в процессе опыта изменяли время диспергирования от 2,5 до 10 мин. Во втором примере проводили повторные диспергирования гидрогелевого материала за пять последовательных циклов при времени одного цикла 3 мин. (рисунок 24). Было выявлено снижение эффективности диспергирования при каждом повторе диспергирования: при диспергировании одного и того же гидрогелевого материала в 5 циклов (образцы №№ 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7) в течение одинакового времени (по 3 минуты), каждое последующее диспергирование оказывало меньшее влияние на размер частиц, чем предыдущее [94]. Интенсивное уменьшение медианного диаметра частиц с 1600 мкм до 700 мкм происходит в первые 9 минут, дальнейшее повторное воздействие диспергатора на суспензию не приводит к уменьшению размера частиц (рисунок 24).

Таблица 12 – Режимно-технологические параметры диспергирования гидрогелевого материала с содержанием полимера акриламида 9 % масс.

Номер образца	Частота вращения диспергатора, об/мин	Время диспергирования,	Масса образца гидрогелевого материала, г	Объем дисперсионной среды (воды), л	Медианные диаметры частиц, мкм		
					d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
1-1	4000	5,0	200	2,0	350	710	1290
1-2	4500	2,0	200	2,0	430	815	1415
1-3	5000	1,0	400	2,0	440	855	1410
1-4	5000	5,0	200	2,0	285	570	1040
1-5	6000	5,0	200	2,0	210	400	685
1-6	8000	5,0	200	2,0	120	365	750

Таблица 13 – Режимно-технологические параметры диспергирования гидрогелевого материала при содержании полимера акриламида 12 % масс.

Номер образца	Частота вращения диспергатора, об/мин	Время диспергирования, мин	Масса образца гидрогелевого материала, г	Объем дисперсионной среды (воды), л	Медианные диаметры частиц, мкм		
					d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
2-1	4500	1,5	435	4,5	480	975	1585
2-2	4500	2,0	435	4,5	450	855	1445
2-3	4500	3,0	435	4,5	360	820	1450
2-4	4500	4,0	500	3,0	150	437	890
2-5	7000	5,0	400	3,0	38	159	299

Таблица 14 – Режимно-технологические параметры диспергирования гидрогелевого материала с содержанием полимера 15 % масс.

Номер образца	Частота вращения диспергатора, об/мин	Время диспергирования, мин	Масса образца гидрогелевого материала, г	Объем дисперсионной среды (воды), л	Медианные диаметры частиц, мкм		
					d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
3-1	4500	2,0	200	2,0	550	960	1540
3-2	5000	1,0	200	2,0	575	980	1545
3-3	5000	4,0	200	2,0	305	560	965
3-4	5000	7,0	200	2,0	265	462	755
3-5	5000	10,0	200	2,0	185	370	655
3-6	5000	13,0	200	2,0	125	310	600
3-7	5000	16,0	200	2,0	128	305	576
3-8	6000	5,0	200	2,0	220	510	890
3-9	7000	2,5	200	2,0	290	560	965
3-10	7000	5,0	200	2,0	260	455	770
3-11	7000	5,0	400	2,0	180	350	590
3-12	7000	8,0	200	2,0	130	265	485
3-13	7000	8,0	400	2,0	180	325	545
3-14	7000	10,0	200	2,0	115	235	405

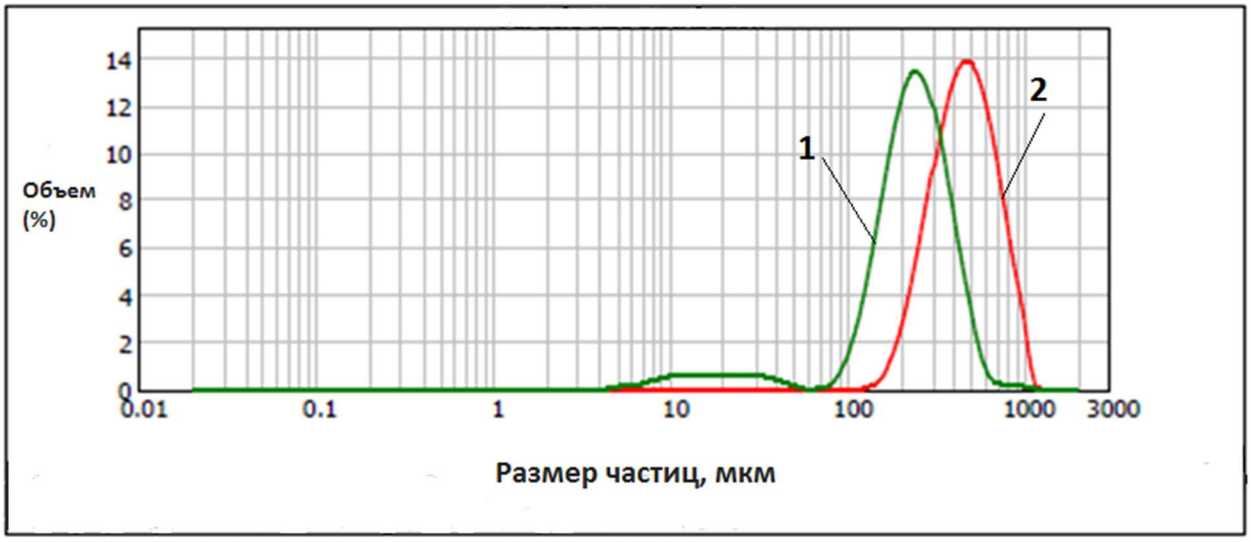


Рисунок 22 – Влияние времени диспергирования при постоянной частоте вращения (7000 об/мин) на гранулометрический состав частиц:
1 – № 3-14; 2 – № 3-10 (15 % ПААГ)

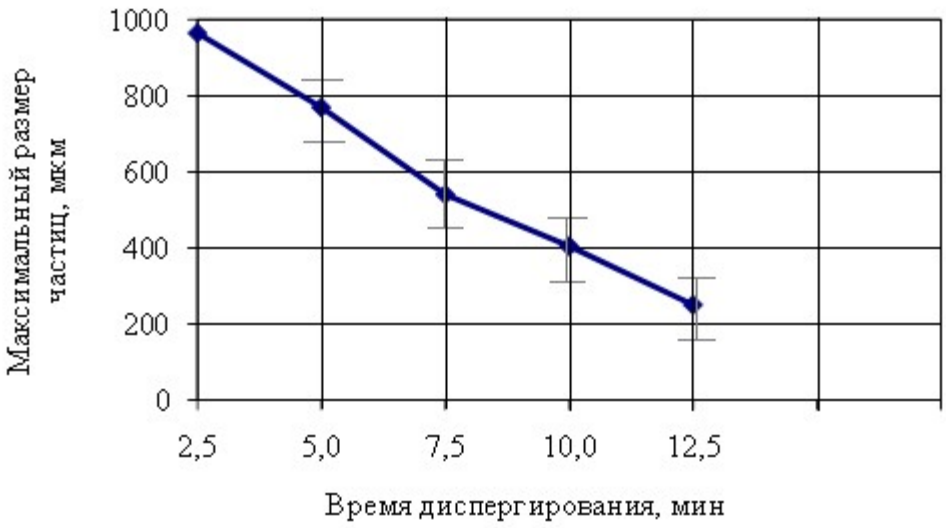


Рисунок 23 – Зависимость максимального размера частиц гидрогелевого материала от времени при однократном диспергировании (15 % ПААГ)



Рисунок 24 – Зависимость максимального размера частиц гидрогелевого материала от времени при многократном (периодическом) диспергировании (15 % ПААГ)

На примере образцов № 3-10 и № 3-11 определено, что увеличение концентрации гидрогелевого материала в дисперсионной среде приводит к более эффективному его диспергированию: d(0,1) = 260 мкм и 180 мкм соответственно. Это связано с тем, что небольшое количество дисперсной фазы в системе приводит к некоторому снижению потерь на трение в турбулентном потоке (гидродинамический эффект Томса, при котором малые добавки высокомолекулярных полимеров к низкомолекулярным жидкостям снижают гидродинамическое сопротивление турбулентного потока). При высоком же содержании частиц твердой фазы их перемещения настолько тормозятся, что в динамическом поведении среды преобладает межчастичный контакт, в результате чего происходит их разрушение [95, 96].

На рисунке 25 приведена зависимость размера частиц гидрогеля от частоты вращения диспергирующего агрегата: при увеличении частоты вращения диспергирующего агрегата на каждые 1000 об/мин и одинаковом времени диспергирования (5 минут), происходит поэтапное уменьшение максимального размера частиц гидрогеля в среднем на 200 мкм. Графическая зависимость построена на основании данных по диспергированию образцов №№ 1-1, 1-4, 1-6, 3-8, 3-10.

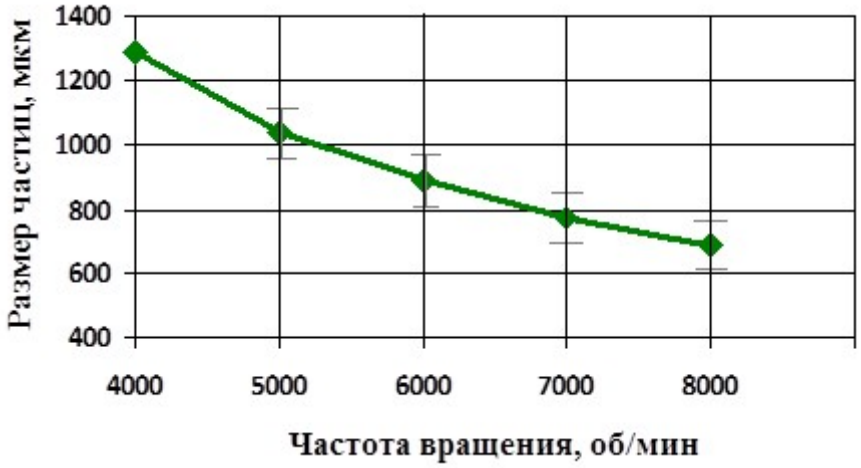


Рисунок 25 – Зависимость максимального размера частиц гидрогелевого материала от частоты вращения диспергирующего агрегата (9 % ПААГ)

Внешний вид частиц люминесцентного гидрогелевого материала с сульфидом цинка (образец № 3-13), подвергшийся значительным механическим нагрузкам при диспергировании, представлен на рисунке 26. Фотография образца получена с помощью растрового электронного микроскопа «Tescan Vega 3SBU». Фотография частиц данного материала, которые предварительно отделили от дисперсионной среды и вручную нанесли на подложку из фильтровальной бумаги, представлена на рисунке 27. Спектр неорганических включений частиц гидрогелевого материала приведен на рисунке 28.

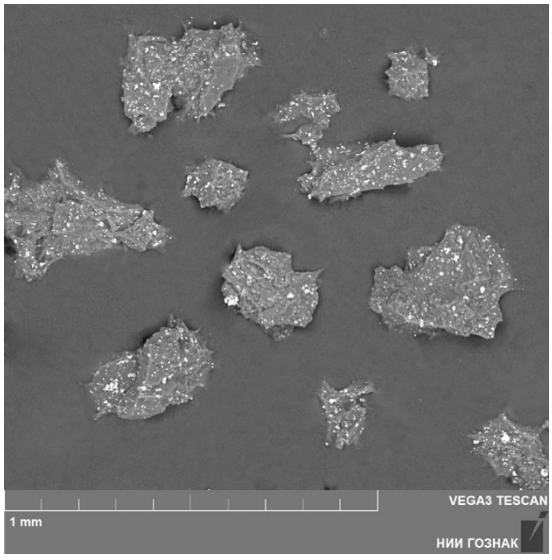


Рисунок 26 – Частицы гидрогелевого материала на основе неорганического люминофора ZnS:Ag

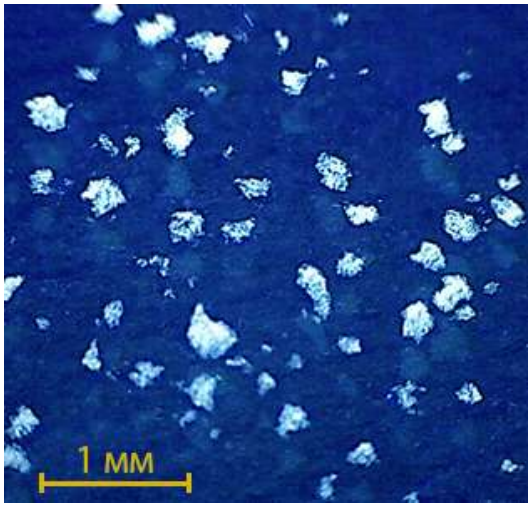


Рисунок 27 – Частицы гидрогелевого материала на основе неорганического люминофора ZnS:Ag под воздействием УФЛ

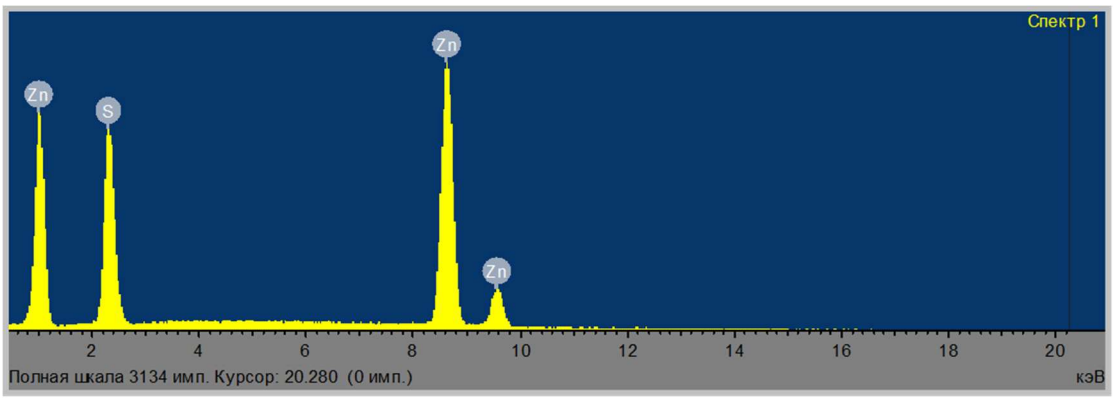


Рисунок 28 – Спектр состава наполнителя частицы гидрогелевого материала

Из фотографии на рисунке 26 видно, что неорганический люминофор ZnS:Ag достаточно равномерно распределен в частицах гидрогелевого материала.

Таким образом, на данном этапе исследований работы определена возможность получения водной суспензии частиц гидрогелевого материала. Опробованы различные режимно-технологические параметры получения суспензии частиц гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами, при этом установлено:

- изменение концентрации полимера АА в диапазоне (9 – 15) масс. % не оказывает существенного влияния на гранулометрический состав получаемых частиц;

- при увеличении времени диспергирования водных суспензий гидрогелевого материала происходит пропорциональное уменьшение размера частиц, при условии однократного диспергирования;

- при диспергировании суспензий гидрогелевого материала в несколько этапов происходит снижение эффективности процесса диспергирования;

- увеличение концентрации гидрогелевого материала в дисперсионной среде повышает эффективность диспергирования;

- при увеличении частоты вращения диспергирующего агрегата и одинаковом времени диспергирования, происходит поэтапное равномерное уменьшение максимального размера частиц d(0,9) гидрогелевого материала.

