На правах рукописи

Бухрякова Валерия Андреевна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В СУСПЕНЗИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань, 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА)

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент **Макаренков Дмитрий Анатольевич**

Официальные оппоненты:

Петрова Ольга Борисовна
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры «Химия и технология кристаллов»

Шабельская Нина Петровна
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», заведующий кафедрой «Экология и промышленная безопасность»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет»

Защита состоится «21» декабря 2026 года в 14 : 00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте университета по ссылке https://www.kstu.ru/event.jsp?id=184713&id_cat=141

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.04,
кандидат химических наук, доцент Ж.В. Межевич

Общая характеристика работы

Актуальность исследований

В мировой практике производства ценных бумаг, защищенных от подделки, широко используются различные способы люминесцентной защиты подлинности. Зачастую по ряду параметров (светостойкость, химическая стойкость, антистоксовая люминесценция, послесвечение, устойчивость к высоким температурам) предпочтение отдается неорганическим люминофорам по сравнению с органическими.

Одной из основных технологических задач, решаемых при попытке введения неорганических люминофоров в бумагу, является проблема их удержания в среде бумажной массы, представляющей собой водную суспензию целлюлозных волокон. Как правило, специальные пигменты на основе неорганических люминофоров обладают средним размером от 1 до 50 мкм при высоком удельном весе, абразивностью, отсутствием сродства к целлюлозным волокнам бумажной массы (нет химического взаимодействия с гидроксильными группами целлюлозы). 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 загрязнению окружающей среды.

Традиционно для введения неорганических люминофоров в структуру ценной бумаги используют специальные носители – конфетти, волокна, ленты, нити, капсулы и др. Таким образом, используют многокомпонентные материалы с полимерной (как правило) матрицей и неорганическими люминофорами.

Использование носителей позволяет существенно 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.

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 и задачи работы

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 люминофорSrS: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 10–30кги2опытно-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 актами о практическом применении результатов в производстве от НИИ – филиала АО «Гознак» и ООО НПФ «Экситон».

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.

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.

Основные положения, выносимые на защиту

- 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.

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.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены на IVи 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.; Iнаучно-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.

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.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, обозначены цели и задачи, перечислены полученные диссертантом результаты, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре, представляющем собой **первую главу**, рассмотрено применение неорганических люминофоров для защиты подлинности ценных бумаг, в том числе технологические ограничения по введению неорганических люминофоров в структуру бумаги как в дисперсном виде, так и с помощью различных носителей. В

соответствующих пунктах главы охарактеризованы различные типы неорганических люминофоров.

На основании анализа имеющихся литературных источников предложено использовать принципиально новый носитель – полиакриламидный гидрогель (ПААГ), содержащий неорганические люминофоры по аналогии с композиционными материалами, успешно используемыми в сельском хозяйстве (гидрогели с глинистыми материалами) или в медицине (гидрогели с наночастицами серебра).

Особое внимание уделено технологии измельчения блока гидрогелевого материала. В отличие от известных способов, предполагающих стадию сушки перед измельчением, в настоящей работе рассматривается возможность измельчения люминесцентного гидрогелевого материала в водной среде с получением суспензии частиц требуемого размера, что позволяет исключить энергозатратную стадию сушки и наиболее полно сохранить неорганические наполнители в структуре гидрогеля.

Во **второй главе** приведено описание инструментальных методов анализа (как для неорганических люминофоров, так и для неорганических люминофоров на гидрогелевом носителе, а также специальной бумаги с введенным элементом защиты), методик и условий проведения испытаний, перечень реактивов, материалов и основного оборудования, которые были использованы в процессе выполнения исследования.

Приведена технология получения защитного состава «Люминофор — ПААГ» в общем виде. Технология включает синтез монолитного блока люминесцентного гидрогелевого материала, его предварительное измельчение до фрагментов размером 0,5–1,0 см и дальнейшее диспергирование в водной среде до получения суспензии частиц с заданным распределением по размерам. Приведена рецептура защитных материалов на основе неорганических люминофоров и 9 масс. % полиакриламидного гидрогеля (с соблюдением соотношения полимера и сополимера акриламид : метилен-бис-акриламид 56,25 : 1, что обеспечивает оптимальную частоту сшивок полимерной сетки).