В результате диспергирования получается водная суспензия частиц гидрогелевого материала с заданным распределением частиц по размерам, при этом в каждой частице равномерно распределен и прочно закреплен неорганический люминофор [94, 97].

Для дальнейших работ по получению защитных составов серии «Люминофор – ПААГ» в производственных условиях измельчение блока гидрогелевого материала проводили по следующим технологическим операциям и режимам:

- блок продавливали через сетку из нержавеющей стали с размером ячеек 2 × 2 см для предварительного измельчения;

- в дежу для диспергирования помещали 2 кг гидрогелевого материала и 4–5 кг дистиллированной воды;

- проводили диспергирование на устройстве «Polytron PT-DD 36-60» до получения частиц люминесцентного гидрогелевого материала требуемого размера;

- переливали полученную суспензию из дежи в предварительно взвешенную тару. Дополнительно использовали 1–2 кг дистиллированной воды для промывки диспергирующего агрегата и стенок дежи;

- выдерживали суспензию в таре в течение не менее 3 часов, после чего декантировали воду до содержания гидрогелевого материала в суспензии 30 масс. %;

- добавляли в суспензию противомикробный препарат «Биопаг Д».

Некоторые режимно-технологические данные по измельчению люминесцентного гидрогелевого материала приведены в таблице 15.

В ходе испытаний также была определена воспроизводимость результатов независимо от типа и концентрации неорганического люминофора в гидрогелевом материале (сравнить образцы №№ 1, 6, 7 таблицы 15).

Ключевым механическим процессом, обеспечивающим технологичность разработанного способа, является контролируемое изменение формы монолитного гидрогелевого блока с получением дисперсной системы заданного фракционного состава.

Процесс диспергирования в роторно-статорных устройствах основан на механическом воздействии сдвиговых и растягивающих напряжений на эластичный гидрогелевый материал, содержащий неорганические люминофоры. При этом реализуются:

- пластическая деформация гидрогелевых блоков при прохождении через зазор «ротор – статор»;

- адгезионное разрушение при превышении предела прочности сшитой полимерной сетки;

- фрагментация частиц с образованием новых поверхностей, при этом неорганический люминофор остается закрепленным в полимерной матрице.

Установлена количественная зависимость размера диспергированных частиц от режимных параметров механического воздействия: частота вращения диспергатора, время обработки, концентрация дисперсной фазы, что позволяет управлять формой и размером частиц гидрогелевого люминесцентного материала.

Особо следует отметить, что неорганические люминофоры как таковые не подвергаются механическому измельчению – сохраняется их исходная

кристаллическая структура и люминесцентные свойства. Изменение формы претерпевает исключительно полимерная матрица, что обеспечивает сохранность функциональных свойств неорганического наполнителя.

На основании результатов данных работ была разработана технология производства защитных составов серии «Люминофор – ПААГ». Технология включает шесть основных стадий и схематично представлена на рисунке 29.

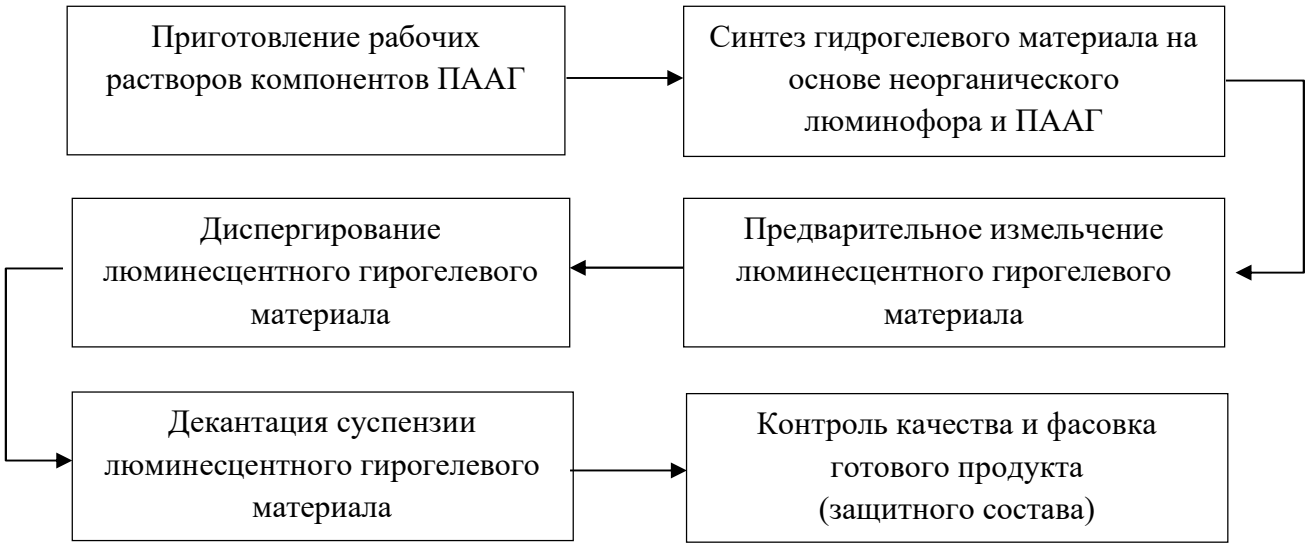


Рисунок 29 – Принципиальная схема стадий технологического процесса изготовления защитных составов «Люминофор – ПААГ»

Таблица 15 – Режимы измельчения защитных составов «Люминофор – ПААГ»

Образец №	Неорганический люминофор: наименование, содержание масс. %	Соотношение «гидрогелевый материал : вода», кг	Режим измельчения		Медианные диаметры частиц, мкм		
			Частота вращения диспергатора, об/мин	Время, мин	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
1	$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, 6,0 %	2 : 4	6000	6	42	180	405
2	$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, 6,0 %	2 : 5	6000	6	68	239	572
3	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy, 2,8 %	2 : 5	5000	5	125	425	818
4	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy, 3,5 %	2 : 5	4000	4	167	533	1008
5	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy, 3,5 %	2 : 5	5000	6	106	387	795
6	Y_2O_2S:Yb,Er, 0,8 %	2 : 4	6000	6	47	169	398
7	Y_2O_3:Eu, 6,0 %	2 : 4	6000	6	40	175	412
8	Y_2O_3:Eu, 4,5 %	2 : 4	6500	4	96	358	723
9	Y_2O_3:Eu, 4,5 %	2 : 5	6500	10	25	130	234

В соответствии с данной технологией были разработаны Временные технологические регламенты производства трех составов серии «Люминофор – ПААГ», отличающихся специальными неорганическими наполнителями и размером частиц гидрогелевого материала. Данные работы проводились в рамках договоров на НИР и ОТР между Заказчиком АО «Гознак» и Исполнителем НИЦ «Курчатовский институт». Ответственным исполнителем и руководителем данных работ со стороны Заказчика являлся автор настоящей диссертационной работы. В соответствии с данными регламентами было изготовлены экспериментальные и опытные партии составов серии «Люминофор – ПААГ» объемом от 10 до 200 кг.

Кроме того, на основании исследований, приведенных в настоящем разделе, специалисты НИЦ «Курчатовский институт» при участии автора разработали дополнительное устройство для эффективного измельчения и фракционирования люминесцентных гидрогелевых материалов. Техническим результатом разработки является повышение эффективности и удельной производительности и возможность проведения процессов полимеризации и первичного измельчения в одном аппарате с минимумом операций. Установка содержит реактор с тихоходным перемешивающим устройством и рубашкой обогрева, узел для крупного измельчения брикетированного гидрогелевого материала, узел диспергирования на специальной сетке и узел разделения суспензии на мелкие фракции. Установка дополнительно содержит узел быстроходного верхнеприводного измельчения в виде быстроходной зубчатой дисковой фрезы или ножевой крестообразной фрезы с ножами. Вне реактора установлен двухзонный диспергатор, выполненный в виде цилиндрического корпуса с размещенным в нем цилиндроконическим поршнем с выполненными на его конической поверхности направляющими канавками и снабженным распределительным кольцом с перегородками и сетчатым фильтром. Перечисленные устройства установлены последовательно и соединены системой трубопроводов для отвода суспензий с крупными частицами в узел

диспергирования и возврата измельченного гидрогеля в реактор на повторное диспергирование [91, 98 – 100].

4.3. Лабораторные испытания люминесцентных гидрогелевых материалов и составов «Люминофор – ПААГ»

4.3.1. Определение степени набухания люминесцентных гидрогелевых материалов

Как уже было отмечено, важным свойством сшитых полимерных гидрогелей является способность к обратимому и ограниченному набуханию в воде. Процесс выделения ранее сорбированной воды и уменьшения объема гидрогеля в измененном виде как раз имеет место при формировании бумажного полотна с частицами разработанного люминесцентного гидрогелевого материала (см. подробнее пункты 1.4, 2.3.1, 2.4.7 и главу 5). Набухание и выделение жидкости имеют важное значения для сохранения наполнителей в структуре гидрогелевого материала составов «Люминофор – ПААГ».

В настоящей работе исследована динамика набухания люминесцентных гидрогелевых материалов в дистиллированной воде. Одной из важных характеристик полимерных сеток являются параметры равновесного набухания и сжатия, которые определяются в общем виде природой растворителя, полимера и частотой сшивки пространственной сетки. На рисунке 30 приведена временная зависимость степени набухания (α) материалов на основе 9 % ПААГ, содержащих различные неорганические люминофоры в количестве 3 масс. %, в дистиллированной воде.

Распределение частиц по размерам для исследованных люминофоров приведено в таблице 16. Для исследования были выбраны наиболее близкие по размерам люминофоры (см. также таблицу 7). Степень набухания люминесцентных гидрогелевых материалов определяли гравиметрическим методом, который заключается в периодическом взвешивании набухшего образца [84].

Таблица 16 – Распределение частиц неорганических люминофоров по размерам для определения степени набухания гидрогелевых материалов

Люминофор	Медианный диаметр частиц, мкм		
	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Фторгерманат магния $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn	2,36	11,00	23,80
Сульфид цинка ZnS:Ag	3,25	9,39	18,90
Алюминат кальция и стронция $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy	2,42	11,70	23,00

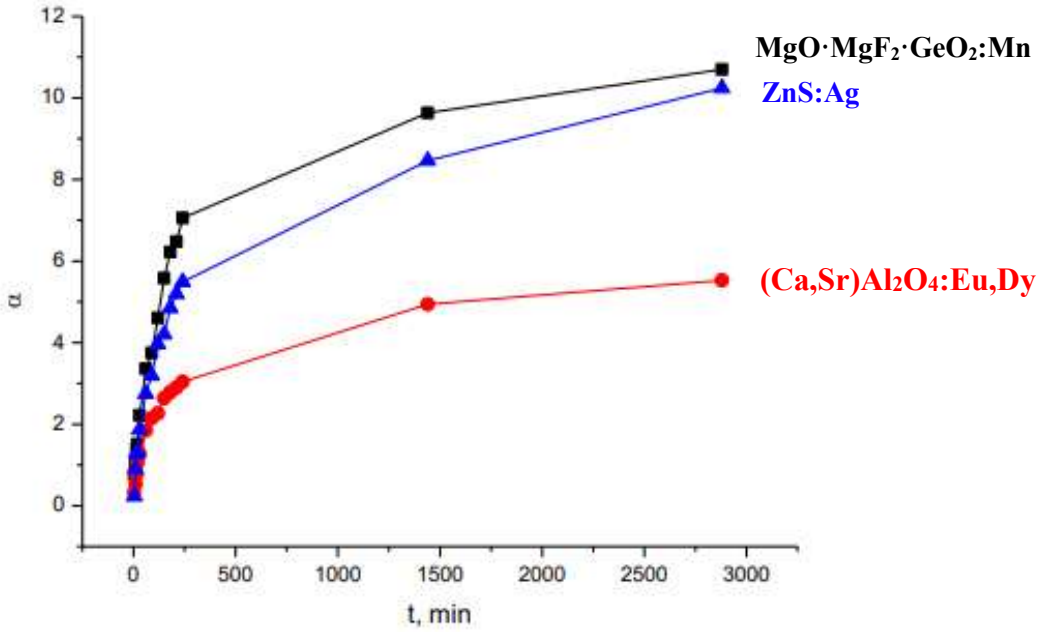


Рисунок 30 – Временная зависимость степени набухания в дистиллированной воде гидрогелевых материалов, содержащих неорганические люминофоры в количестве 3 %

Установлено, что с увеличением времени набухания увеличивается соответственно и степень набухания гидрогелевых материалов. Характер набухания аналогичен для различных исследованных люминофоров. Степень набухания в воде является уникальной характеристикой для каждого люминофора-наполнителя [101].

Также было изучено влияние температуры дистиллированной воды в диапазоне 25 – 70 °С на степень набухания гидрогелевых материалов. Зависимость диаметра основания равновесно-набухшего свежеприготовленного гидрогелевого блока гидрогелевого материала от температуры воды приведена на рисунке 31. Блоки гидрогелевых материалов различных диаметров получали, используя соответствующие по размерам лабораторные стаканы для синтеза материалов in situ. Высота всех блоков гидрогелевых материалов составила (20 ± 3) мм. Последовательное выдерживание гидрогелевых блоков в воде определенной температуры проводили в течение 30 минут. Для оценки влияния процесса масштабирования на характер набухания люминофор ZnS:Ag был введен в два типоразмера гидрогелевых блока (диаметр основания составил 10 мм и 32 мм).

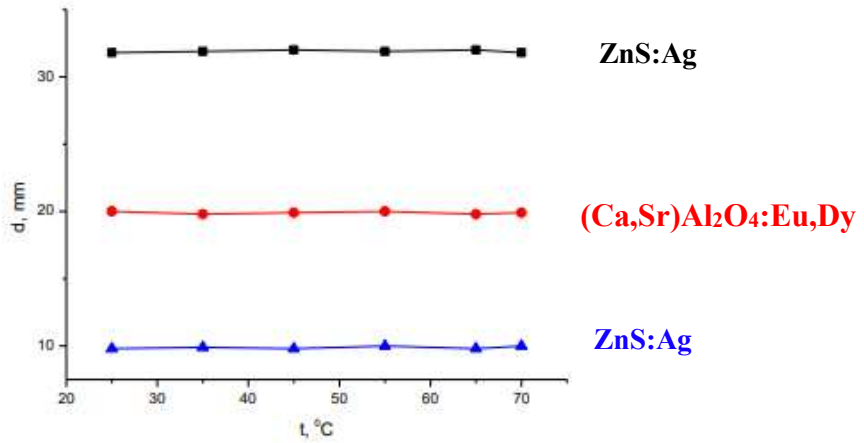


Рисунок 31 – Зависимость диаметра люминесцентных гидрогелевых блоков от температуры дистиллированной воды

Определено, что изменение температуры не оказывает значимого влияния на степень набухания гидрогелевых материалов, содержащих исследуемые неорганические люминофоры в количестве 3 масс. %.

Гораздо бóльший практический интерес представляют исследовательские работы по изучению влияния количественного содержания неорганического люминофора на степень набухания гидрогелевого материала. Процедура

проведения данных исследований и результаты, в т. ч. промежуточные, приведены более подробно.

Для проведения исследований были изготовлены блоки на основе 9 % ПААГ с неорганическим люминофором алюминатом стронция $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в количестве 1 %, 4 %, 6 % по массе (см. рисунок 32).