В **третьей главе** представлены критерии выбора неорганических люминофоров для введения в матрицу полиакриламидного гидрогеля и результаты их лабораторных испытаний. Установлено, что на процесс радикальной полимеризации акриламида существенное влияние оказывает pH реакционной среды, причем оптимальное значение составляет 4 – 6. Введение неорганических наполнителей не должно критически сдвигать pH среды. Кроме того, люминофор должен обладать гидролитической стойкостью, поскольку вода занимает до 90 % массы гидрогеля и контактирует с люминофором на всех стадиях – от полимеризации до хранения готового состава. Также важна термическая устойчивость, обусловленная экзотермичностью реакции полимеризации и высокой теплоемкостью гидрогеля. Размер частиц люминофора определяет равномерность его распределения в реакционной емкости до начала полимеризации и седиментационную устойчивость в водной среде. Дополнительными критериями являются плотность, отсутствие яркой собственной окраски, высокая степень чистоты, а также визуальный защитный эффект в конечном изделии.

По результатам испытаний 13 образцов неорганических люминофоров установлены конкретные количественные ограничения: pH водной суспензии с массовой долей 10 % не должен превышать 8; гидролитическая стойкость должна составлять не менее 82 % от исходного уровня люминесценции; размер частиц d(0,9) не должен превышать 25 мкм; термическая устойчивость должна обеспечивать сохранение свойств при температуре гидрогелевого блока не менее 80 °C в течение не менее 30 минут.

Установлено, что оптимальные значения критериев выбора обеспечивают время полимеризации гидрогелевого блока в диапазоне 6–19 минут при нормальных условиях, гидролитическую стойкость не менее 94 % и максимальный размер частиц d(0,9) не более 23,8 мкм. Для дальнейших исследований отобраны шесть неорганических 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 с поверхностной обработкой из легкоплавкого стекла; антистоксовый люминофор Y_2O_2S:Yb,Er.

В **четвертой главе** изложены результаты разработки гидрогелевых составов на основе отобранных неорганических люминофоров и полиакриламидного гидрогеля. Описан процесс введения люминофоров в матрицу полиакриламида методом insitu полимеризации. Неорганические люминофоры вводили в реакционную смесь до начала полимеризации, после чего в процессе радикальной сополимеризации формировалась трехмерная сетка полиакриламида, фиксирующая частицы люминофора.

В ходе проведенных экспериментов подобраны диапазоны концентраций люминофоров в гидрогелевом материале, при которых защитный эффект проявляется в достаточной мере и не происходит механического удаления частиц люминофора на этапах диспергирования и введения в бумажную массу (Таблица 1).

Распределение неорганического наполнителя на примере блока гидрогелевого материала с содержанием (Ca,Sr)Al_2O_4:Eu,Dy в количестве 4,5 %, приведена на Рисунке 1.

Таблица 1 – Диапазоны предпочтительных концентраций люминофоров в гидрогелевом материале

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

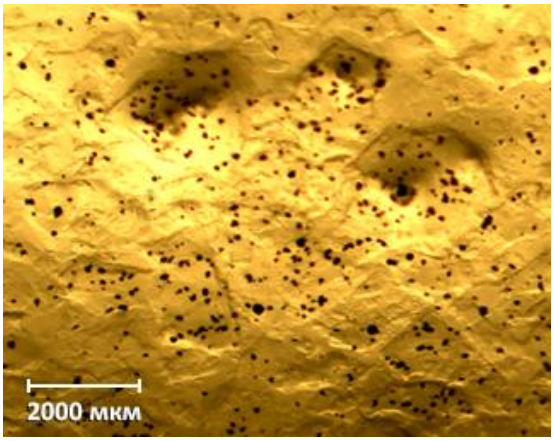
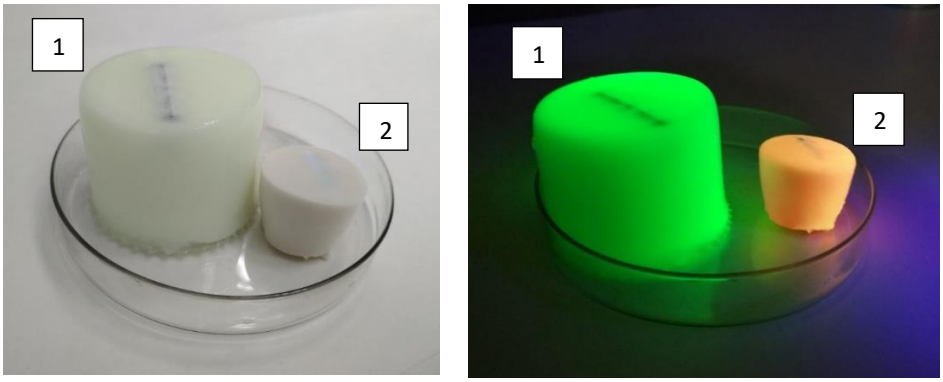


Рисунок 1 – Распределение наполнителя в частицах гидрогеля

На Рисунке 2 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_{max} = 365 нм. Отмечена равномерность оптических и люминесцентных свойств полученных материалов.



а) б)

Рисунок 2 – Внешний вид блоков гиджрогелевых материалов с неорганическими люминофорами: 1 – $SrAl_2O_4$:Eu,Dy; 2 – Y_2O_3:Eu: а) при дневном освещении; б) в УФЛ, λ_{max} = 365 нм

Подобраны режимные параметры диспергирования блоков гидрогелевых материалов с помощью оборудования для измельчения «Polytron PT-DD 36-60» с принципом действия «ротор – статор»: содержание полимера ПААГ в гидрогеле изменяли в пределах 9 – 15 %, содержание композиционного материала в дисперсионной среде (воде) опробовали в соотношениях 1:10 и 1:5, время диспергирования композиционного материала изменяли в диапазоне 1 – 16 мин, частоту вращения диспергирующего агрегата изменяли в диапазоне 4000 – 8000 об/мин. При этом неорганические люминофоры не подвергаются механическому измельчению, сохраняя исходную кристаллическую структуру и люминесцентные свойства. Изменение формы претерпевает исключительно полимерная матрица.

Определено, что оптимальное содержание ПААГ составляет 9 % масс. Увеличение содержания полимеров (акриламида и метилен-бис-акриламида)

нецелесообразно вследствие опасений получить в бумаге плотные включения, аналогичные эффекту от стандартных монолитных полимерных включений. Понижение содержания полимеров приводит к образованию мягких гидрогелей с низкой упругостью и низкой формоустойчивостью, непригодных для измельчения.

Для каждого полученного образца суспензии частиц люминесцентного гидрогелевого материала контролировали распределение частиц по размерам, выраженное через медианные диаметры частиц.

Готовым защитным составом является водная суспензия частиц люминесцентного гидрогелевого материала. Определено, что оптимальная концентрация частиц данного материала в защитном составе составляет 30 %, что обеспечивает технологичность как при изготовлении самого защитного состава, так и при его использовании в производстве бумаги.

Технология производства защитных составов серии «Люминофор – ПААГ» включает шесть основных стадий и схематично представлена на Рисунке 3.