Высушивание блоков люминесцентного гидрогелевого материала проводили в термошкафу «Binder FD-23» в течение 20 часов при температуре 60 ℃ и скорости вентиляции 50 об/мин. Набухание высушенных блоков проводили в индивидуальных резервуарах дистиллированной воды при температуре воды (23 ± 1) ℃. Через определенные промежутки времени проводили взвешивание блоков и рассчитывали степень набухания. Результаты измерений и вычислений приведены в таблицах 17, 18. На рисунке 32 представлены графики динамики набухания гидрогелевых материалов во времени.

Таблица 17 – Результаты взвешивания люминесцентных гидрогелевых материалов в процессе набухания

Содержание $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в 9 % ПААГ, масс. %	0	2	4	6
Время набухания, мин	Вес блока гидрогелевого материала, г			
0	2,332	3,841	4,103	5,070
10	3,561	4,572	4,658	5,601
20	4,243	5,029	5,030	5,940
30	4,761	5,362	5,289	6,186
40	5,363	5,669	5,520	6,400
70	6,471	6,214	5,944	6,797
100	7,414	6,655	6,307	7,124
160	8,983	7,348	6,844	7,610
220	10,089	7,846	7,274	7,959
235	10,430	8,064	7,442	8,097

Таблица 18 – Определение степени набухания люминесцентных гидрогелевых материалов

Содержание $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в 9 % ПААГ, масс. %	0	2	4	6
Время набухания, мин	Степень набухания гидрогелевого материала			
0	0,527	0,190	0,135	0,105
10	0,820	0,309	0,226	0,172
20	1,042	0,396	0,289	0,220
30	1,300	0,476	0,345	0,262
40	1,775	0,618	0,449	0,341
70	2,179	0,733	0,537	0,405
100	2,852	0,913	0,668	0,501
160	3,326	1,043	0,773	0,570
220	3,473	1,099	0,814	0,597
235	0,527	0,190	0,135	0,105

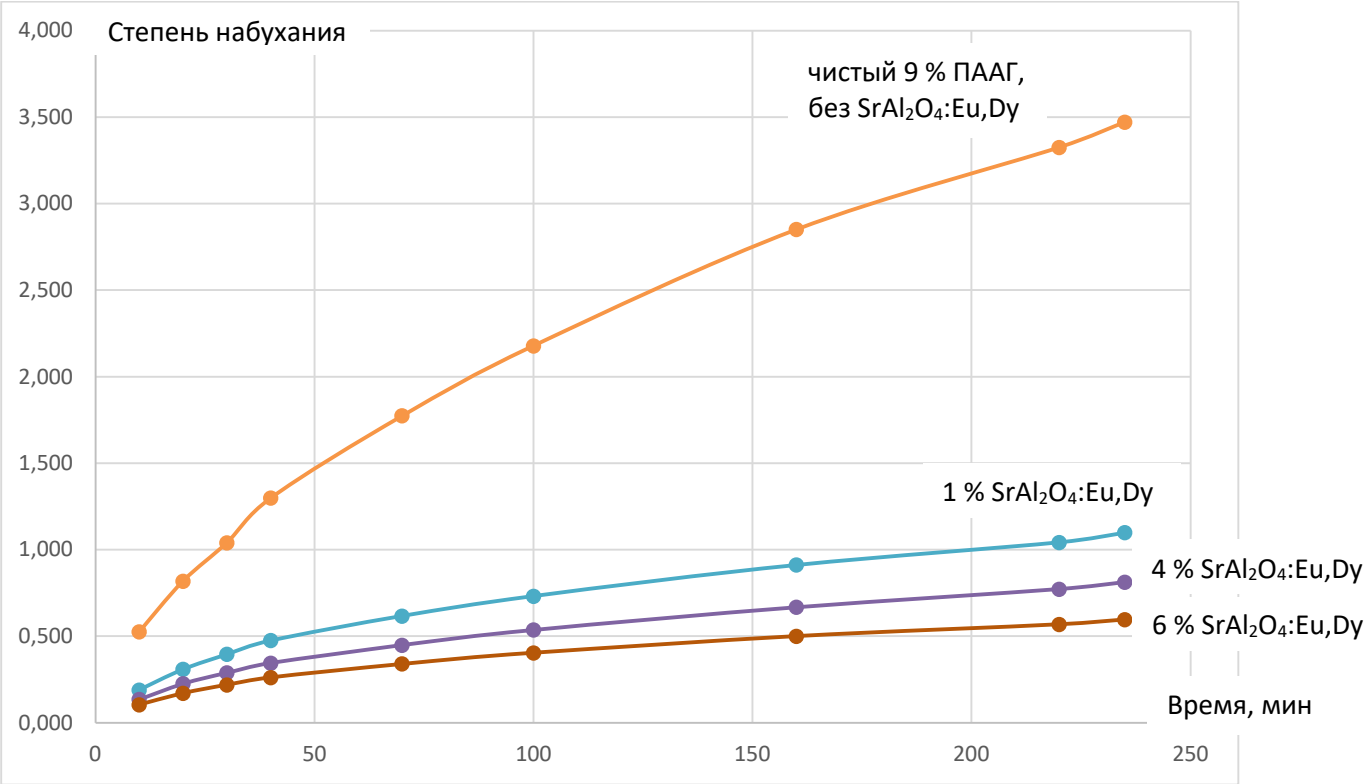


Рисунок 32 – Временная зависимость степени набухания в дистиллированной воде гидрогелевых материалов, содержащих неорганический люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в различных количествах

Из полученных графиков видно, что наиболее быстро набирает воду гидрогель без люминофора. В данном случае вода беспрепятственно проникает между сетками гидрогеля. При набухании гидрогелевых материалов, содержащих люминофор, частицы люминофора затрудняют продвижение воды в пустоты между сетками ПААГ. Скорость набухания снижается с повышением содержания неорганического люминофора в гидрогелевом материале. При этом характер набухания аналогичен для различного содержания люминофоров.

Также оценивали прирост массы для блоков гидрогелевых материалов, содержащих различное количество люминофоров, за счет процесса набухания (т. е. увеличения количества связанной воды). Испытания проводили на цилиндрических блоках массой (20,0 ± 0,1) г и диаметром основания 25 мм, набухание проводили в течение 20 дней. Результаты приведены на рисунке 33. Полученные данные подтверждают, что введение неорганических люминофоров затрудняет процесс набухания гидрогелевых материалов.

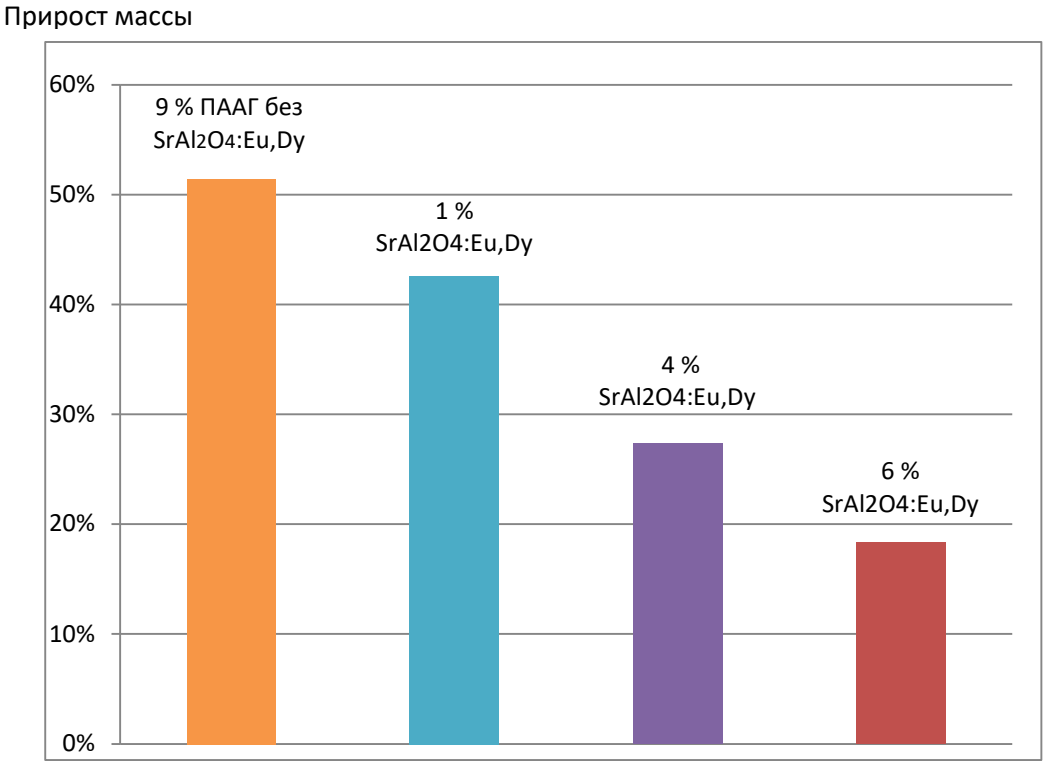


Рисунок 33 – Увеличение количества связанной воды в гидрогелевых материалах, содержащих неорганический люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в различных количествах

Таким образом, установлено, что степень набухания гидрогелевого материала снижается с увеличением содержания неорганического наполнителя (раздел 4.3.1), что свидетельствует о механическом взаимодействии частиц наполнителя с полимерными цепями и изменении упругих свойств матрицы.

Относительно степени набухания уже измельченных частиц люминесцентного гидрогелевого материала, т. е. готовой формы защитных составов «Люминофор – ПААГ», очевидно, что частицы будут набухать по-разному, в зависимости не только от конкретного наполнителя, но также от размеров частиц и их морфологических характеристик (разветвленности, отклонения от сферической формы). Ряд глубоких научных исследований степени набухания полиакриламидных гидрогелей подтверждает, что связанный со степенью набухания коэффициент диффузии воды зависит от формы образцов гидрогеля и различается для сфер, дисков и стержней [102 – 104].

В случае внедрения в промышленное использование конкретного вида состава «Люминофор – ПААГ» с определенными наполнителями и технологическими характеристиками, необходимо изучить динамику набухания частиц данного состава, контролируя распределение частиц состава по размерам во времени. На основании данных измерений может быть, например, установлен срок хранения конкретного состава.

4.3.2. Определение несвязанной воды в защитных составах «Люминофор – ПААГ»

Важным показателем качества защитных составов «Люминофор – ПААГ» является содержание несвязанной воды в составе, т. е. воды, не входящей в структуру частиц люминесцентного гидрогелевого материала (см. рисунок 3). Данный показатель позволяет оценить разбавление составов и, таким образом, относится к важным технологическим параметрам – по результатам оценки содержания несвязанной воды может быть проведена корректировка концентрации состава (разбавление или декантация) на последней стадии производства.

Для определения несвязанной воды в составах «Люминофор – ПААГ» была разработана следующая методика:

1. Отмерить цилиндром (50 ± 1) мл исследуемого состава «Люминофор – ПААГ».

2. Смочить бумажный фильтр водой и установить в воронку Бюхнера.

3. Воронку Бюхнера с бумажным фильтром установить в колбу Бунзена.

4. Отмеренное количество состава вылить в воронку Бюхнера и отфильтровать несвязанную воду в колбу Бунзена в течение первой одной минуты самотеком, затем с помощью водоструйного насоса.

5. Окончание фильтрации определить по промежутку времени между отрывом соседних капель от носика воронки. При промежутке времени между отрывом соседних капель более 15 секунд фильтрацию прекратить: выключить насос, вынуть воронку Бюхнера.

6. Полученный в колбе Бунзена фильтрат, представляющий собой несвязанную воду в составе «Люминофор – ПААГ», перелить в мерный цилиндр. С помощью цилиндра определить объем фильтрата.

7. Содержание несвязанной воды в составе рассчитать по формуле:

$$V'_{\text{несвязанной воды}} = \frac{V_{\text{несвязанной воды}}}{V_{\text{продукта}}} \times 100\ \%,$$

где $V'_{\text{несвязанной воды}}$ – объем несвязанной воды, об. %,

$V_{\text{несвязанной воды}}$ – объем несвязанной воды, мл,

$V_{\text{продукта}}$ – объем защитного состава «Люминофор – ПААГ», мл.

Проводят три параллельных измерения и за результат берут среднее значение, округленное до целого числа.

Данная методика включена в техническую документацию на ряд защитных составов серии «Люминофор – ПААГ»: технические условия, технические требования, технологические регламенты.

Результаты измерений показателя «содержание несвязанной воды» для отдельных составов серии «Люминофор – ПААГ» приведены в таблице 19. Все испытанные составы представляют собой 30 масс. %-ные водные суспензии частиц материала. Выделение несвязанной воды из составов быстрее происходит при более крупных размерах частиц гидрогелевого материала, т. к. мелкие частиц выступают в роли препятствий для воды (в частности, формируют плотный слой в нижней зоне воронки Бюхнера).

Таблица 19 – Содержание несвязанной воды в защитных составах серии «Люминофор – ПААГ»

Неорганический люминофор, содержание в гидрогелевом материале	Диаметр частиц d (0,9) защитного состава, мкм	Содержание несвязанной воды, %
Y_2O_3:Eu, 4,5 %	234	42
$MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, 6,0 %	405	50
$SrAl_2O_4$:Eu,Dy, 2,8 %	818	56
$SrAl_2O_4$:Eu,Dy, 3,5 %	1008	61

4.3.3. Определение остатка на сите

При чрезмерно большом размере частицы защитного состава «Люминофор – ПААГ» вызывают технологические затруднения при введении в бумагу: налипают на производственное оборудование, вызывают в бумажном полотне образование дыр или крупных неэстетичных полупрозрачных включений неправильной формы. Максимальный допустимый размер частиц состава зависит от толщины бумаги, от скорости БДМ и ряда других параметров, но в целом, определено, что размер частиц d(0,9) не должен превышать 1000 мкм (см. подробнее пункт 5.2).

Во избежание попадание в технологических цикл производства бумаги крупных частиц состава «Люминофор – ПААГ» был предложен показатель качества «остаток на сите», определяемый по следующей методике:

1. Отмерить цилиндром (10,0 ± 0,5) мл состава «Люминофор – ПААГ» и поместить в стакан. Затем полученный образец состава перенести на сито с металлической сеткой № 1 или № 1,25 нормальной точности по ГОСТ 6613. Номинальный размер ячейки составляет 1 мм и 1,25 мм соответственно. Выбор сита определяется техническими требованиями к размеру частиц в защитном составе.

2. Стакан промыть водопроводной водой, вылить промывную воду на сито.

3. Частицы «Люминофор – ПААГ» на сите промыть под струей водопроводной воды в течение не менее трех минут.

4. С нижней стороны сита фильтровальной бумагой удалить остаточную воду.

5. Поместить сито на лист фильтровальной бумаги и перенести под источник УФ-излучения.

6. С помощью лупы малого увеличения (в 2–4 раза) изучить частицы состава, оставшиеся на сите. Подсчитать количество частиц, размер которых превышает размер ячейки сетки сита. Количество данных частиц должно быть не более трёх.

4.3.4. Исследования люминесцентных свойств составов «Люминофор – ПААГ»

При содержании одного неорганического люминофора в качестве защитного наполнителя гидрогелевого состава определение люминесцентных свойств проводят методами, рассмотренными в пункте 2.4.5, используя различные источники УФ- или ИК-излучения. В данном случае, в качественные характеристики защитного состава «Люминофор – ПААГ» закладывают показатели «внешний вид под воздействием источника УФ- или ИК-излучения» и «длина волны максимума излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ-возбуждении». Люминесцентные свойства защитных составов «Люминофор – ПААГ» зависят от люминофоров, входящих в состав гидрогелевого материала. Таким образом, спектральные люминесцентные свойства составов

контролируют спектрометрическим анализом, определяя длины волн максимумов излучения при УФ-возбуждении в зоне, оптимальной для снятия данных максимумов.

Определенный интерес представляют защитные составы, обладающие комплексными защитными свойствами [105]. Так, были разработаны два защитных состава серии «Люминофор – ПААГ» с красным цветом УФ-люминесценции и желто-зеленым цветом послесвечения люминесцентных гидрогелевых является эффектным сочетанием с точки зрения визуальной оценки. Данные составы обладают комплексными люминесцентными свойствами за счет одновременного содержания органического люминофора, представляющего собой комплекс европия Eu^{2+} с о-фенантролином Eu^{2+}Phen, и неорганического люминофора на основе алюмината стронция, активированного европием и диспрозием $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$, Dy^{3+}.

Защитные составы серии «Люминофор (Eu^{2+}Phen, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy) – ПААГ» представляют собой 30 %-ные водные суспензии частиц гидрогелевых материалов. Содержание люминофоров в гидрогелевой матрице, а также распределение частиц люминесцентного гидрогелевого материала по размерам в составах приведено в таблице 20.

Таблица 20 – Отдельные характеристики защитных составов серии «Люминофор (Eu^{2+}Phen, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy) – ПААГ»

Защитный состав	Люминофор-наполнитель, содержание масс .% в гидрогелевой матрице		Медианный диаметр частиц, мкм		
	Органический	Неорганический	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Люминофор – ПААГ. Вар.1	Eu^{2+}Phen 0,4 %	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,8 %	98	362	726
Люминофор – ПААГ. Вар.2	Eu^{2+}Phen 0,6 %	$SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,3 %	105	370	808

Максимумы излучения обоих люминофоров-наполнителей лежат в зоне 365 нм, однако люминофоры имеют принципиально разную природу

люминесценции, что сказывается на кинетике выхода интенсивности люминесценции на максимум. Снятие спектров люминесценции составов серии «Люминофор (Eu^{2+}Phen, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy) – ПААГ» в один подход на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» приводит к существенным помехам в определении максимумов излучения одного из наполнителей. При снятии спектра люминесценции составов серии «Люминофор (Eu^{2+}Phen, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy) – ПААГ» в условиях, оптимальных для одного наполнителя, второй наполнитель идентифицируется на уровне фона.

Установлено, что оптимальными параметрами строба являются:

- задержка – 20,00 мкс, длительность – 1000 мкс для определения люминесценции органического люминофора Eu^{2+}Phen;

- задержка – 0,05 мкс, длительность – 3 мкс для определения люминесценции неорганического люминофора $SrAl_2O_4$:Eu,Dy.

Также для исключения влияния люминесценции гидрогелевой матрицы был снят спектр люминесценции суспензии частиц гидрогеля без наполнителей. Установлено, что гидрогелевая матрица не имеет собственных выраженных пиков люминесценции.

На рисунке 34 приведены спектры люминесценции защитных составов, содержащих Eu^{2+}Phen и $SrAl_2O_4$:Eu,Dy, при возбуждении УФ-излучением с длиной волны 365 нм при следующих параметрах строба:

- задержка – 20 мкс,

- длительность – 1000 мкс.

Данные спектры имеют основной характеристический пик на 617 нм, соответствующий красной люминесценции органического люминофора Eu^{2+}Phen, в то время как пик неорганического люминофора $SrAl_2O_4$:Eu,Dy вообще не идентифицируется. Влияния фоновой люминесценции собственно гидрогелевой матрицы не наблюдается.

Ряд исследований автора по разработке люминесцентных защитных составов для ценных бумаг посвящен подбору комплексов, содержащих

одновременно как органические, так и неорганические люминофоры [105 – 107]. Данное направление является перспективным, однако требует тщательного подбора компонентов и их соотношений.

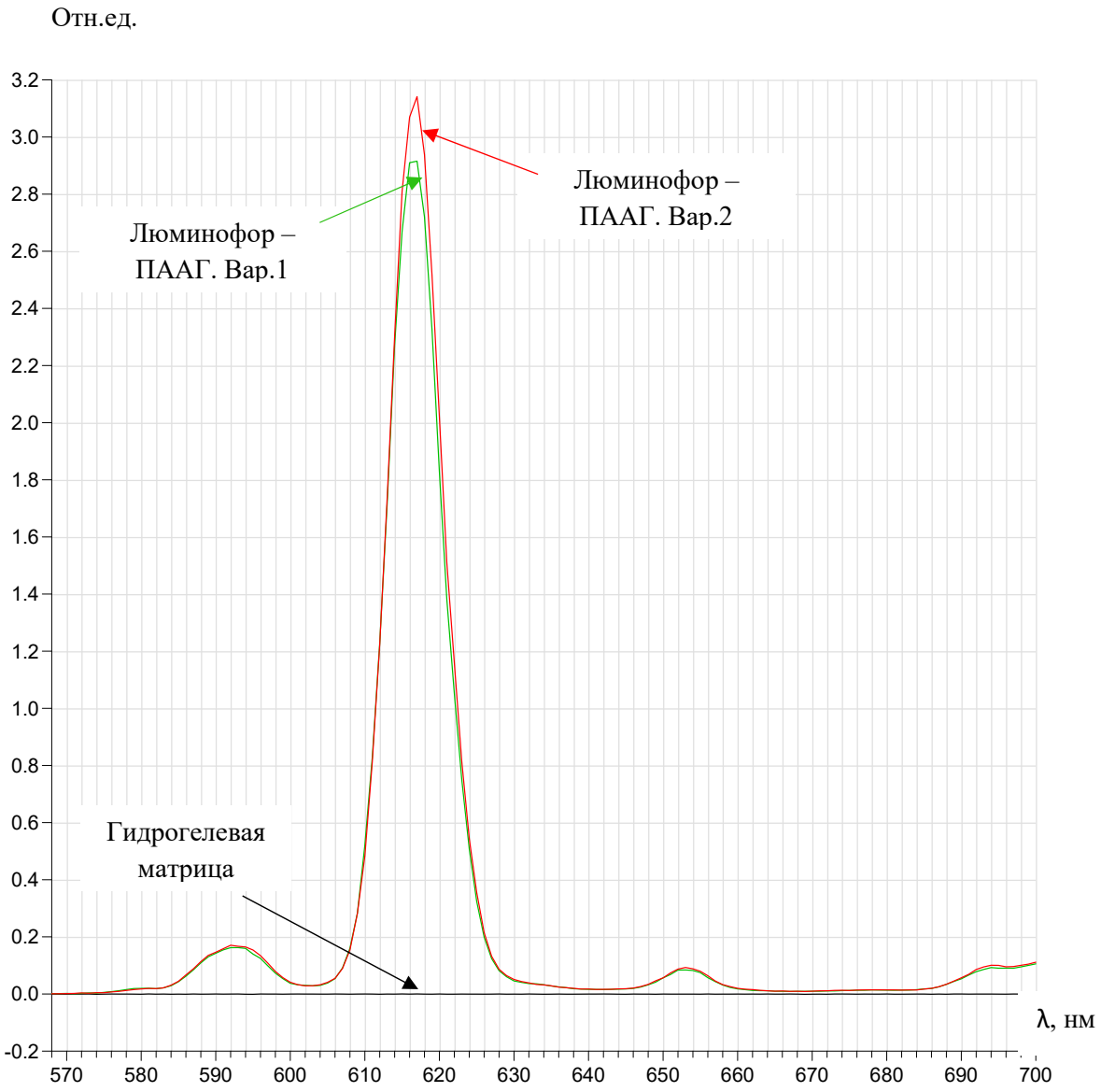


Рисунок 34 – Спектры люминесценции составов на основе ПААГ и наполнителей: органического люминофора Eu^{2+}Phen и неорганического люминофора $SrAl_2O_4$:Eu,Dy
(параметры строба: задержка 20 мкс, длительность 1000 мкс)

4.3.5. Определение дзета-потенциала составов «Люминофор – ПААГ»

Бумажная масса представляет собой гетерогенную систему: гидросуспензию целлюлозных волокон, растворенных, коллоидных и взвешенных веществ. Бумажная масса обладает электрокинетическим зарядом и большой удельной поверхностью, следовательно, в характеристике всей системы велика роль именно поверхностных явлений. Влияние данных явлений возрастает с разбавлением бумажной массы, от бассейна высокой концентрации до напорного ящика гидравлического типа [108]. На практике концентрация целлюлозных волокон в системе непосредственно перед отливом бумаги составляет (0,10 − 0,35) % для ванны сеточного цилиндра круглосеточных БДМ и около 0,5 % для напорного ящика современных плоскосеточных БДМ.

Электрокинетические параметры системы непосредственно влияют на процессы подготовки и отлива бумажной массы и во многом определяют эффективность и состав вводимых компонентов. Одним из ключевых параметров таких коллоидных систем является электрокинетический потенциал ξ, дзета-потенциал (см. также пункт 2.4.8). Известно, что целлюлозные волокна в бумажной массе обладают отрицательным дзета-потенциалом. Дзета-потенциал бумажной массы сильно зависит от вида сырья: например, дзета-потенциал хлопковых волокон составляет около –100 мВ, древесной целлюлозы – в диапазоне (– 55)… (– 30) мВ), макулатуры – порядка –15 мВ [109].

Добавки в бумажную массу суспензий, имеющих положительный дзета-потенциал, вызывают флокуляцию системы; напротив, силы отталкивания между частицами с одноименным зарядом стабилизируют суспензию [28, 30]. Сильное флокулирование бумажной массы нежелательно, так как отрицательно влияет на формование бумажной папки: приводит к плохому просвету, ухудшению печатных свойств и свойств прочности бумаги. Максимальное удержание добавок в мокрой бумажной папке достигается при нулевом дзета-потенциале [110].

Дзета-потенциал защитных составов серии «Люминофор – ПААГ» измеряли на приборе «Fiber Potential Analyzer» («AFG Analytic, GmbH»,

Германия) производящем вычисление дзета-потенциала из значений потенциала протекания, удельной проводимости и градиента давления.

Определено, что дзета-потенциал исследуемых составов «Люминофор – ПААГ», независимо от типа и концентрации содержащихся в гидрогеле неорганических люминофоров, является отрицательными и составляет –1,5 мВ. Практическим эффектом данного факта является то, что частицы разработанного люминесцентного гидрогелевого материала равномерно распределяются между целлюлозными волокнами в потоке бумажной массы, не всплывают на поверхность и не оседают в застойных зонах, не слипаются друг с другом и не способствуют образованию флоккул с целлюлозными волокнами.

В процессе разработки технологии составов на основе неорганических люминофоров и ПААГ получены следующие результаты:

1. Разработана технология синтеза водных суспензий частиц люминесцентного гидрогелевого материала на основе неорганических люминофоров и ПААГ: подобрано аппаратурное оформление, режимы и условия диспергирования). Технология позволяет получить прогнозируемый и управляемый результат по ключевому морфологическому признаку люминесцентного гидрогелевого материала – распределению частиц по размерам. Установлено, что размер частиц управляется временем, скоростью диспергирования и концентрацией дисперсионной фазы, тогда как содержание ПААГ в диапазоне 9 – 15 масс. % на гранулометрический состав существенного влияния не оказывает.

2. Определены оптимальные концентрации наполнителей (0,6 – 7,5 масс. %), обеспечивающие заданные люминесцентные качественные характеристики и равномерное распределение люминофора в объеме матрицы.

3. Процесс синтеза успешно масштабирован от лабораторных проб (50 – 100 г) до монолитных блоков массой 50 кг; получены экспериментальные и опытно-промышленные партии защитных составов.

4. Установлено, что степень набухания гидрогелевых материалов снижается с 0,5 до 0,1 с увеличением содержания люминофора 0 до 6 масс. %.

5. Разработаны методики контроля специфических показателей качества готовых составов (определение несвязанной воды и остатка на сите); показано, что дзета-потенциал суспензий демонстрирует их термодинамическую устойчивость и указывает на равномерное распределение частиц гидрогелевого материала в суспензии целлюлозных волокон бумажной массы.

6. Экспериментально подтверждено, что спектрально-люминесцентные характеристики неорганических люминофоров сохраняются в гидрогелевой матрице.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ

5.1. Лабораторные испытания по введению составов «Люминофор – ПААГ» в целлюлозную матрицу

5.1.1. Испытания составов «Люминофор – ПААГ» на устойчивость в суспензии целлюлозных волокон

Абразивность неорганических люминофоров является существенным ограничением их прямого введения в бумажную массу. В разработанном материале твердые кристаллы люминофора экранированы эластичной матрицей ПААГ, что снижает риск механического воздействия на бумагоделательное оборудование [111, 112]. Для практического применения было необходимо подтвердить устойчивость гидрогелевого носителя к сильному разбавлению и длительному перемешиванию, характерным для бумажного производства.

Защитные составы с содержанием частиц гидрогелевого материала 30 % испытывали при разбавлениях от 1 : 3 до 1 : 1000 в воде и суспензии целлюлозных волокон концентрацией 0,2 – 0,5 % а.с.в., перемешивали 3 – 8 ч при 300 – 500 об/мин и затем выдерживали 5 суток. Все исследованные составы с неорганическими люминофорами сохранили устойчивость к разбавлению и перемешиванию. Для составов с органическими люминофорами на основе комплексов Eu^{2+} или Tb^{3+} при высоких разбавлениях 1 : 100 – 1 : 1000 наблюдалось снижение или исчезновение люминесцентных свойств части материала. Полученные данные подтверждают преимущество неорганических люминофоров и пригодность ПААГ в качестве их носителя в технологическом потоке производства бумаги.

5.1.2. Сравнительная оценка введения неорганических люминофоров в дисперсном виде и на носителе ПААГ

При введении состава «Люминофор – ПААГ» в бумаге формируются отдельные люминесцирующие включения размером до ≈1000 мкм, хаотически распределенные по толщине листа. Подобный защитный признак создает эффект

«звездного неба» [98, 113]. Частицы располагаются на разной глубине и в различной степени перекрываются целлюлозными волокнами (рисунок 35), что затрудняет имитацию эффекта полиграфическими способами.