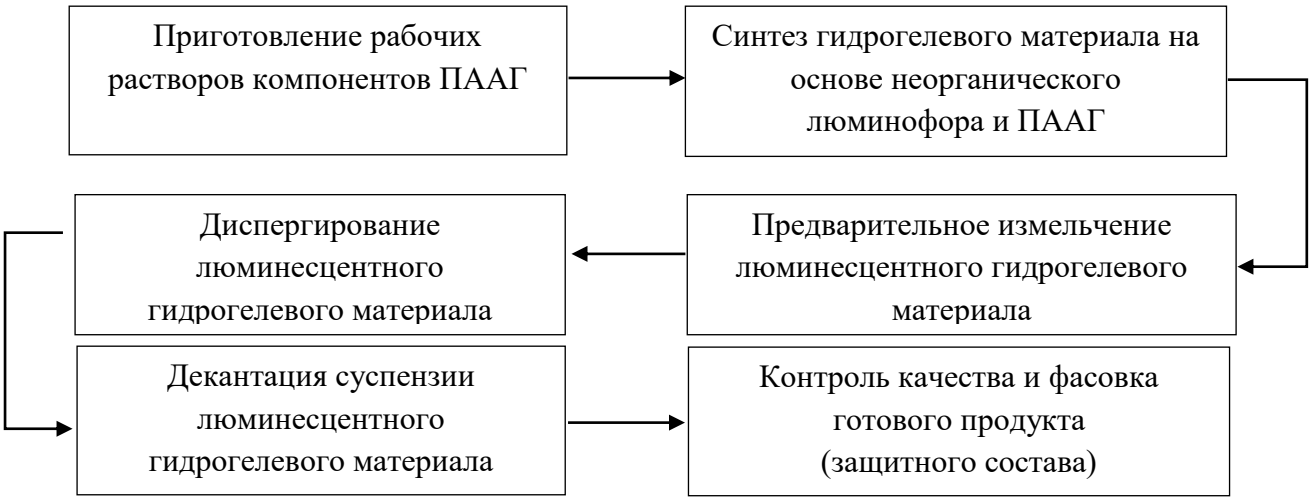


Рисунок 3 – Принципиальная схема стадий технологического процесса изготовления защитных составов «Люминофор – ПААГ»

Внешний вид частиц люминесцентного гидрогелевого материала после диспергирования, представлен на Рисунке 4.

Для полученных защитных составов поведены исследования степени набухания частиц, с целью оценки стабильности состава при хранении и использовании в производстве бумаги. Характер набухания аналогичен для различных исследованных люминофоров. Степень набухания материала в воде является уникальной характеристикой в зависимости от используемого люминофора-наполнителя (Рисунок 5).

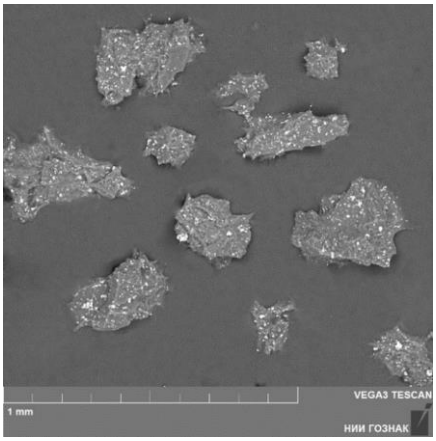


Рисунок 4 – Частицы люминесцентного гидрогелевого материала после диспергирования