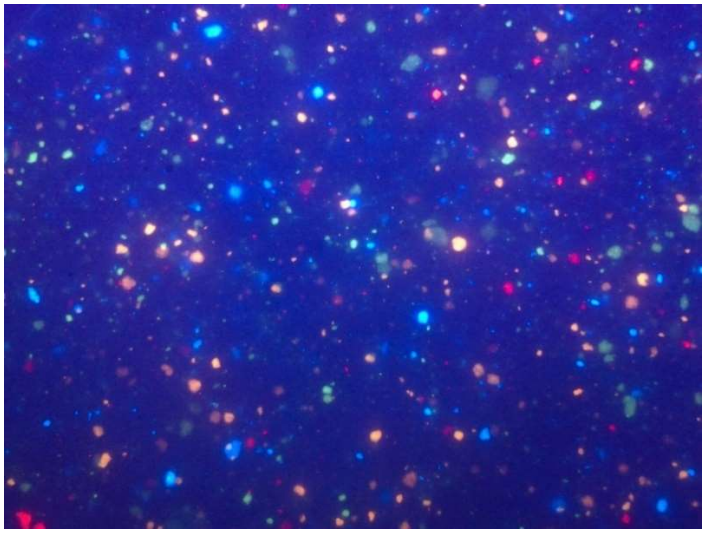
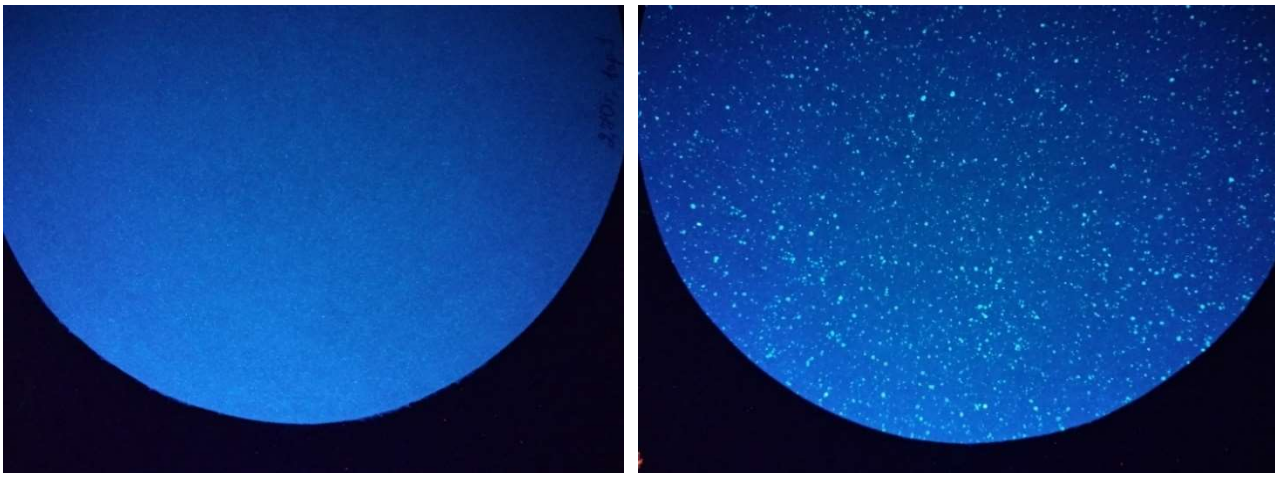


Рисунок 35 – Образец бумаги с ассортиментом защитных составов серии «Люминофор – ПААГ»

Сравнение одинаковой дозировки $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy 0,3 кг/т а.с.в. показало, что при введении люминофора в дисперсном виде частицы распределяются равномерно и формируют преимущественно общий фон люминесценции. При использовании гидрогелевого носителя люминофор локализован в отдельных областях, поэтому включения значительно более контрастны и визуально различимы (рисунок 36).



а) б)

Рисунок 36 – Образцы бумаги с люминофором $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy в дозировке 0,3 кг/т а.с.в.: а) в дисперсном виде, б) в составе «Люминофор (4 %) – ПААГ»

Таким образом, ПААГ выполняет не только технологическую функцию носителя, но и формирует качественно новый визуальный защитный признак.

5.1.3. Исследования элемента защиты на основе состава «Люминофор – ПААГ» в бумаге методом СЭМ

При повышенном содержании тяжелого неорганического наполнителя возможно механическое выбивание отдельных частиц люминофора из гидрогелевой матрицы при диспергировании. Эффект отмечался для $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, $SrAl_2O_4$:Eu,Dy и Y_2O_3:Eu преимущественно при содержании более 4,5 масс. %. Таким образом, тяжелые наполнители целесообразно вводить в минимальной дозировке, обеспечивающей надежную визуальную идентификацию. Для $SrAl_2O_4$:Eu,Dy достаточной оказалась концентрация 2,8 масс. %, при которой люминесценция уверенно определяется, при этом отдельных частиц люминофора вне гидрогелевой области не наблюдается.

Распределение $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в ПААГ исследовали методом растровой электронной микроскопии при ускоряющих напряжениях 10 и 30 кВ. Сопоставление поверхностных и более глубоких слоев показало одинаковое распределение частиц люминофора по размерам, что свидетельствует об их равномерном распределении в объеме гидрогеля. После введения в бумагу обезвоженная полимерная сетка ПААГ прочно переплетается с целлюлозными волокнами и локализует неорганический люминофор в структуре листа (рисунок 37). Удаление люминофора без разрушения бумаги становится практически невозможным. Фиксация обеспечивается механическим сцеплением ПААГ с фибриллированными целлюлозными волокнами, капиллярным удержанием в зонах контакта и формированием межфазных границ «целлюлоза – полиакриламид – неорганический люминофор».

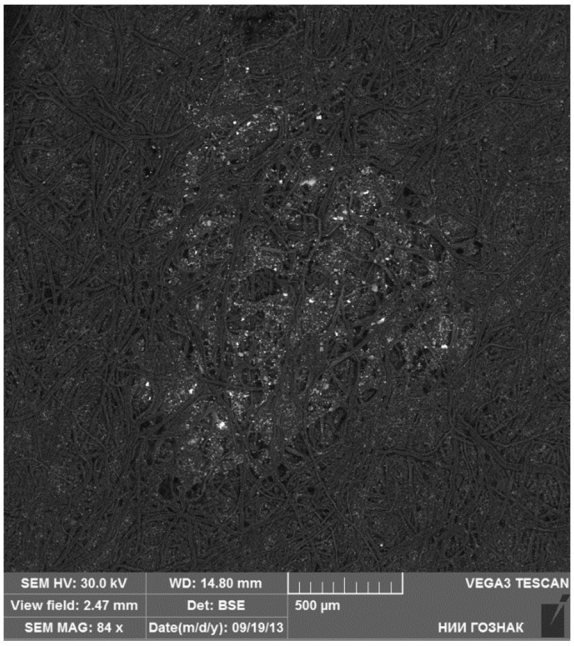


Рисунок 37 – Бумага с частицей защитного состава «Люминофор – ПААГ»

5.2. Испытания составов «Люминофор – ПААГ» при введении в целлюлозную матрицу в условиях промышленного производства бумаги

5.2.1. Требования к защитным наполнителям применительно к общей технологической схеме производства бумаги

Технологический процесс включает подготовку и разбавление бумажной массы, ее очистку, подачу на сетку БДМ, формование, прессование, сушку и отделку. Для защитных наполнителей существенны устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, отсутствие абразивности и флокуляции, совместимость с бумажной массой по pH, термостойкость и высокое удержание в листе. Температура сушильных цилиндров может достигать 137 °C [27–29, 114], а плотные неорганические частицы при прямом введении способны повреждать оборудование или удаляться на стадии очистки как тяжелые загрязнения [115].

Составы «Люминофор – ПААГ» представляют собой водные суспензии эластичных деформируемых частиц, не обладающих липкостью и абразивностью и имеющих плотность, близкую к воде. Для совместимости с бумажным производством для состава целесообразно нормировать pH в

диапазоне 5,5–9,0. Оценка подсеточной воды в ходе испытаний показала практически полное удержание гидрогелевых частиц в структуре бумаги: в большинстве проб они не обнаруживались, в отдельных случаях выявлялись лишь единичные частицы менее 80 мкм.

5.2.2. Подбор дозировок и способов введения защитных составов «Люминофор – ПААГ» в целлюлозную матрицу

Дозировка определяется стоимостью наполнителя, форматом защищаемого изделия, размером частиц и требуемой насыщенностью визуального эффекта. В опытных и промышленных выработках были исследованы составы с d(0,9) до 2500 мкм, преимущественно до 1000 мкм, в дозировках 3 – 250 кг/т а.с.в.

Составы «Люминофор – ПААГ» могут вводиться в товарном виде или после разбавления водой либо бумажной массой. Были опробованы дозирование в нижний и верхний машинные бассейны, ванну сеточного цилиндра, напорный ящик, технологический желоб, а также локальное полосовое нанесение между слоями бумажного полотна.

Принципиальным преимуществом гидрогелевого носителя является его эффективная плотность около 1,05 г/см3, близкая к плотности воды. Поэтому частицы «Люминофор – ПААГ», в отличие от дисперсных неорганических пигментов, не удаляются вихревыми очистителями как тяжелые загрязнения и сохраняют седиментационную устойчивость в бумажной массе.

Установлены ограничения по размеру частиц. В стандартной бумаге массой 85 – 90 г/м^2 частицы менее 700 мкм практически не обнаруживаются в видимом свете и на ощупь; при размере более 700 мкм появляются «сквозные окна», а свыше 1000 мкм они могут восприниматься как дефект [116].

В целом, наиболее целесообразно вводить состав непосредственно перед выходом массы на сетку — в напорный ящик или ванну сеточного цилиндра. Использование технологии не требует модернизации основного оборудования бумажной фабрики.

5.2.3. Выработки бумаги с защитными составами «Люминофор – ПААГ» на бумагоделательных машинах в условиях производства

Результаты исследований применения разработанных гидрогелевых составов апробированы при изготовлении защищенных бумаг. В 2014 – 2021 гг. опробовано 19 модификаций составов, различавшихся типом люминофоров и гранулометрическим составом.

Внешний вид бумаги с элементом защиты, результаты испытаний смесовых составов «Люминофор – ПААГ» (использование нескольких составов), и комплексных составов «Люминофоры – ПААГ» при введении в гидрогелевую матрицу в виде конкретных примеров приведены в приложении Б.1; результаты испытаний бумаги с элементом защиты на светостойкость, оценка влияния элемента защиты на основные показатели качества бумаги, результаты испытаний бумаги с элементом защиты в процессе печати приведены в приложении Б.2, Б.3.

В ходе разработки технологии введения неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе в целлюлозную матрицу сделаны следующие выводы:

1. Защитные составы «Люминофор — ПААГ» сохраняют устойчивость в суспензии целлюлозных волокон при различных степенях разбавления и длительном перемешивании; составы на основе неорганических люминофоров демонстрируют высокую стойкость в технологическом потоке бумажного производства.

2. Введение неорганических люминофоров в целлюлозную матрицу с использованием ПААГ обеспечивает принципиально новый визуальный защитный признак – неоднородное хаотическое распределение люминесцирующих частиц («звездное небо»), в отличие от равномерного фона при дисперсном внесении.

3. Методом СЭМ подтверждено равномерное распределение частиц неорганических люминофоров в объеме гидрогелевой матрицы и их надежное

закрепление в структуре бумаги обезвоженной полимерной сеткой ПААГ и целлюлозными волокнами.

4. Установлено, что введение неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе в целлюлозную матрицу в дозировке 3 – 250 кг /тонну а.с. волокна не приводит к ухудшению физико-механических и печатно-технологических свойств полученной бумаги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам научно-исследовательской и технологической работы, в соответствии с поставленными целями и задачами, получены следующие результаты и сделаны выводы:

1. Разработана технология введения неорганических люминофоров (фотолюминофоры, люминофоры с послесвечением, антистоксовые люминофоры) в водную суспензию целлюлозных волокон при производстве бумаги, позволяющая сохранить спектральные характеристики люминофоров, повысить степень удержания неорганических люминофоров в целлюлозной матрице. Разработанная технология введения в целлюлозную матрицу заключается в использовании гидрогеля в качестве матрицы- носителя люминофоров с получением суспензии промежуточного материала «неорганический люминофор – ПААГ». При этом неорганические люминофоры не подвергаются механическому измельчению, что способствует сохранению их исходных люминесцентных свойств.

2. Установлено, что частицы люминесцентного гидрогелевого материала в процессе производства бумаги обезвоживаются, деформируются и в готовом продукте представляют собой матрицу в виде полимерных сеток, переплетенных с целлюлозными волокнами, с распределенными в них неорганическими люминофорами. Использование предложенной технологии введения неорганических люминофоров в суспензию целлюлозных волокон позволяет достичь новых визуальных эффектов в бумаге (эффект «звездного неба»).

3. Определены критерии выбора неорганических люминофоров и диапазонов их концентраций для введения в целлюлозную матрицу: pH водной суспензии, распределение частиц по размерам, гидролитическая устойчивость, люминесцентные свойства и т.д.). Установлены оптимальные значения данных критериев для введения в матрицу полиакриламидного гидрогеля:

- pH водной суспензии с массовой долей 10 % должна не превышать 8 единиц;

- люминофоры должны обладать термической стойкостью и выдерживать не менее 30 минут при температуре гидрогелевого блока не менее 80 °С;

- размер частиц d_{90} должен не превышать 25 мкм;

По результатам проведенных комплексных исследований выбраны 6 неорганических люминофоров, пригодных для синтеза гидрогелевого материала (ZnS:Ag, $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn, Y_2O_3:Eu, Y_2O_2S:Yb,Er, а также $SrAl_2O_4$:Eu,Dy и (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy с поверхностной обработкой из легкоплавкого стекла).

4. Зафиксирована стабильность люминофоров в гидрогелевом материале, рассмотрены влияние природы и количества люминофоров на степень набухания гидрогелевого материала, а также морфология частиц суспензии. Определено, что оптимальные диапазоны концентраций неорганических люминофоров в гидрогелевой матрице составляют (0,6 – 7,5) масс. % в зависимости от спектральных характеристик люминофоров.

5. Разработанная технология получения блока люминесцентного гидрогелевого материала обеспечивает равномерность распределения люминофоров в объеме и технологичность материала при дальнейшей обработке (диспергировании). Максимальная изготовленная масса блока люминесцентного гидрогелевого материала составила 50 кг. Выбраны условия и режимы диспергирования; концентрация полиакриламида 9 – 12 % масс., разбавление водой от 1:10 до 1:5, скорость диспергирования 4500 – 7000 об/мин, время 1 – 16 мин. Установлена оптимальная концентрация частиц люминесцентного гидрогелевого материала в защитном составе, составляющая 30 % масс., что обеспечивает технологичность изготовления защитного состава и его использования в производстве бумаги.

6. Проведены лабораторные испытания по введению новых защитных составов в целлюлозную массу и 14 производственных испытаний на бумажных фабриках. Опробованы различные точки дозирования и способы введения защитных составов. В производственных условиях бумажных фабрик апробировано 19 модификаций защитных составов, различающихся

наполнителями (неорганическими люминофорами) и распределением частиц по размерам, в том числе, опробованы смесовые и комплексные защитные составы для достижения разнообразных защитных эффектов в бумаге.

Показано, что максимальный размер частиц люминесцентного гидрогелевого материала в защитном составе должен не превышать 1000 мкм, что гарантированно не ухудшает прочностные характеристики и внешний вид бумаги и не вызывает технологических затруднений при ее производстве.

Отработанные технологические приемы и методики синтеза гидрогелевых материалов не ограничиваются исключительно неорганическими люминофорами и могут быть использованы для создания защитных составов с различными наполнителями, в том числе, с композицией нескольких наполнителей разного типа в одном составе. Возможно расширение спектра применяемых люминофоров. Данное направление работ является перспективным для дальнейших исследований.