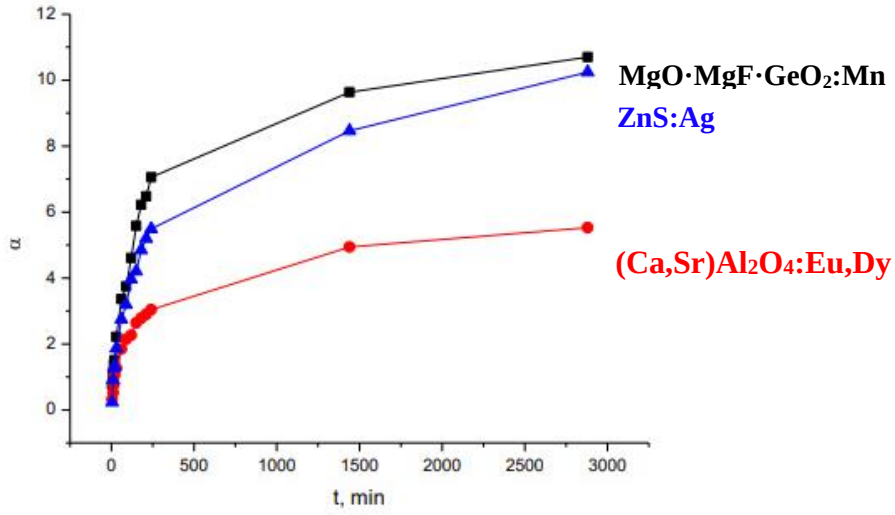


Рисунок5 – Временная зависимость степени набухания в дистиллированной воде гидрогелевых материалов, содержащих неорганические люминофоры в количестве 3 %

Повышение содержания неорганического люминофора снижает степень набухания гидрогелевого материала (Рисунок 6).

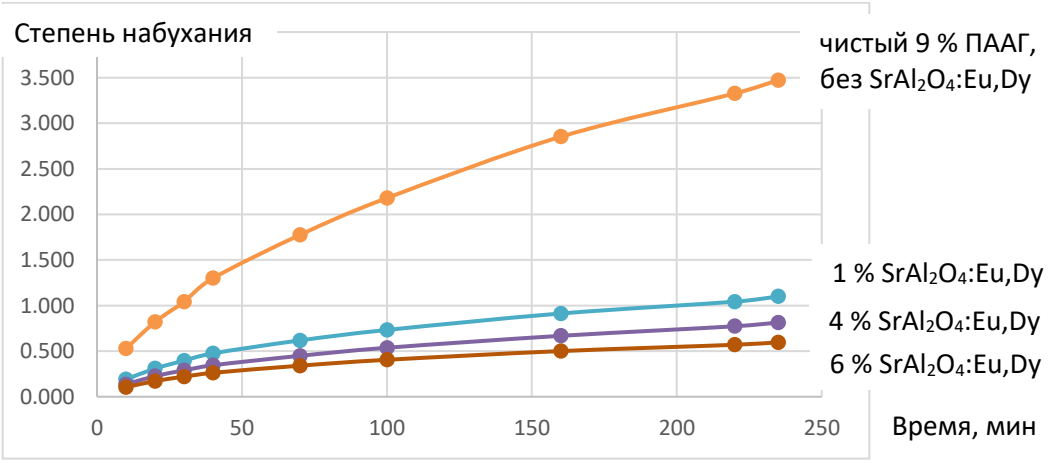


Рисунок 6 – Временная зависимость степени набухания гидрогелевых материалов, содержащих $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в различных количествах

Процесс синтеза успешно масштабирован от лабораторных проб массой 50–100 г до монолитных блоков массой 50 кг. Установлено, что при масштабировании наблюдается самопроизвольный нагрев блока за счет экзотермичности реакции: если для блока объемом 100 г нагрев не превышает 2 °С, то для блока 3000 г температура в центре повышается с 25 до 43 °С за 15 минут, а для блока 50 кг максимальная температура достигает 47 °С. Это обстоятельство учтено при отработке режимов синтеза.

Для защитных составов «Люминофор – ПААГ» определены показатели качества: люминесцентные свойства, содержание несвязанной воды (не входящей в структуру композиционного материала), остаток на сите, pH, дзета-потенциал. Установлено, что для всех исследованных составов, независимо от типа и концентрации люминофора, дзета-потенциал составляет −1,5 мВ. Отрицательное значение потенциала обеспечивает термодинамическую устойчивость суспензии, равномерное распределение частиц между целлюлозными волокнами, отсутствие флокуляции и всплывания наполнителя в бумажной массе.

В **пятой главе** представлены результаты разработки способов введения защитных составов «Люминофор — ПААГ» в целлюлозную матрицу. Проведены испытания составов «Люминофор – ПААГ» на устойчивость в суспензии целлюлозных волокон. Определено, что все защитные составы с исследуемыми неорганическими люминофорами устойчивы к разбавлению в различных концентрациях и к перемешиванию. Результаты испытаний свидетельствуют о преимуществах использования неорганических люминофоров и об эффективности технологии использования гидрогелевого носителя: люминесцентные свойства частиц сохраняются при длительном циркулировании в разбавленной бумажной массе, что критически важно для промышленного производства, где циркуляция в технологическом потоке может продолжаться до 24 часов.

Проведена сравнительная оценка введения люминофоров в целлюлозную матрицу в дисперсном виде и с использованием полиакриламидного гидрогеля в качестве носителя. Показано, что при дисперсном введении люминофор $(Ca,Sr)Al_2O_4$:Eu,Dy равномерно распределяется по объему бумаги, придавая полотну общий бирюзовый оттенок люминесценции. Введение того же люминофора в составе гидрогелевого материала обеспечивает формирование локализованных люминесцирующих включений размером до 1000 мкм, хаотически распределенных по всему объему бумаги и создающих визуальный эффект «звездного неба». Именно неоднородное характерное распределение защитных веществ формирует новый защитный признак, трудно имитируемый полиграфическими технологиями. Частицы защитного состава, расположенные на разном уровне по толщине бумаги и в разной степени перекрытые целлюлозными волокнами, создают уникальный объемный люминесцентный рисунок.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология элемента защиты в лабораторных образцах бумаги. Установлено, что частицы неорганического люминофора равномерно распределены в объеме гидрогелевой матрицы как на

поверхности, так и в глубине частиц. Неорганические люминофоры оказываются прочно закрепленными в структуре бумаги в границах полимерных сеток гидрогеля (Рисунок 7). При отсутствии собственной окраски частицы гидрогеля визуально не видны в готовой бумаге в отраженных лучах и на просвет, а также не ощущаются на ощупь.

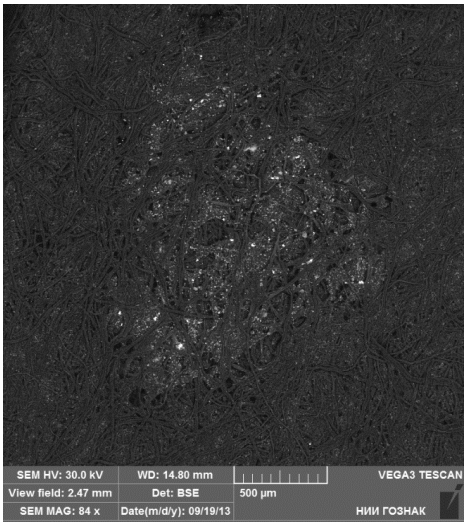


Рисунок 7 – Микрофотография бумаги с частицей гидрогелевого материала «Люминофор$SrAl_2O_4$:Eu,Dy 3,5 % – ПААГ»

Приведены результаты испытаний составов «Люминофор — ПААГ» при введении в целлюлозную матрицу в условиях промышленного производства бумаги. Рассмотрены требования к защитным наполнителям, применительно к общей технологической схеме производства. Подобраны дозировки защитных составов при введении в целлюлозную матрицу. Проведены выработки бумаги с защитными составами на бумагоделательных машинах. Установлено, что частицы защитного состава встраиваются в структуру влажного бумажного полотна в сеточной части бумагоделательной машины, при этом их мягкость и пластичность исключают повреждение оборудования даже при использовании абразивных неорганических люминофоров. В процессе прессования и сушки частицы гидрогеля деформируются, из них удаляется влага, и они остаются в бумаге в виде дискретных полимерных сеток, переплетенных с целлюлозными волокнами. В отличие от монолитных полимерных включений, такие частицы не нарушают структурную целостность бумаги и не ухудшают ее прочностные характеристики. Полученная специальная бумага соответствует требованиям к ценным бумагам по физико-механическим и печатно-технологическим свойствам.