Список литературных источников

1. Мурашкевич А.Н. Технология неорганических люминофоров, Ч.1 // БГТУ, Минск – 2021 – 114 с.
2. Черных В.Я., Вершинин М.В. Практика применения люминесценции в определении подлинности денежных знаков, ценных бумаг, документов, удостоверяющих личность, и возможности специальных технических средств // Сборник тезисов научно-практического семинара «Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве» – ФГУП ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт» – Москва – 2018 – с. 34 – 35.
3. Патент RU 2766111, дата публикации 08.02.2022 «Состав для контроля подлинности носителя информации», патентообладатель АО НПП «Интеграл»
4. Самченко Ю.М. и др. Синтез и спектральная идентификация гидроксилапатитсодержащих гидрогелевых нанокомпозитов для протезирования костной ткани // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine – 2009 – № 8 – с. 140 – 145.
5. Лопатин В.В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине // Научный мир – 2004 – 264 с.
6. Шварева Г.Н. Суперабсорбенты на основе мет(акрилатов), аспекты их использования // Пластические массы –1996 – № 3 – с. 32 – 35.
7. Патент RU 2189382, дата публикации 20.09.2002 «Влагонабухающий почвенный кондиционер и способ его получения», патентообладатель Благотворительный фонд «Возрождение садов на Руси»
8. Ихтиярова Г.А., Нуритдинова Ф.М., Курбонова Ф.Н. Получение гидрогеля на основе бетонитовой глины и акриламида // Сборник трудов Бухарского государственного университета – № 12 (30) – 2016 – с .16 – 17.
9. Кудайбергенов С.Е., Жумалы А.А. и др. Получение и свойства композиционных материалов на основе гидрогеля полиакриламида и природных минералов для очистки внутренней полости трубопровода //

Журнал «Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов» – Казань – № 1 (21) – 2016 – с. 44 – 49.

10. Патент RU 2536215, дата публикации 20.12.2014 «Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная бумага и ценный документ», патентообладатель АО «Гознак»
11. Патент US 7198732, дата публикации 03.04.2007 «Rare earth metal compounds and mixtures of these», патентообладатель «Honeywell International Inc.»
12. Патент RU 2570670, дата публикации 10.12.2015 «Защитный признак», патентообладатель «Гизеке Унд Девриент ГМБХ (DE)»
13. RU 2581882, дата публикации 18.12.2014 «Маркирующая композиция и способ маркировки и идентификации ценного документа», патентообладатель АО «Гознак»
14. RU 2388054, дата публикации 27.04.2010 «Ценный документ с люминесцентными свойствами», патентообладатель «Гизеке Унд Девриент ГМБХ (DE)» и «Банк Де Франс (FR)»
15. Патент RU 2235021, дата публикации 10.09.2002 «Носитель информации с оптически переменной структурой», патентообладатель АО «Гознак»
16. Маресин В. М. Защищенная полиграфия: справочник / Маресин В. М. – М. – Моск. Гос. Ун-т печати – 2012 – 639 с.
17. Вашкевич Н.А. Систематизация средств защиты документов от подделки // Сборник Вопросы криминологии, криминалистики и судебной экспертизы – Минск – 2017 – 103 с.
18. Суходоев А.А., Люминесцентные материалы как элементы защиты от подделок // Сборник тезисов научно-практического семинара «Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве» – ФГУП ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт» – Москва – 2018 – с. 23 – 24.
19. Комлев И.В. Синтез и исследование органических люминофоров и других функциональных соединений для современных световых технологий,

диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, РХТУ – 2016 – 426 с.

20. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры – М, Химия 1984 – 336 с.
21. Ковалев Я.Н. и др. Светящиеся краски. Luminous paints // Contruction Science & Engineering – 2010 – с. 76 – 84.
22. Curtis C. E., Tharp A. G. Ceramic properties of europium oxide // Journal of The American Ceramic Society – 1959 – Vol. 42, № 3 – p. 151 – 156.
23. Паспорт качества на УФ-люминофор UVA-618R-85, ООО «Сили»
24. Resch-Genger U. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // Nat. Methods. Nature Publishing Group – 2008 – Vol. 5, № 9 – p. 763 – 775.
25. Eggeling C. Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single-molecule detection: Evidence of two-step photolysis // Anal. Chem. ACS Publications – 1998 – Vol. 70, № 13 – p. 2651 – 2659.
26. Beer D., Weber J. Photobleaching of organic laser dyes // Opt. Commun. Elsevier – 1972 – Vol. 5, № 4 – p. 307 – 309.
27. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы // Под ред. Осипова П.С. СПб: Политехника – 2003 – 424 с.
28. Иванов С.Н. Технология бумаги – Школа бумаги – М. – 2006 – 696 с.
29. Фляте Д.М. Свойства бумаги – Лесная промышленность – М. – 1986 – 680 с.
30. Асабина Е.А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов – Нижний-Новгород: НГУ – 2012 – 65 с.
31. Козьменко М.В. Фотолюминесценция кристаллофосфоров на основе щелочноземельных сульфидов, диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. Наук. М.: МГУ –1975 – 146 с.
32. Патент RU 2057782, дата публикации 04.10.1996 «Состав для скрытой записи информации и способ скрытой записи информации», патентообладатель Институт химической физики в Черноголовке
33. Jorgensen C.H., Pappalardo R., Rittershaus E. / /Zeitschr. Fur Naturforsch. – 1965 – Vol. 20a – p. 54.

34. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я. и др. Неорганические люминофоры – Химия – Ленинградское отделение – 1975 – 192 с.
35. Каплянский В.А., Медведев В.Н., Феофилов П.Н. Оптика и спектроскопия – 1963 – Том 14, № 3 – с. 664 – 667.
36. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел – Екатеринбург, Изд. Уральского университета – 2017 – 132 с.
37. Манаширов О.Я. и др. Состояние и перспективы разработок анистоксовых люминофоров для визуализаторов ИК-излучения из области 0,8 – 13 мкм // Неорганические материалы – 1993 – Том 29, № 10 – с. 1322 – 1235.
38. Патент RU 2390535, дата публикации 27.05.2010 «Инфракрасный люминофор на основе оксисульфида иттрия», патентообладатель ООО НПФ «ЛЮМ»
39. Патент RU 2401860, дата публикации 20.10.2010 «Многофункциональный антистоксовый люминофор с длительным послесвечением на основе оксисульфида иттрия», патентообладатель ООО НПФ «ЛЮМ»
40. Патент US 4830875, дата публикации 16.05.1989 «Photoluminescent materials and associated process and infrared sensing device», патентообладатель «Quantex Corp. (USA)»
41. Патент US 4857228, дата публикации 15.08.1989 «Phosphors and methods of preparing the same», патентообладатель «Sunstone Inc. (USA)»
42. Патент RU 2108355, дата публикации 10.04.1998 «Неорганический пигмент на основе сульфида металла и способ его получения», патентообладатель Институт неорганической химии СО РАН
43. Патент RU 2571913, дата публикации 27.12.2015 «Способ получения люминофоров на основе сложных сульфидов щелочноземельного и редкоземельного металлов», патентообладатель ЗАО НПФ «Люминофор»
44. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц // Успехи химии – 2004 – том 73, № 5 – с. 542 – 558.

45. Котова А.В. и др. Влияние параметров сшитой полиакриловой матрицы на процесс ее импрегнирования фотоактивными соединениями в сверхкритических флюидных средах // Высокомолекулярные соединения. Серия А – 2010 – том 52, № 5 – с. 805 – 814.
46. Западинский Б.И. и др. Влияние строения сетчатой матрицы на процесс образования наночастиц золота при фотовосстановлении его солей в растворах акриловых олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – 2013 – том 55, № 1 – с. 99 – 110.
47. Западинский Б.И. и др. УФ-индуцированный процесс формирования наноразмерных частиц золота в трехмерной полимерной матрице // Химическая физика – 2010 – том 29, № 10 – с. 97 – 106.
48. Иваницкий А. Е., Колчев М. Л., Буценко Е. С. Особенности люминесцентных свойств композиций полимер – люминофор с гомогенным распределением в полимерной матрице // Вестник ТГПУ, раздел «Химия» – 2013 – № 8 (136) – с. 149 – 153.
49. Патент RU 2635128, дата публикации 09.11.2017 «Бикомпонентное извитое окрашенное полимерное волокно для защиты бумаги от подделки», патентообладатель АО «Гознак»
50. Патент RU 59077, дата публикации 10.12.2006 «Окрашенное химическое волокно для защиты бумаги от подделки», патентообладатели ФГУП «ВНИИСВ», НИИ Гознака
51. Патент RU 2402658, дата публикации 27.10.2010 «Бумага с секретом, включающая в себя окрашенные волокна с секретом, имеющие зависимые от длины волны изменения колориметрической характеристики, и способ ее получения», патентообладатель «KOREA SEKJURITI PRINTING EhND MAJNTING KORP.» (KR)
52. Патент RU 2190716, дата публикации 10.10.2002 «Способ изготовления защитного волокна, защитное волокно и защищенная от подделки бумага», патентообладатель «KOREA SEKJURITI PRINTING EhND MAJNTING KORP.» (KR)

53. Патент FR 2478695, дата публикации 19.10.1984 «Security paper incorporating dispersed luminescent particles – visible only in UV light, prepd. by adding particles suspension to finished pulp», патентообладатель «Aussedat Rey SA» (FR)
54. Патент FR 2978461, дата публикации 01.02.2013 «Security substrate and method of authenticating and evaluating falsification attempts», патентообладатель «ArjoWiggins Security SAS» (FR)
55. Патент EP 1074599, дата публикации 12.10.2005 «Fluorescent granules, method for preparing the same and paper for preventing forgery using the fluorescent granules», патентообладатель «Nippon Starch Chem. Co., Ltd» (JP)
56. Патент FR 2970716, дата публикации 27.07.2012 «Safety paper infalsifiable to solvents», патентообладатель «Honnorat Recherches and Services» (FR)
57. Максимова Ю.Г., Максимов А.Ю., Демаков В.А., Будников В.И. Влияние гидрогелей полиакриламида на микрофлору почвы // Вестник Пермского университета – Экология – Вып. № 1 (1) – 2010, с. 45 – 49
58. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Журнал «Высокомолекулярные соединения», Серия А – Том 51, № 7 – 2009 – с. 1075 – 1095
59. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Композиционные гели полиакриловой кислоты с бетонитовой глиной и их свойства // Химия и биология: электрон. Научн. Журн. – 2016 – № 11 (29) – с. 3 – 7
60. Guowei D., Adriane K., Chen X.Z., Jie C., Yinfeng L. // Int. J. Pharm. 2007 – Vol. 328, № 1 – p. 78
61. Menager C., Sandre O., Mangili J., Cabuil V. // Polymer – 2004 – Vol. 45, № 8 – p. 2475
62. Xiang Y., Chen D. // European Polymer Journal – 2007 – Vol. 43, № 10, p. 4178
63. Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., Bajpai S.K. // Journal Colloid Interface Science – 2007 – Vol. 315, № 1 – p. 389
64. Murthy P.S.K., Mohan Y.M., Varaprasad K., Sreedhar B.K., Raju M. // Journal Colloid Interface Science – 2008 – Vol. 318, № 2 – p. 217

65. Pasqui D., De Cagna M., Barbucci R., Polysaccharide Based Hydrogels: The Key Role of Water in Affecting Mechanical Properties // Polymers– 2012– № 4 – p. 1517 – 1534
66. Omidian H., Park K. Introduction to Hydrogels In Biomedical Applications of Hydrogels Handbook // Ottenbrite, R.M., Ed.; Springer: London, UK – 2010 – p. 1–16
67. Mohammad J. Superabsorbent Polymer Materials: A Review // Iranian Polymer Journal – Vol. 17, № 6 – 2008 – p. 451 – 477
68. Van Soest J.J.G. The Development of Biopolymer-Based Nanostructured Materials: Plastics, Gels, IPNs and Nanofoams // Agrotecnology and Food Innovations – 2009 – p. 288 – 301
69. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, под ред. Аскадского А.А. – Научный мир – М. – 2007 – 574 с.
70. Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Яшкарова М.Г. Композиционные гидрогелевые материалы // Семей – 2011 – 148 с.
71. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical and swelling/de-swelling properties // Adv.Mater – 2002 – Vol. 14, p.1120 – 1124
72. Валуев И.Л. и др. Исследование свойств гидрогелей на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Вестн. Моск. Ун-та., серия 2 – Химия – 2003 – Том 44, № 2 – с. 149 – 152
73. Патент RU 2067873, дата публикации 20.10.1996 «Биосовместимый гидрогель», патентообладатель Малое внедренческое предприятие «Интерфалл»
74. Chrambach A, Rodbard D. Polyacrylamide gel electrophoresis // Science – 1971 – № 172 (982) – p. 440 – 451
75. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов – Химия – Л. – 1986 – 160 с.
76. Глаголев Н.Н., Шашкова В.Т., Аксенова Н.А. и др. Влияние солюбилизации на функциональные свойства фотоактивных соединений в полимерных

матрицах // Сборник тезисов симпозиума «Нанофотоника» – Черноголовка – 2007 – с. 77

77. Серов И.В. и др. Композиционные материалы на основе целлюлозы с наночастицами монтмориллонита, полученные из водно-щелочных растворов // Материалы II всероссийской научно-практической интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе» – ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет – Петрозаводск, 2016 – с. 124 – 125
78. Самченко Ю.М., Болдескул И.Е., Суходуб Л.Б., Данильченко С.Н., Береза Л.И., Ульберг З.Р., чл.-корр. НАН Украины Суходуб Л.Ф. Синтез и спектральная идентификация гидроксилапатитсодержащих гидрогелевых нанокомпозитов для протезирования костной ткани // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2009 – № 8 – с. 140 – 145
79. Yuan C., Rhoades E., Heuer D.M., Saha S., Lou X.W., Archer L.A. Comprehensive Interpretation of Gel Electrophoresis Data // Analytical Chemistry – 2006 – № 17 (78) – p. 6179 – 6186
80. Патент US 4625001, дата публикации 25.11.1986 «Method for continuous production of cross-linked polymer», патентообладатель «Ниппон Сокубаи Кагаку Когио Ко, Лтд.» (JP)
81. Патент RU 2076873, дата публикации 10.04.1997 «Способ получения порошкообразных полимеров акриламида», патентообладатель Саратовский филиал НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина
82. Патент RU 2031097, дата публикации 20.03.1995 «Способ получения полиакрилового геля», патентообладатель «Ниппон Сокубаи Кагаку Когио Ко, Лтд.» (JP)
83. Dmitriev I., Kuryndin I., Bobrova N., Smirnov M. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide // Materials Today Communications – Vol. 4 – 2015 – p. 93 – 100

84. Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида – ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» – Саратов – 2014 – 67 с.
85. Успенская М.В. Сенсорные материалы на основе гидрогелей: учеб. пособие – С.-Пб.: Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО – 2012 – 96 с.
86. Медведева С.А. Химия и физика соединений $A^{II}B^{VI}$ (пер. с английского). М.: Мир – 1970 – 624 с.
87. Хамзин И.Р. и др. Инициирующая система для полимеризации винилхлорида // Фундаментальные исследования – № 5 – 2017 – с. 88 – 92
88. Михайлов М.М. Влияние размерного фактора на интенсивность люминесценции фотолюминофоров // Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» – Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН – 2014. – № 11 – 67 с.
89. Schwartz D.C., Koval M. Conformational Dynamics of Individual DNA Molecules During Gel Electrophoresis // Nature – 1989 – № 338 (6215) – p. 520 – 522
90. Селезнев С.А., Голота А.Ф., Пивнева С.П. Кислотно-основные свойства поверхности люминесцентных соединений сульфидов кальция и стронция // Журнал «Бутлеровские сообщения» / Статья по материалам доклада на Международном научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015». Исследование новых материалов. Физическая химия. – 2015 – Том 41, № 1 – с. 152 – 158
91. Макаренков Д.А., Бухрякова В.А., Назаров В.И., Евдокимова К.С. Критерии выбора неорганических люминофоров при отработке технологии получения функционального гидрогеля // Вестник технологического университета КНИТУ. – 2026 – Том 29, № 4 – с. 57 – 63
92. Фёдорова Е.М., Миловидов В.Н., Бухрякова В.А. и др. Композиционные материалы на основе акриламидного гидрогеля для защиты подлинности