В бумаге элемент защиты «Люминофор – ПААГ» имеет уникальный специфический вид – хаотическое распределение люминесцирующих частиц размером до ≈ 1000 мкм. Частицы располагаются по всему объему бумаги и формируют визуальный эффект т. н. «звездного неба» (Рисунок 8).

Комбинация различных составов и различных наполнителей в композиционном материале обеспечивает широкое разнообразие защитных признаков в ценных бумагах.

Для контроля люминесцентных свойств элемента защиты в бумаге возможно использование портативных источников УФ излучения и ИК-лазеров, что является доступным и надежным способом проверки подлинности бумаги на кассовом уровне.

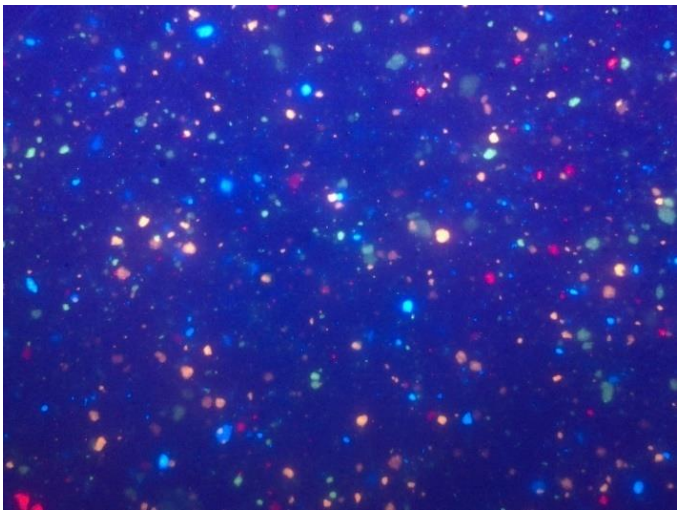


Рисунок 8 – Бумага с ассортиментом защитных составов «Люминофор – ПААГ»

В период с 2014 по 2021 гг. было проведено 14 выработок бумаги с защитными составами серии «Люминофор – ПААГ» на бумажных фабриках – филиалах АО «Гознак». Были опробованы 19 модификаций защитных составов, различающихся защитными наполнителями (неорганическими люминофорами) и распределением частиц по размерам. Защитные составы вводили в весь объем бумажной массы и локально (полосой), в дозировках от 3 кг/т бумаги до 250 кг/т бумаги. Общий объем выработанной годной бумаги составил более 6 тонн. В Приложении Б диссертационной работы приведены типовые примеры производственных испытаний.

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 ℃;
- 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.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в журналах:

1. Бухрякова В.А. «Гознак» создал свое «звездное небо» / В.А. Бухрякова // Водяной знак. – 2014. − № 4 (108). − С. 16 − 20.

2. Фёдорова Е.М. Композиционные материалы на основе акриламидного гидрогеля для защиты подлинности ценных бумаг / Е.М. Фёдорова, В.Н. Миловидов, В.А. Бухрякова и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. Наука и технологии. – 2016. – № 3. – С. 31 − 38.

3. Макаренков Д.А. Исследование процесса получения суспензии частиц композиционного гидрогелевого материала / Д.А. Макаренков, Е.М. Фёдорова, В.А. Бухрякова и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2020. – № 4 (91). – С. 123 – 137.DOI: 10.18698/1812-3368-2020-4-123-137

4. Макаренков Д.А. Особенности технологии получения полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных наполнителей / Д.А. Макаренков, В.И. Назаров, В.А. Бухрякова и др. // Промышленные процессы и технологии. – 2023. – Т. 3. № 2 (9). – С. 18 – 32.DOI:10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-18-32

5. Макаренков Д.А. Особенности синтеза композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и органических и неорганических люминофоров / Д.А. Макаренков, В.А. Бухрякова, Е.М. Фёдорова и др. //Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2023. – № 4 (76). – С. 84 – 88.DOI:10.6060/snt/20237604.00011

6. Макаренков Д.А. Разработка технологии диспергирования при получении гидрогелей, суспензий и пигментных паст, обеспечивающей функциональные свойства материала / Д.А. Макаренков, В.И. Назаров, В.А. Бухрякова и др. // Вестник технологического университета. – 2024. – Т.27. №10. С. 36 – 43.DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_10_36

7. Макаренков Д.А. Особенность технологии получения композиционного материала при производстве бумажной массы специального назначения / Д.А. Макаренков, В.А. Бухрякова, Е.М. Фёдорова// Химическая промышленность сегодня. – 2025. – №1. С. 51 – 57.

8. Макаренков Д.А. Критерии выбора неорганических люминофоров при отработке технологии получения функционального гидрогеля/Д.А. Макаренков, В.А. Бухрякова, В.И.

Назаров, К.С. Евдокимова // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, № 4 – с. 57 – 63.DOI: 10.55421/3034-4689_2026_29_4_57

Патенты РФ на изобретения:

1. Патент RU2536215, МПК D 21 H 21/40, B 41 M 5/124, B 42 D 25/30. Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная бумага и ценный документ/ Курятников А.Б., Павлов И.В., Корнилов Г.В., Федорова Е.М., Миловидов В.Н., Лунина Е.В., Лукоянова О.В., Бухрякова В.А., Суходоев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Гознак». – № 2013115065/12; заявл. 04.04.2013 – Опубл.10.10.2014. – Бюл. № 35.

Публикации в сборниках трудов научных конференций:

1. Бухрякова В.А. Новый носитель защитных веществ для создания элементов защиты в бумаге и изделиях / В.А. Бухрякова // Новые разработки в области технологий защиты материалов и процессов: сб. труд. 4-й науч.-техн. конф. НИИ Гознака, Москва. – 2014. − С. 3 − 7.
2. Бухрякова В.А. Акриламидный гидрогель как носитель защитных веществ для защиты подлинности ценных бумаг / В.А. Бухрякова, В.Н. Миловидов, Е.В. Лунина // Олигомеры – 2015: сб. тезисов докладов V межд. конф.-шк. по химии и физикохимии олигомеров, г. Волгоград. – 2015. − С. 164.
3. Бухрякова В.А. Применение люминесценции для защиты подлинности ценных бумаг / В.А. Бухрякова // Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве: сб. тезисов науч.-практ. семинара, Москва. – 2018. – С. 21 − 22.
4. Макаренков Д.А. Разработка технологии получения суспензии частиц гидрогеля с неорганическим наполнителем/ Д.А. Макаренков, В.И. Назаров, В.А. Бухрякова и др. // Вторые международные Косыгинские чтения: Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование: Сб. науч. трудов Межд. науч.-техн. симпозиума, Москва. – 2019. – С. 117 – 119.
5. Бухрякова В.А. Разработка технологии получения суспензии частиц гидрогеля с неорганическим наполнителем / В.А. Бухрякова, С.Ю. Салыкин // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: сб. тезисов Межд. науч.-техн. конф. мол. уч., Респ. Беларусь, г. Могилев. – 2019. –С. 74.
6. Бухрякова В.А. Повышение устойчивости органических люминофоров в составах на основе гидрогелей / Е.М. Федорова, В.А. Бухрякова // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. мат.-в 2-й науч.-техн. конф., Москва. – 2020. – С. 118.
7. Бухрякова В.А. Особенности разработки композиционных материалов на основе полиакриламидных гидрогелей и люминофоров / Е.М. Фёдорова, В.А. Бухрякова, К.С. Архипов, Д.А. Макаренков и др. // Приоритетные развития науки и технологий: доклады XXIX межд. науч.-практ. конф., г. Тула. – 2021. – С. 200 – 201.
8. Макаренков Д.А. Разработка технологии производства полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных материалов/ Д.А. Макаренков, В.А. Бухрякова // LUMOS-2024: сб. тезисов первой Всерос. конф. по люминесценции с межд. уч., Москва. – 2024. – С. 267.