ценных бумаг // Все материалы. Энциклопедический справочник. Наука и технологии. – 2016 – № 3 – с. 31 − 38

93. Бухрякова В.А., Салыкин С.Ю. Разработка технологии получения суспензии частиц гидрогеля с неорганическим наполнителем // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: сб. тезисов Межд. науч.-техн. конф. мол. уч. – Респ. Беларусь, Могилев, 2019 – с. 74
94. Макаренков Д.А., Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А. и др. Исследование процесса получения суспензии частиц композиционного гидрогелевого материала // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2020 – № 4 (91). – с. 123 – 137
95. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела – М.: Мир – 1980 – 489 с.
96. Макаренков Д.А., Назаров В.И., Бухрякова В.А. и др. Особенности технологии получения полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных наполнителей // Промышленные процессы и технологии. – 2023 – Т. 3. № 2 (9). – с. 18 – 32
97. Chongfeng G., Benli Ch., Mingmei W., Qiang S. Oxide coating for alkaline earth sulfide based phosphor // Journal of luminescence – 2003 – Vol. 105 – p. 121 – 126
98. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов – Л.: Химия – 1986 – 160 с.
99. Патент RU 2734607, дата публикации 21.10.2020 «Установка для производства частиц композиционного гидрогелевого материала», патентообладатель НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА»
100. Макаренков Д.А., Назаров В.И., Бухрякова В.А. и др. Разработка технологии получения суспензии частиц гидрогеля с неорганическим наполнителем // Вторые международные Косыгинские чтения: Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование: Сб. науч. трудов Межд. науч.-техн. симпозиума. – Москва, 2019. – с. 117 – 119

101. Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А., Архипов К.С., Макаренков Д.А. Особенности разработки композиционных материалов на основе полиакриламидных гидрогелей и люминофоров // Приоритетные развития науки и технологий: доклады XXIX межд. науч.-практ. конф. – Тула, 2021 – с. 200 – 201
102. Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г. Набухание полиакриламидных гидрогелей медицинского назначения // Высокомолекулярные соединения, Серия А – Том 47, № 7 – М. – 2005 – с. 1187
103. Li Y., Tanaka T. // The Journal of Chemical Physics – 1990 – Vol. 92, № 2 – p. 1365
104. Peters A., Candau S.J. // Macromolecules – 1988 – Vol. 21, № 7 – p. 2278
105. Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А. Повышение устойчивости органических люминофоров в составах на основе гидрогелей // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. мат.-в 2-й науч.-техн. конф. – Москва, 2020 – с. 118
106. Макаренков Д.А., Бухрякова В.А. Разработка технологии производства полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных материалов // LUMOS-2024: сб. тезисов первой Всерос. конф. по люминесценции с межд. уч. – Москва, 2024 – с. 267
107. Макаренков Д.А., Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А. и др. Особенности синтеза композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и органических и неорганических люминофоров // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2023 – № 4 (76). – с. 84 – 88
108. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья – СПб – 2009 – № 1 – с. 177 – 184
109. Шабиев Р.О., Смолин А.С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие // СПбГТУРП – СПб – 2012 – 80 с.

110. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учебное пособие СПбГТУРП, часть 2 – СПб – 2013 – 70 с.
111. Бухрякова В.А. Новый носитель защитных веществ для создания элементов защиты в бумаге и изделиях // Новые разработки в области технологий защиты материалов и процессов: сб. труд. 4-й науч.-техн. конф. НИИ Гознака – Москва, 2014 – с. 3 − 7
112. Бухрякова В.А., Миловидов В.Н., Лунина Е.В. Акриламидный гидрогель как носитель защитных веществ для защиты подлинности ценных бумаг // Олигомеры – 2015: сб. тезисов докладов V межд. конф.-шк. по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград, 2015 – с. 164
113. Бухрякова В.А. «Гознак» создал свое «звездное небо» // Водяной знак. – 2014. – № 4 (108). – с. 16 − 20
114. Gill R. A., Hagemeyer R. W. Fillers for paper // Pulp and paper Manufacture – 1992 – Vol. 6 – p. 19 – 38
115. Леонтьев В.Н. Методы и средства совершенствования печатных свойств бумаг в системе «бумага – краска – оттиск»: учебное пособие СПбГТУРП – СПб – 2009 – 170 с.
116. Патент RU 2242550, дата публикации 20.12.2004 «Способ изготовления защищенной от подделки ценной бумаги и бумага, защищенная от подделки», патентообладатель АО «Гознак»

Приложение А

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ГОЗНАК

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
филиал акционерного общества «ГОЗНАК»

Ул. Мытная, 19, Москва, Россия, 115162
Тел.: +7 (495) 954 89 83; факс: +7 (495) 954 95 42
niigoznak@goznak.ru; nii.goznak.ru

27.10.2022 № .....

на № .....

АКТ
о практическом применении результатов
диссертационной работы Бухряковой В.А.

Настоящим Актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Бухряковой Валерии Андреевны на тему «Разработка и исследование композиционных материалов на основе неорганических люминофоров и полиакриламидных гидрогелей для обеспечения специальных функциональных свойств бумаги» обладают актуальностью и представляют практический интерес в рамках деятельности Научно-исследовательского института – филиала АО «Гознак».

Научно-исследовательским институтом – филиалом АО «Гознак» совместно с НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА в 2016, 2018 – 2021 годах были проведены научно-исследовательские и опытно-технологические работы по разработке и внедрению в производство новых защитных составов на основе неорганических люминофоров и полиакриламидного гидрогеля (работы по договорам № 071-16 от 25.03.2016, № 04/20-21-1 от 21.04.2020, по разовым заявкам в 2018, 2019, 2021 гг.).

Основанием для проведения работ являлись ежегодные Планы научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ (НИОКиОТР) АО «Гознак».

1

Данные НИР и ОТР проводились при непосредственном участии соискателя Бухряковой В. А., которая являлась ответственным исполнителем и руководителем работ.

В рамках НИР был разработан принципиально новый способ введения специальных наполнителей, в т.ч. неорганических люминофоров, в структуру бумаги, на данный способ оформлен патент RU 2536215 «Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная бумага и ценный документ». В процессе ОТР была разработана технология получения новых защитных составов: выбрана оптимальная рецептура полиакриламидного гидрогеля, определены диапазоны концентраций неорганических наполнителей в гидрогелевой матрице, подобрано оборудование для синтеза композиционного материала и режимы диспергирования для получения частиц с заданным распределением по размерам.

В период 2016 – 2021 гг. на основании предложенных Бухряковой В.А. принципов получения специального композиционного материала были разработаны временные технологические регламенты производства трех защитных составов с полиакриламидным гидрогелем в качестве носителя, отличающихся специальными неорганическими наполнителями и размером частиц композиционного материала. В соответствии с данными регламентами в условиях НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА» было изготовлены 5 экспериментальных партий защитных составов объемом по (10 – 30) кг и 2 опытно-промышленные партии объемом 200 кг и 160 кг.

Результаты работ использованы на производственных предприятиях АО «Гознак». На бумажных фабриках – филиалах АО «Гознак» проведены 14 выработок бумаги с композиционным материалом на основе неорганических люминофоров и полиакриламидного гидрогеля, из них 11 экспериментальных выработок на опытной бумагоделательной машине и 3 выработки на промышленных бумагоделательных машинах. Защитные составы были опробованы в дозировках от 3 кг/т бумаги до 250 кг/т бумаги. Получена специальная бумага с люминесцентным защитным эффектом

«звездное небо». Подобрана схема введения и дозировки защитных составов, обеспечивающие технологичность в процессе производства бумаги. Общий объем выработанной годной бумаги составил более 6 тонн.

Дальнейшее запечатывание полученной бумаги проводили на печатных фабриках – филиалах АО «Гознак», общий объем запечатанной бумаги составил около 800 кг.

По результатам испытаний составов в производственных условиях на бумажных и печатных фабриках отмечено, что частицы наполнителей-люминофоров эффективно удерживаются в структуре бумаги как полимерными сетками полиакриламида, так и целлюлозными волокнами, формируя уникальный защитный элемент в конечном изделии. Установлено, что внедрение новых защитных составов не приводит к ухудшению прочностных характеристик и печатно-технологических свойств бумаги.

Предприятия АО «Гознак», используя предлагаемый способ **введения в бумагу неорганических люминофоров в структуре гидрогелевого композиционного материала**, повышают степень защищенности и конкурентоспособности, а также расширяют ассортимент выпускаемой продукции посредством внедрения новых элементов защиты. Кроме того, результаты работ используются при разработке технической документации для профильной продукции АО «Гознак».

Директор Г.В. Корнилов

ГОЗНАК

Приложение Б.1

Внешний вид бумаги с элементами защиты на основе неорганических люминофоров и ПААГ

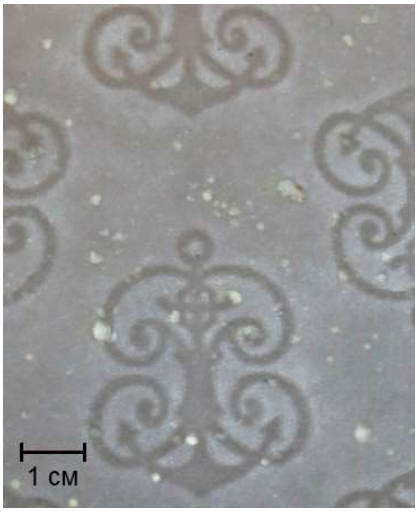
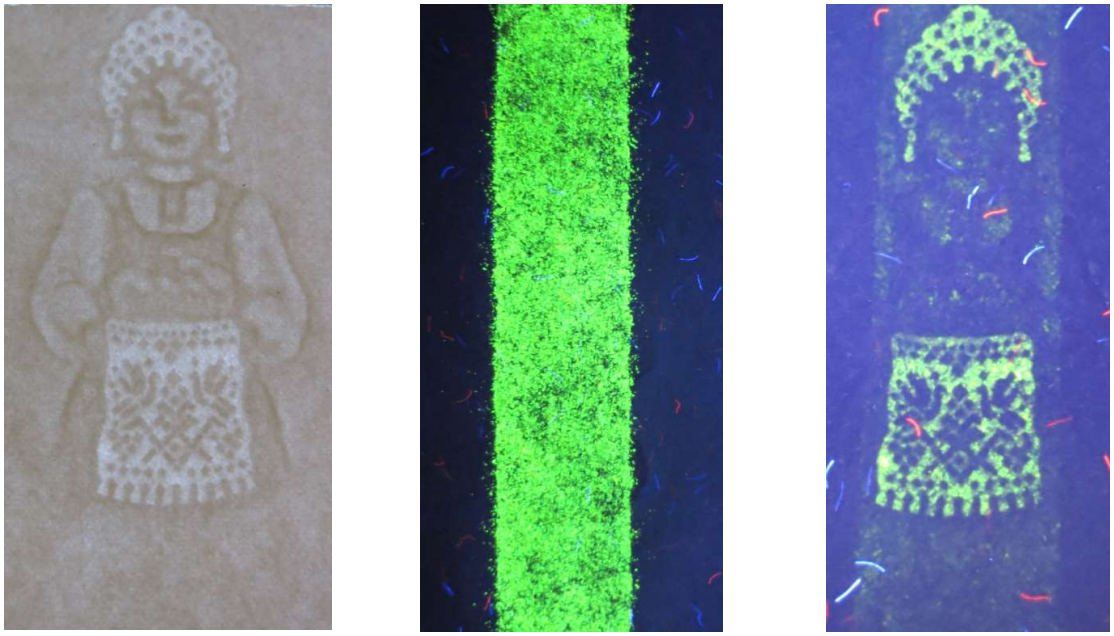


Рисунок 1 − Внешний вид бумаги с элементом защиты «Люминофор – ПААГ» на просвет

(в стандартной бумаге массой 85 – 90 г/м^2 частицы люминесцентного гидрогелевого материала размером более 700 мкм обнаруживаются визуально в бумаге на просвет, в отраженных лучах, как полупрозрачные «сквозные окна» неправильной формы. Частицы гидрогелевого материала размером > 1500 мкм нарушают структурную целостность бумаги, образуя полупрозрачные области неправильной формы размером до 3000 мкм).



а) б) в)

Рисунок 2 − Внешний вид бумаги с элементом защиты «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 2,8 % – ПААГ»:

а) зона полосы с комбинированным водяным знаком на просвет;

б) зона полосы со стороны наслойки ¼ по толщине бумаги в УФ свет;

в) зона полосы с водяным знаком со стороны наслойки ¾ по толщине.

(Визуальный эффект в зоне локального филигранного водяного знака, где толщина бумаги уменьшается приблизительно до 50 мкм)

Приложение Б.2

Испытания при введении защитных составов «Люминофор – ПААГ» в бумагу в производственных условиях бумажных фабрик

Пример 1. Испытания защитных составов «Люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy масс. 3,8 % – ПААГ» и «Люминофор $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn масс. 6,0 % – ПААГ» в ходе выработки бумаги на опытной БДМ СПБФГ

Таблица 1 – Показатели качества защитного состава «Люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy масс. 3,8 % – ПААГ»

Наименование показателя	Результаты испытаний
Внешний вид: - при дневном рассеянном свете - под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны максимума спектра излучения 365 нм - при минимальном уровне освещения (оценка послесвечения)	 Суспензия белого цвета Суспензия светлого сине-зеленого цвета Суспензия светлого сине-зеленого цвета
pH состава	5,9
Содержание несвязанной воды в составе, об %	58
Медианный диаметр частиц, мкм: d (0,1), d (0,5), d (0,9)	 194 502 967
Длина волны максимума излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ возбуждении в зоне 365 нм, нм	485
Остаток на сите № 1,25, шт.	3

Таблица 2 – Показатели качества защитного состава «Люминофор $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn масс. 6,0 % – ПААГ»

Наименование показателя	Результаты испытаний
Внешний вид: - при дневном рассеянном свете - под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны максимума спектра излучения 365 нм	 Суспензия белого цвета Суспензия красного цвета
pH состава	6,2
Содержание несвязанной воды в составе, об %	44
Медианный диаметр частиц, мкм: d (0,1), d (0,5), d (0,9)	 42 180 405
Длина волны максимума излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ возбуждении в зоне 365 нм, нм	660
Остаток на сите № 1,00, шт.	0

Таблица 3 – Экспериментальная бумага с защитными составами «Люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy 3,8 масс. % – ПААГ» и «Люминофор $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn 6,0 масс. % – ПААГ»

Вариант бумаги, номер	Дозировка, кг/тонну а.с.в.	
	«Люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy 3,8 % – ПААГ»	«Люминофор $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn 6,0 % – ПААГ»
1	45	–
2	–	30

Параметры производства:

Испытания защитных составов проводили на опытной круглосеточной БДМ с дозированием составов в машинные бассейны при концентрации бумажной массы (2,0 – 2,2) %.

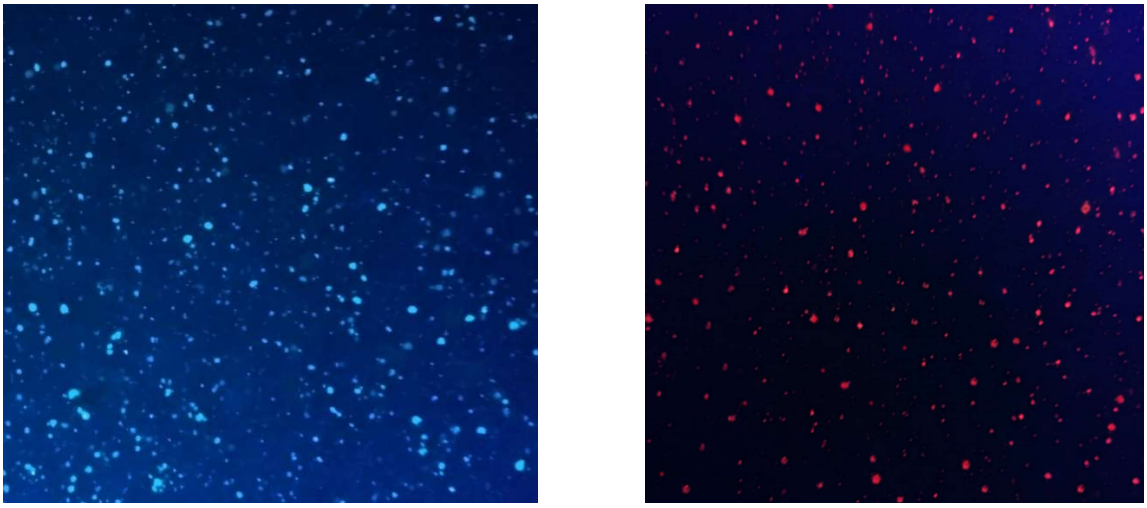
Композиция бумаги по волокну: хлопковые очесы − 100 %.

Проклейка и наполнение бумажной массы, кг/т а.с.в.:

- двуокись титана TiO_2 – 50,
- NaКМЦ – 20,
- катионный крахмал – 7,
- ЭПХ смола – 12.

Концентрация бумажной массы в ванне сеточного цилиндра 0,3 %.

Скорость работы опытной БДМ 11 м/мин.



а) б)

Рисунок 3 – Внешний вид экспериментальной бумаги
при контроле элементов защиты:
а) люминофора (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy в бумаге варианта 1;
б) люминофора $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2$:Mn в бумаге варианта 2

Пример 2. Испытания защитного состава «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,5 масс. % – ПААГ» в ходе выработки бумаги на опытной БДМ СПБФГ

Таблица 4 – Показатели качества защитного состава «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy масс. 3,5 % – ПААГ»

Наименование показателя	Результаты испытаний
Внешний вид: - при дневном рассеянном свете - под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны максимума спектра излучения 365 нм - при минимальном уровне освещения (оценка послесвечения)	 Суспензия светло-желтого цвета Суспензия желто-зеленого цвета Суспензия желто-зеленого цвета
pH состава	6,0
Содержание несвязанной воды в составе, об %	57
Медианный диаметр частиц, мкм: d (0,1), d (0,5), d (0,9)	 106 387 795
Длина волны максимума излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ возбуждении в зоне 365 нм, нм	530
Остаток на сите № 1,25, шт.	1

Таблица 5 – Экспериментальная бумага с защитным составом «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,5 % – ПААГ»

Вариант бумаги, номер	Дозировка, кг состава «Люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy 3,8 % – ПААГ»/тонну а.с.в.
1	3
2	25
3	50

Параметры производства:

Испытания защитного состава проводили на опытной круглосеточной БДМ СПБФГ с дозированием состава насосом из отдельных емкостей в желоб, выходящий непосредственно из машинного бассейна. Концентрации бумажной массы 0,3 %.

Композиция бумаги по волокну:

целлюлоза СФА беленая хвойная − 50 %,

целлюлоза СФА беленая лиственная − 50 %.

Проклейка и наполнение бумажной массы, кг/т а.с.в.:

- мел х.о. – 50,
- двуокись титана TiO2 – 40,
- NaКМЦ – 3,
- катионный крахмал – 7,
- ЭПХ смола – 10,
- АКД клей – 6.

Скорость работы опытной БДМ 10 м/мин.



Рисунок 4 – Внешний вид бумаги с элементом защиты «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy масс. 3,5 % – ПААГ» в УФ

Пример 3. Испытания защитных составов «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 2,8 масс.% – ПААГ», «Люминофор ZnS:Ag 4,5 масс. % – ПААГ» и «Люминофор Y_2O_3:Eu 4,5 масс.% – ПААГ» в ходе выработки бумаги на промышленной БДМ СПБФГ

Таблица 6 – Показатели качества смесового защитного состава «Салют» на основе составов серии «Люминофор – ПААГ» (1 : 1 : 1 составы с $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 2,8 масс.%, ZnS:Ag 4,5 масс. % и Y_2O_3:Eu 4,5 масс.%)

Наименование показателя	Результаты испытаний
Внешний вид: - при дневном рассеянном свете - под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны максимума спектра излучения 365 нм - при минимальном уровне освещения (оценка послесвечения)	 Суспензия белого цвета Суспензия частиц желто-зеленого, голубого, красно-оранжевого цветов Суспензия желто-зеленого цвета
pH состава	7,1
Содержание несвязанной воды в составе, об %	58
Медианный диаметр частиц, мкм: d (0,1), d (0,5), d (0,9)	 63 256 490
Длины волн максимумов излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ возбуждении в зоне 365 нм, нм	452, 525, 612
Остаток на сите № 1,00, шт.	2

Таблица 7 – Экспериментальная бумага с защитным составом «Салют»

Вариант бумаги, номер	Дозировка, кг состава «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 2,8 масс.% – ПААГ»/тонну а.с.в.	Дозировка, кг состава «Люминофор ZnS:Ag 4,5 масс. % – ПААГ»/тонну а.с.в.	Дозировка, кг состава «Y_2O_3:Eu 4,5 масс.%) – ПААГ»/тонну а.с.в.
1	8	8	8

Параметры производства:

Испытания защитного состава проводили на промышленной плоскосеточной БДМ СПБФГ выпуском из напорного ящика на сетку. Концентрации бумажной массы 0,3 %.

Композиция бумаги по волокну:

целлюлоза СФА беленая хвойная − 80 %,

целлюлоза СФА беленая лиственная − 20 %.

Проклейка и наполнение бумажной массы, кг/т а.с.в.:

- мел х.о. – 50,
- NaКМЦ – 10,
- катионный крахмал – 6,
- ЭПХ смола – 10,
- АКД клей – 7.

Скорость работы опытной БДМ 120 м/мин.

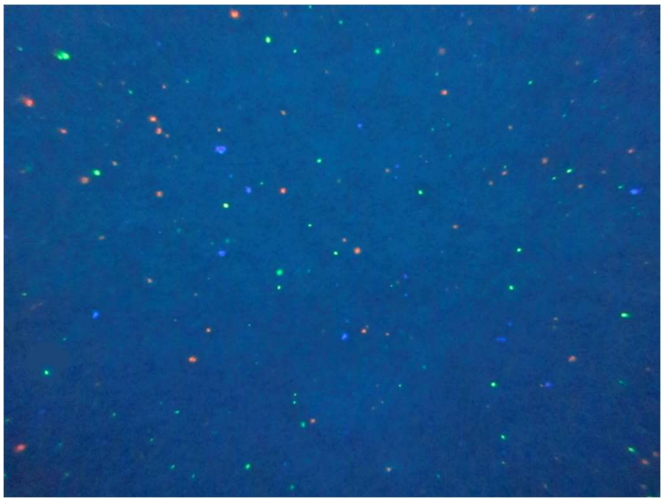


Рисунок 5 – Внешний вид бумаги с элементом защиты «Салют» в УФ

Пример 4. Испытания защитного состава «Люминофоры Y_2O_2S:Yb,Er 0,7 %, Y_2O_3:Eu масс. 4,0 % – ПААГ» при полосовом введении в бумагу на промышленной БДМ СПБФГ

Таблица 8 – Показатели качества комплексного защитного состава «Люминофоры Y_2O_2S:Yb,Er 0,7 %, Y_2O_3:Eu 4,0 масс. % – ПААГ»

Наименование показателя	Результаты испытаний
Внешний вид: - при дневном рассеянном свете - под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны максимума спектра излучения 365 нм - под воздействием лазерного источника ИК-излучения с длиной волны 980 нм	 Суспензия белого цвета Суспензия красно-оранжевого цвета Суспензия зеленого цвета
pH состава	6,2
Содержание несвязанной воды в составе, об %	47
Медианный диаметр частиц, мкм: d (0,1), d (0,5), d (0,9)	 51 194 460
Длина волны максимума излучения (λ_{max}) спектра люминесценции при УФ возбуждении в зоне 365 нм, нм	608
Остаток на сите № 1,00, шт.	0

Приложение Б.3

Результаты испытаний бумаги с элементом защиты на «Люминофор – ПААГ»

Таблица 9 − Показатели качества бумаги с различным содержанием защитного состава «Люминофор Y_2O_3:Eu 4,5 масс. % – ПААГ»

Наименование показателя	Дозировка состава, кг/т а.с. волокна		
	0	**23**	**150**
Масса 1 м², г	85,7	86,2	85,9
Толщина, мкм	98	98	99
Непрозрачность, %	91,3	91,5	91,3
Разрушающее усилие, кгс (по каждому направлению)	11,0/5,7	9,8/5,5	10,7/5,7
Линейная деформация в поперечном направлении (30 мин), %	+ 2,6	+ 2,4	+ 2,2
Сопротивление раздиранию, мН			
а (поперечное направление)	734	798	772
b (машинное направление)	780	822	845
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	11	14	13
Поверхностная впитываемость воды при одностороннем смачивании по каждой стороне, г/м²			
$Кобб_{30}$	16/14	17/15	19/19
$Кобб_{60}$	22/25	27/25	24/19
Массовая доля золы, %	5,4	5,5	5,8
Сопротивление излому, ч.д.п.			
а	4134	3767	3733
b	7527	5086	7229
Гладкость по Бекку, с	22 / 32	23 / 17	24 / 16
Распределение частиц гидрогелевого материала по размерам: d(0,1) = 106 мкм, d(0,5) = 387 мкм, d(0,9) = 795 мкм. Бумагу изготовили на опытной БДМ СПБФГ (пример 2).			

Таблица 10 − Показатели качества бумаги с различным содержанием защитного состава «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,5 масс. % – ПААГ».

Наименование показателя	Дозировка состава, кг/т а.с.в.			
	0	**3**	**25**	**50**
Масса бумаги, г/м^2	85,7	86,5	84,8	85,9
Толщина, мкм	98	100	99	99
Непрозрачность, %	91,3	91,5	91,3	91,7
Сопротивление раздиранию, мН (среднее по двум направлениям)	757	810	809	832
Сопротивление излому, ч.д.п. (машинное направление / поперечное направление)	7327 / 4134	6986 / 3967	7229 / 4033	7302 / 4105
Гладкость по Бекку, с	22/32	23/30	24/36	25/36
Поверхностная впитываемость воды при одностороннем смачивании (Кобб$_{60}$), г/м^2	22/25	24/25	24/22	24/25
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	11	13	13	15
Линейная деформация после намокания бумаги в воде в течение 30 мин. в поперечном направлении, %	+ 2,5	+ 2,4	+ 2,2	+ 2,2
Разрушающее усилие, кгс	11,0/5,7	9,9/5,6	10,7/5,7	10,9/5,7

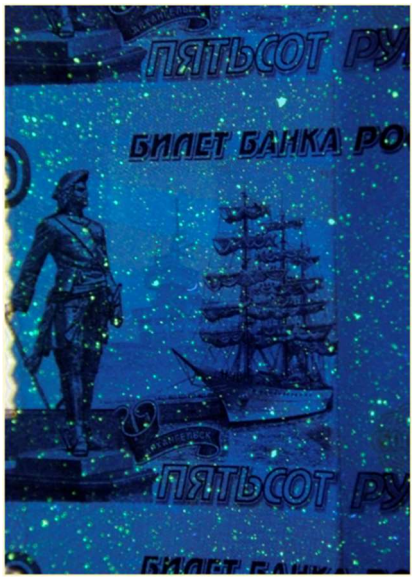
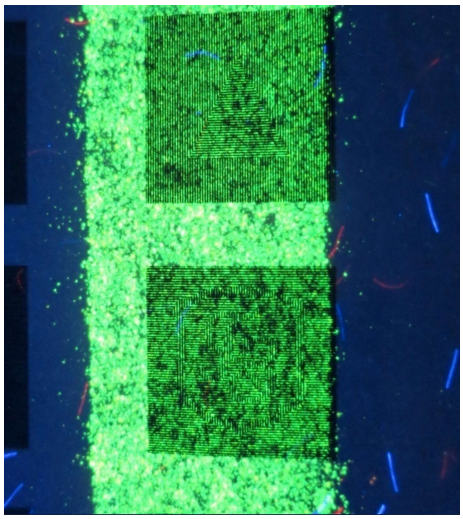


Рисунок 6 – Внешний вид запечатанной бумаги с элементом защиты «Люминофор (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy 3,8 масс.% – ПААГ» под воздействием УФ-излучения

(дозировка защитного состава «Люминофор (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy 3,8 масс. % – ПААГ» = 45 кг/т а.с.в., люминесцентного гидрогелевого материала – 13,5 кг/т а.с.в., люминофора (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy – 513 г/т а.с.в.



а)



б)

Рисунок 9 – Внешний вид запечатанной бумаги с полосовым элементом защиты «Люминофор $SrAl_2O_4$:Eu,Dy 2,8 масс. % – ПААГ»
под воздействием УФ-излучения:
а) дозировка состава эквивалентна 250 кг/т а.с.в.;
б) дозировка состава эквивалентна 28 кг/т а.с.в.

Приложение В

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭКСИТОН»
355035, г. Ставрополь, ул.1 Промышленная 13, тел. (8652)56-09-73

Акт

о возможности использования результатов диссертационной работы Бухряковой Валерии Андреевны «Разработка и исследование композиционных материалов на основе неорганических люминофоров и полиакриламидных гидрогелей для обеспечения специальных функциональных свойств бумаги».

г. Ставрополь «18» 04 2023г.

Разработанный композиционный материал на основе полиакриламидных гидрогелей и неорганических люминофоров, а также технология его изготовления представляет практический интерес для нашего предприятия и может быть применена в ООО НПФ «Экситон» в некоторых технологических процессах. Технология введения в гидрогелевую матрицу полиамида неорганических материалов (не только люминофоров) может быть использована и для изготовления паст с частицами различной твердости используемых шлифовки и полировки. Практическая значимость результатов диссертационной работы Бухряковой Валерии Андреевны «Разработка и исследование композиционных материалов на основе неорганических люминофоров и полиакриламидных гидрогелей для обеспечения специальных функциональных свойств бумаги» может быть значительно шире указанной в самой диссертации и не вызывает сомнения.

Генеральный директор
д.х.н., профессор **Б.М. Синельников**